

MR の基礎から固体 NMR 手法の意義まで

竹腰 清乃理

京都大学 大学院理学研究科 化学

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

NMR は核の磁気モーメントを使った分光法であり、さまざまな核の測定が可能である。残念なことに、大抵の NMR 装置は単離した有機分子の ^1H ・ ^{13}C ・ ^{15}N の溶液 NMR を測定し、構造解析や同定を行っているだけで、そのポテンシャルを活かしているとは思えない。本講演では、まず基礎として NMR を支配する相互作用や、それらが分子運動・試料の回転・ラジオ波パルスなどでどのように変調・復調されるかの講義を行う。その後、本題である、固体 NMR 手法、特に、相互作用の on/off を用いた局所構造解析法について概説する。

固体 NMR 法の意義として、まず長距離秩序を持たない粉末試料で分子の立体構造が決定できるということがある。これは長年の構造化学における懸案であり、固体 NMR 法では粉末試料において核スピン間の双極子相互作用の大きさや相対配向、核スピンエネルギーの移動（スピン拡散）や分子の拡散を測定することにより核間距離や二面角を決定する具体的な方法論が提示されてきており、高分子の構造解析やタンパク質などへの応用研究も行われている。本講演では、さまざまな例を示して、固体 NMR でカバーする局所構造の幅広い距離スケール、つまり、直接結合の結合距離（ $\sim 0.15 \text{ nm}$ ） \sim 数 μm のドメインサイズの決定法を紹介する。

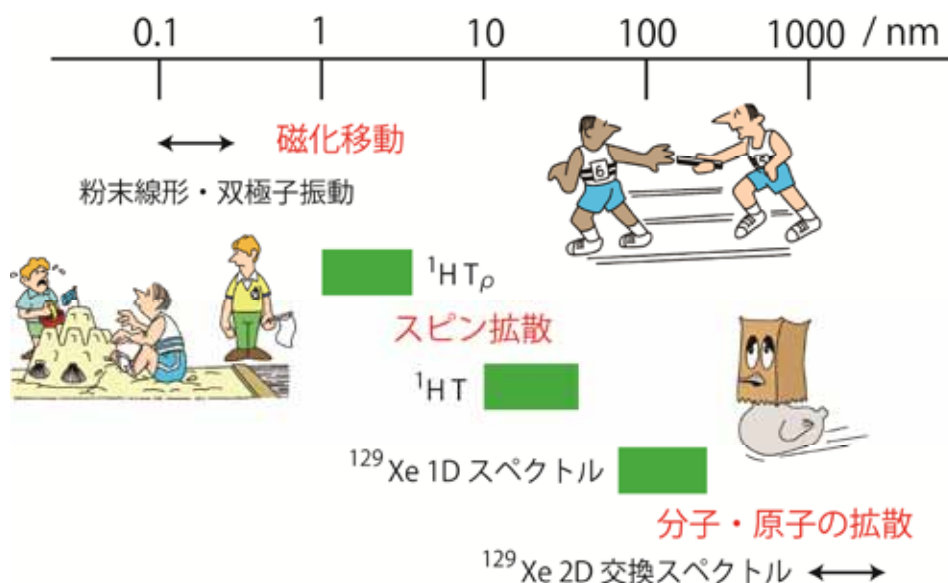


図1 講演で例を示す予定の固体 NMR の観測（黒字）と対応する距離レンジ（矢印）や閾値（緑）．赤字は対応している物理現象．

固体 NMR によるイオン伝導ダイナミクスの研究

村上 美和

京都大学 産官学連携本部

NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発」プロジェクト

E-mail : m-murakami@saci.kyoto-u.ac.jp



分子やイオンの運動による核スピン相互作用の揺らぎは NMR スペクトルの線形変化や緩和時間として観測されるため、これらを通して着目した原子のダイナミクスを評価することができる。適切な手法を選択することにより、図 1 に示す様に広いタイムスケールに対応できることから、NMR によるダイナミクス研究は高分子材料をはじめとして様々な材料分野にも応用されている。例えば、全固体電池用の固体電解質として期待されるイオン伝導体の伝導機構を解明することは、高性能な電池を開発する上で重要な要素であり、リチウムイオンやフッ化物イオンといった伝導を担うイオンを直接観測できることは NMR のメリットである。一方で伝導しているイオンの運動は複雑であり、提唱されている理論による解釈が難しいことが多い。

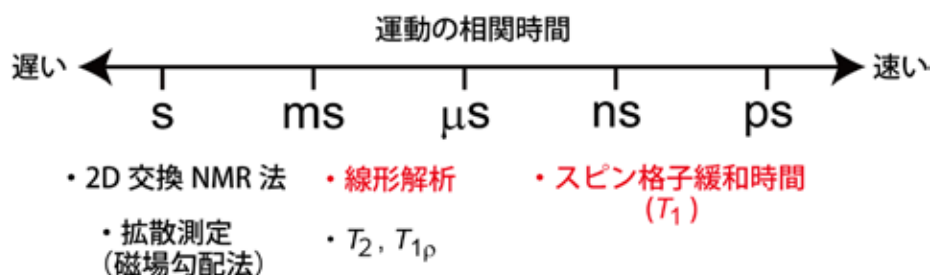


図 1 NMR 測定量と運動のタイムスケール

本講演では主に赤字の部分を紹介する

我々は、リチウムイオン伝導体である $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ [1] やフッ化物イオン伝導体である PbSnF_4 [2] を対象に、伝導しているイオンに加えて、リン、鉛、スズなどの伝導経路を形成している骨格の元素にも着目してダイナミクス評価を行ったところ、イオン伝導度を反映した結果を得ることができた。NMR の元素選択性の高さを利用した構造とダイナミクスの研究例として、講演ではこれらの内容について詳細に紹介する。

References

[1] M. Murakami, et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24248-24254 (2015).

[2] M. Murakami, et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2627-2634 (2017).

謝辞：この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2) の結果得られたものです。

溶液 NMR 法によるタンパク質の構造・機能の解明

朽尾 豪人

京都大学 理学研究科 生物科学専攻 生物物理学教室

E-mail : tochio@mb.biophys.kyoto-u.ac.jp



NMR は、化学分野において分子構造の決定に広く用いられているが、タンパク質や核酸 (DNA, RNA) 等の生体高分子の構造解析でも重要な地位を占めている。NMR の特長は、溶液や固体 (結晶, 非晶質, アミロイド線維), 生体, 細胞など, 多様な試料状態に対応できる点にある。構造生物学分野における NMR の利点は、生体高分子の立体構造を、「生理的条件に近い溶液中」で、「原子レベル」の分解能で決定・解析できることである。これによって、例えば、複数の構造状態の平衡にあるタンパク質について、各構造状態の存在割合や、状態間の交換速度を見積もることができ、当該分子の生化学的性質の詳細な特徴付けが可能になる。また、溶液条件を簡便に変更できるため、リガンドの結合・解離やタンパク質のフォールディングが、平衡論的、或いは速度論的に解析できる。加えて、核スピン緩和時間から得られる分子の内部揺動に関する情報は、可塑的領域の同定を可能にし、当該タンパク質の生化学的機能についての洞察が得られる。

近年、以上のような「生理的条件に近い溶液での測定」をさらに一歩進めて、「生きた細胞内」のタンパク質の解析 (in-cell NMR) も行われるようになってきた。一般に、細胞の内部は多様な生体分子が高密度に詰め込まれた、不均一混合系である。In-cell NMR の狙いは、この細胞内特有の環境が、タンパク質の構造や安定性、揺動、生化学的機能にどのような影響を及ぼすのかを解明すること、及び、細胞の状態変化に伴う内部タンパク質の構造変化の解明である。

筆者らは、ヒト由来の培養細胞中で特定のタンパク質の NMR スペクトルを測定する手法を開発し、細胞内環境においてタンパク質の解析を行っている。一般に、タンパク質の NMR では、炭素は ^{13}C に、窒素は ^{15}N に置換した試料を作成し、これらの核の化学シフトを利用した多次元 NMR 法を行う。細胞を構成する炭素や窒素の殆どは、各々、 ^{12}C (98.9%)と ^{14}N (99.6 %)であるため、 ^{13}C , ^{15}N で作成した同位体試料を細胞内に導入し (電気穿孔法や細胞膜透過ペプチドを用いる), その細胞の多次元 NMR 測定を行えば、細胞のような混合物中からでも、解析対象タンパク質の NMR スペクトルのみを得ることができ、細胞内での状態を解析することが可能になる。本講演では、まず、溶液 NMR を使ったタンパク質解析の概要を紹介し、その後、筆者らの進めている研究を紹介し、関連諸分野の知見と合わせて今後の展望を議論したい。

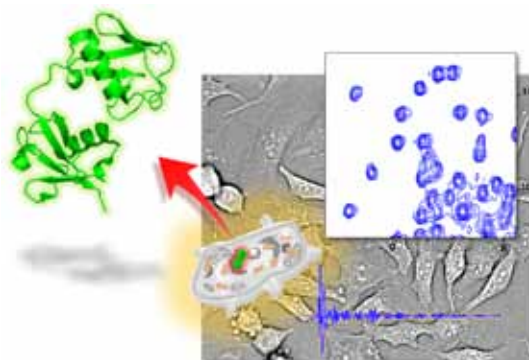


図 1 In-cell NMR 概念図

P1 京都大学・ELCAS 超流動ヘリウム4中の第二音波の観測

小谷竜也^a, 村山裕子^b, 松原明^c

^a兵庫県立小野高等学校, ^b須磨学園高等学校,

^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

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



ELCAS とは高校生を対象に京都大学で実施されている, グローバルサイエンスキャンパス「科学体系と創造性がクロスする知的卓越人材育成プログラム」であり, 国立研究開発法人科学技術振興機構との協定に基づいて実施されている. 基盤コースと専修コースという2段階構成になっており, 2017年度専修コースの一環として低温物理学を開講し, 超流動⁴Heに関する測定を行った. 具体的には第2音波の検出に挑戦し, その音速と減衰係数の温度依存性の測定を行った. 第2音波は超流動成分と常流動成分が逆位相で振動する結果, エントロピーと同時に温度の振動が伝播する波である. そのため, 励起にはニクロム線ヒーターを用い, 検出にはLake Shore社製の薄膜抵抗温度計CernoxTMのbare chipモデルCX-1030-BRを用いた. 測定は共鳴法を用い, ロックインアンプで周波数掃引して共鳴信号を取得した. 測定は超流動⁴He中に共鳴セルを浸し, 全体を減圧することで冷却し, λ 点から1.3 Kの温度範囲で測定を行った. その結果, 基本周波数から4倍高調波までの信号を得ることができた. 最小二乗法によるフィッティングにより共鳴周波数と線幅を求め, そこから音速とQ値, さらに減衰係数を求めた. これまでの研究との比較から, 比較的高温域では正しい音速が得られたが, 低温域においてはセル内部の温度が外部より高くなる傾向がみられた. また減衰係数の温度依存性から第2音波の減衰には熱伝導の寄与が大きいことが確かめた.

P2 High-Q 機械振動子センサー複数個の同時駆動・検出法開発

田口 凌^a, Xu Zeju^b, 佐々木 豊^b

^a京都大学 理学部

^b京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : taguchi.ryo.57c@st.kyoto-u.ac.jp



超流動 He 中で機械振動子を振動させるとき, 振動子表面に存在する励起状態を通してわずかな力が振動子にはたらく. Q値の高い(10^6 程度以上)機械振動子を用いることで, 振動の周波数やQ値のわずかな変化を検出でき, 超流動 He の中に生成する励起状態の情報を取得することができる. 近年では複数個の振動子を空間に配置して, 空間分解能をもつセンサーに発展させる可能性が検討されている. しかし, 共鳴周波数の異なる振動子多数を駆動・検出するために, 周波数掃引により共鳴曲線を得るCW法を用いると, 測定時間が素子数だけ増大するという問題点がある. そこで, 我々は, バースト波を振動子に与え, 励起された後の減衰振動の波形をFourier変換することで周波数スペクトルを得るパルス法を提案した. その妥当性の検証を目的とし, High-Q機械振動子としては容易に入手できる音叉型水晶振動子(Quartz Tuning Fork, QTF)の特性を以上2種類の方法により室温で測定, 比較した. さらに, 共鳴周波数の差が800Hz程度ある2つのQTFを接続し, パルス法により, 2つのQTFを同時に励振することで, それぞれの共鳴周波数を短時間で同時に高精度に測定することに成功した.

P3 Developing Cryogenic Amplifier for NMR/MRI in Superfluid ^3He Confined in Narrow Space

Grytsenko Ivan^a, Fukube Syota (福部翔太)^b, Sasaki Yutaka (佐々木豊)^{a,b}

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

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

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



Superfluid ^3He confined in well-defined mesoscopic structure provides unique opportunity to study spatial variation of macroscopic wave function near the boundary due to its long coherence length, which is as long as 100 nm. To study this property by NMR/MRI, it is necessary to have extremely high sensitivity in obtaining NMR signal from small quantity of the sample. Our current setup, using ultra low noise preamplifier works at room temperature, enabled us to obtain 2D-projection MRI image from single sheet of superfluid ^3He , whose thickness is 100 μm , within a couple of hours of measurement. To further investigate much thinner sheet of superfluid ^3He , it's necessary to improve the sensitivity. Motivated by this idea, we are developing cryogenic ultra low noise preamplifier, which is specialized for our ultra low temperature MRI measurement. The important characteristics of the preamplifier are noise level and dead time. The noise level of ultra low noise cryogenic preamplifier at 4K is 0.35 nV/Hz^{1/2}. The problem with increased dead time was solved by choosing the preferable electric scheme for cryogenic amplifier. Represented scheme reduce dead time to around 10 μs , which is shorter than required for our purpose. Preliminary NMR measurements on liquid ^3He using custom made cryogenic amplifier are presented. The progress of our research and future work would be reported.

P4 The Resistance Coefficient of Tuning Fork Moving in Liquid ^4He

Grytsenko Ivan^a, Taguchi Ryo (田口凌)^b, Sheshin Grigorii^c, Sasaki Yutaka (佐々木豊)^{a,b}

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

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

^c Department of Physics of Quantum Fluids and Crystals, B.Verkin ILTPE of NASU, Ukraine

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



The quartz tuning fork is a widespread experimental tool for investigating properties of liquids. Such device is possible to use for experimental study of motion of liquid helium. For comparing the movement of objects with different shape in liquid media it's convenient to represent measuring results as a function of two dimensionless values: resistance coefficient C_D (which is also called drag coefficient) and Reynolds number Re .

The analysis of flow in liquid helium using tuning fork method in terms of resistance coefficient versus Reynolds number was made. It's shown that such representation make it possible to infer the universality of motion of the normal component in the laminar flow regime in wide temperature interval. After reaching the critical value of the Reynolds number, the flow type changes from laminar to transition regime. Such change is observed more clearly as temperature goes lower. In case of further enhancing of Reynolds number, the increasing in the coefficient of resistance indicate the development of turbulence which associated with the superfluid component, so called quantum turbulence.

P5 学生実験用NMR装置の開発

近藤 康^a, 日比野 良彦^b, 菅原 賢悟^a,
室 洋一^c, 田中 宏和^c, 佐藤 利行^c

^a近畿大学 理工学部, ^b近畿大学 総合理工学研究科, ^cサムウエイ

E-mail : ykondo@kindai.ac.jp



NMR は、医療分野の MRI の基礎技術として、また創薬における分子構造解析のための技術として重要である。しかしながら、多くの医師や化学者にとって、MRI や NMR 装置は画像やスペクトルを「はき出す」ブラックボックスに過ぎない。NMR の原理を理解して MRI 画像やスペクトルを分析できる医師や化学者はほとんどいないのではないだろうか？

そこで、我々は NMR を理解した上で使いこなすことができる人材を育てるために、

** 学生一人に一台の実験装置を割り当てて **
学生実験を行うことができる安価で簡単な操作の NMR 装置の開発を進めている。近畿大学で磁場発生部およびピックアップコイル周辺のプロトタイプを作成し[1], サムウエイ社が製品化した。サムウエイ社の NMR 装置では USB を介して装置を制御する PC とオシロスコープがあれば NMR 装置として完結する。



[1] *A simple and low-cost permanent magnet system for NMR*,

K. Chonlathep, T. Sakamoto, K. Sugahara, and Y. Kondo, *J. Mag. Res.* **275** (2017) 114-119.

P6 ノイズ下の磁気センサーの NMR シミュレーション

近藤 康

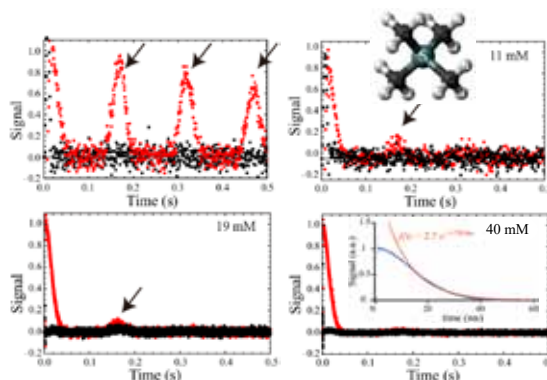
近畿大学 理工学部, E-mail : ykondo@kindai.ac.jp



近年量子コンピュータが注目されているが、その実現には大きな問題がある。それは量子系の緩和、特に位相緩和である。そこで我々は、様々な位相緩和を抑制する技術を検証するための NMR モデルを提案し、量子ゼノン効果などの抑制技術の検証を行ってきた[1, 2].

これらのモデルでは、情報を保持する量子系に対して位相緩和を起こさせる原因となる「環境」を人工的に制御して実験を行うことができ、数学的にそのモデルを表すこともできる。図は、環境を制御して非マルコフ的な緩和からマルコフ的な緩和に変化させた例である。

我々は、この環境を制御するというアイデアを CREST 研究「超伝導量子ビットを用いた極限量子センシング (2017 年採択, NTT 物性科学基礎研, 齋藤志郎代表)」の一環としても進めている。ここでは、エンタングルによって感度向上を目指した量子センサーがノイズ下でどのように振る舞うかを NMR モデルによって研究する。



[1] A. Iwakura, Y. Matsuzaki, and Y. Kondo, *Phys. Rev. A* **96**, 032303 (2017).

[2] Y. Kondo, Y. Matsuzaki, K. Matsushima, and J. G. Filgueiras, *New J. Phys.* **18**, 013033 (2016).

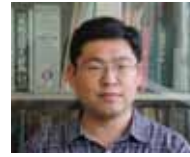
P7 高磁場での分数量子ホール状態における電流誘起混合量子ホール状態

福田昭^a, 寺澤大樹^a, 佐々木豊^b, 橋本義昭^c, 勝本信吾^c

^a兵庫医科大学医学部物理学教室, ^b京都大学大学院理学研究科,

^c東京大学物性研究所

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



核磁気共鳴法における検出感度を飛躍的に向上させるために、動的核スピン偏極 (Dynamic Nuclear Polarization, DNP) が注目されているが、ENDOR などの二重共鳴を利用したものなどが主流であり、電流誘起 DNP はあまり利用されていない。ランダウ準位占有率 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態においては、電子スピンの非偏極状態と偏極状態とが縮退しており、大電流を流すことにより超微細相互作用を通じた電子スピン反転に伴う電流誘起型 DNP を生じさせることができる。これまでの我々の研究では、DNP 後の磁気抵抗が、通常の量子ホール状態とは逆の絶縁体的な温度依存性を持つこと[1]や、直流 DNP における低抵抗減少ダイナミクスなど、DNP に関する物理の新奇な現象を解明してきた。また、DNP を利用した例として、2 層系 $\nu=2$ 量子ホール状態における傾角反強磁性相[2]や、2 層系 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態の SU(4)スカーミオンの解明[3]などが挙げられるが、 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態のスピントランス点を含む磁場でないと応用できないなど厳しい制限がある。

本研究では、DNP での量子ホール状態におけるエッジ状態の役割の解明を試みている。試料は高移動度 GaAs/AlGaAs ヘテロ構造を用い、東大物性研においてホール・バー構造とコルビノ構造とを同時に測定可能なデバイスの作成を行った。今回、 $\nu=2/3$ 分数量子ホール状態におけるスピントランス点を引き起こすと予想される磁場とは大きく異なる高磁場 (10 T) において、 $\nu=2/3$ と $\nu=3/5$ 量子ホール状態の中間領域において、電流誘起量子ホールプラトーを観測した。この状態が、電子スピン状態の異なる 2 つのストライプ相から成るとした場合、DNP を実現できる可能性がある。本交流会では、ホールバーにおける磁気抵抗やコルビノ電極での測定と合わせて報告する。

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

[2] N. Kumada *et al.*, Science **313**, 329 (2006).

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

P8 ドープした Bi₂Se₃ におけるネマティック超伝導

米澤進吾

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



Cu_xBi₂Se₃ はトポロジカル絶縁体の典型物質として知られる Bi₂Se₃ に Cu をインターカレートして合成される超伝導体 (臨界温度: 約 3 K) であり、トポロジカル超伝導体の有力候補として積極的に研究されてきた。

我々は Cu_xBi₂Se₃ の磁場中での比熱測定を行い、比熱の面内磁場方向依存性が、超伝導状態においてのみ、結晶の持つ 3 重回転対称性を破った 2 回対称な振動を示すことを明らかにした。この結果は、超伝導ギャップの振幅が結晶の回転対称性を自発的に破るという「ギャップ・ネマティック超伝導」状態 (図 1) が実現していることを示している[1]。超伝導のスピンの部分が回転対称性を破っている「スピン・ネマティック超伝導」と呼ぶべき状態が実現していることを示した核磁気共鳴実験[2]や我々の比熱測定実験の報告を皮切りとして、ドープした Bi₂Se₃ 系 (Cu_xBi₂Se₃, Nb_xBi₂Se₃, Sr_xBi₂Se₃) の超伝導状態における回転対称性破れが各種報告されており、この系におけるネマティック超伝導性が急激に確立されつつある[3]。本発表では、我々の実験結果を紹介するとともに、他グループからの報告を総括し、ネマティック超伝導研究の現状と課題を議論する。

[1] S. Yonezawa, *et al.*, Nature Phys. **13**, 123 (2017).

[2] K. Matano *et al.*, Nature Phys. **12**, 852 (2016).

[3] 俣野・米澤による解説記事が日本物理学会誌 2018 年 2 月号に掲載予定。その参考文献を参照。

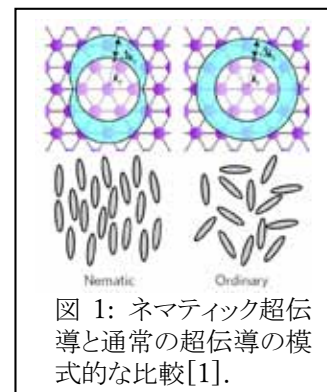


図 1: ネマティック超伝導と通常の超伝導の模式的な比較[1].

P9 アンチペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の NMR

北川俊作, 石田憲二, Mohamed Oudah, 池田敦俊, 米澤進吾, 前野悦輝

京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

E-mail : kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

アンチペロブスカイト酸化物 A_3BO は, ペロブスカイト酸化物 ABO_3 の金属 A イオンと O イオンサイトを交換した構造をもつ物質である.

最近, Sr 欠損した $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ において, 超伝導転移温度 $T_c = 5 \text{ K}$ の超伝導が発見された[1]. 一方, Sr 欠損のない Sr_3SnO はトポロジカル半金属の候補物質であり, 電気抵抗は半導体的である[2]. Sr 欠損量の変化に対して T_c が不連続に変化すること, $x \sim 0.5$ で超伝導体積分率が最大になることが報告されており, Sr 欠損量に対して物性がどのように変化するかを調べるのが重要である.

本研究では Sr 欠損量の異なる 4 つの $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ 試料の ^{119}Sn -NMR 測定を行い, 物性の変化を調べた. 試料は空気中で非常に不安定のため, グローブボックス中で粉末試料とスタイクキャストを混ぜあわせ, 空気に触れない状態でセッティングを行った. すべての試料で 2 つのピークをもつ NMR スペクトルが得られ, 試料中で $x \sim 0$ 部分と $x \sim 0.5$ 部分が相分離していると考えられる. $x \sim 0.5$ 部分での核スピン-格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ の値は $x \sim 0$ 部分より約 400 倍大きく, 2 つの相の状態密度は大きく異なる. このことは, Sr 欠損によって多量のホールがドーブされることで誘起された金属状態で超伝導が発現することを示唆している. 発表では $x \sim 0$ 部分の $1/T_1T$ の非自明な温度依存性についても議論する.

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

[2] Y. F. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **103**, 112101 (2013).



P10 Piezoelectric-based Uniaxial-strain Cell towards Tuning of Electronic Properties

Ivan Kostylev, Shingo Yonezawa, and Yoshiteru Maeno

Department of Physics, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

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

Recently, it has been clarified that novel electronic states in strongly correlated systems can be induced or controlled by the application of uniaxial strain [1]. In order to control properties of various superconductors we utilized a piezo-stack-based device capable of applying both tensile and compressive strains. The device is capable of measuring the superconducting transition temperature and upper critical field of superconductors.

We developed a strain applying device as shown in Fig. 1. The strain is determined by monitoring the capacitance of a parallel plate capacitor system whose gap changes with applied strain. The device with the sample is then cooled by a dilution refrigerator equipped with an 11 T magnet. We can measure various physical quantities such as electric permittivity, AC magnetic susceptibility, and resistivity. Electric permittivity is measured by a three-wire measurement using a capacitance bridge. The AC susceptibility is measured by the concentric pair of coils surrounding the sample. Resistivity is measured by a four-probe method.

In this poster we will also present our experimental results attempting to induce ferroelectricity in the quantum paraelectric SrTiO_3 and tuning of T_c in the superconductor Nb-doped SrTiO_3 by bringing the system towards the quantum critical point of ferroelectric transition.

[1] Hicks, C. W. *et al. Rev. Sci. Instrum.* **85**, 1–8 (2014).

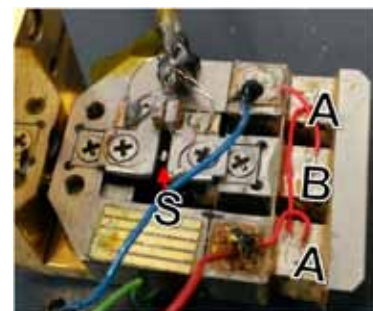


図 1: Photograph of the piezodevice with a sample attached

P11 強磁性超伝導体 UCoGe の圧力下核磁気共鳴測定

真砂 全宏^a, 石田 憲二^a, 佐藤 憲昭^b, 青木 大^{c,d}

^a京都大学 大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b名古屋大学大学院理学研究科

^c東北大学 金属材料研究所 ^dCEA-Grenoble

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



多くの系で超伝導は強磁性と相いれないが、ある種のウラン系化合物 (UGe₂, URhGe, UCoGe) では両相が協調的に共存する [1]. これらの超伝導の性質は従来のものとは異なり、例えば磁場に対して超伝導転移温度が非単調な変化を示す. この異常な性質は、超伝導が非従来型の引力によって媒介され、引力が磁場に依存するためであるとされる.

強磁性超伝導体の 1 つである UCoGe は、静水圧によって強磁性が抑制されても超伝導が発現する[2]という点で、他の系と異なる. 超伝導の対称性は、強磁性との共存領域 (低圧側) と単独領域 (高圧側) で異なる可能性があり、それらの解明が強く期待される. また、強磁性が消失することで超伝導のより精密な測定が可能となることも期待される.

本研究では圧力下 (~ 1 GPa) で UCoGe に対する核磁気共鳴 (NMR), 核四重極共鳴 (NQR) を行い、単独領域の超伝導に関して知見を得ることを目指した. その結果、超伝導ギャップがノードを持つ可能性があることが判明した. また、奇パリティ超伝導が発現していることを示唆する結果が得られ、これは先行研究を裏付ける[2].

References

[1] D. Aoki and J. Flouquet, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011003 (2012).

[2] E. Slooten *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 097003 (2009).

P12 Sr₂RuO₄ 微小リングにおける DC-SQUID 振動

安井勇気^a, Kaveh Lahabi^b, Muhammad Shahbaz Anwar^a,

米澤進吾^a, 寺嶋孝仁^a, Jan Aarts^b, 前野悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bKamerlingh Onnes Laboratory, Leiden University

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



Sr₂RuO₄ ではスピン三重項 equal spin pairing 超伝導状態が実現していると考えられている. このような超伝導状態ではクーパー対が軌道の自由度に加えてスピンの自由度も持つため、半整数量子フラクソイド (Half-quantum fluxoid, HQF) と呼ばれる特異なフラクソイド状態が許される. Sr₂RuO₄ 微小リングを用いた磁気トルクの測定により HQF の観測が報告されているが[1], 他の測定手段による再現実験も望まれる.

そこで我々は輸送特性から HQF の検出を目標として Sr₂RuO₄ 微小リングを作製し(図 1), 磁気抵抗測定を行った. そして, HQF で期待されていた磁気抵抗振動のピーク分裂が観測された[2]. また, 異なる試料においては超伝導量子干渉計 (SQUID) でみられるような臨界電流の振動が観測された. 本発表ではこれらの振る舞いについて議論する.

[1] J. Jang *et al.*, Science **331**, 186 (2011).

[2] Y. Yasui *et al.*, Phys. Rev B **96**, 180507(R) (2017).

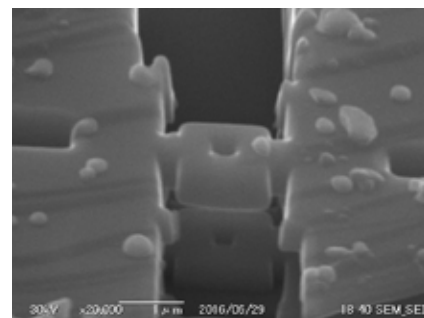


図 1 京都大学低温センターで作製した Sr₂RuO₄ 微小リング.

P13 逆ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導と Sr 欠損の関係

オーダ モハメッド^a, ハウスマン ヤン ニクラス^{a,b}, 北尾 真司^c,
池田 敦俊^a, 米澤 進吾^a, 瀬戸 誠^c, 前野 悦輝^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^bフンボルト大学ベルリン 理学部 化学専攻 ^c京都大学 原子炉実験所

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



逆ペロブスカイト酸化物 A_3BO とは、通常のペロブスカイト酸化物 ABO_3 から酸素と金属の位置が入れ替わった物質群である。A として 2 族元素を用いると、電荷中性条件より $(A^{2+})_3B^4O^2$ となり、酸化物では珍しい Sn^{4+} などの負の金属イオンが予想される。

我々は逆ペロブスカイト酸化物初の超伝導として、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ が約 5 K 以下で超伝導を示すことを発見した[1]。しかし初期の試料合成法ではストロンチウム欠損の起源を加熱時の蒸発に頼っており、正確な欠損量の調整ができなかった。そこで我々は合成法を改良し、加熱時のストロンチウムの蒸発を抑えて仕込み量によって欠損量を調節する方法を採用した[2]。さらに、この新しい方法で作った試料について、ストロンチウムの仕込み量と超伝導転移温度や体積分率の関係を調査した[3]。また、イオン価数に敏感なメスバウアー分光も測定し、欠損を持たない試料について Sn^{4+} というイオン状態と矛盾しない結果を得た。本発表では仕込み量と実際の欠損量の関係や、欠損を持つ試料のメスバウアー分光の解釈についても議論する。

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

[2] J. N. Hausmann *et al.*, submitted to SUST.

[3] M. Oudah *et al.*, submitted to Phys. Rev. B.

P14 人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ と $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の NMR

仲嶺 元輝^a, 山中 隆義^b, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a, 石井 智大^a,
成塚 政裕^a, 鳥井 陽平^a, 下澤 雅明^c, 宍戸 寛明^{d,e}, 笠原 成^a,
常盤 欣文^f, 笠原 裕一^a, 水上 雄太^g, 芝内 孝禎^g, 寺嶋 孝仁^a,
松田 祐司^a

^a京大院理, ^b東理大理工, ^c東大物性研, ^d大阪府大工, ^e大阪府大ナノ研,

^fアウグスブルグ大, ^g東大新領域

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



近年、成膜技術の発展により複数の物質を単位格子単位で制御し積層した構造を持つ人工超格子の作製が可能になった。特に京都大学の松田・寺嶋グループによって作製された人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ は、人工的に重い電子系超伝導の 2 次元化に成功した系として注目を集めた[1]。さらに人工超格子 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ では、超格子界面での超伝導と磁性の相関を詳細に調べることができる系として期待されている[2]。

我々は上記二種類の人工超格子の CeCoIn_5 層について ^{59}Co -NMR による測定を行なった。 $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ の CeCoIn_5 層では、 CeCoIn_5 単体よりスピン揺らぎが抑制される。一方、 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の CeCoIn_5 層ではむしろスピン揺らぎが上昇している成分が観測された。この振る舞いの違いは両人工超格子間の界面における相互作用の違いを反映していると思われる。現在、 $\text{CeCoIn}_5/\text{CeRhIn}_5$ の層数を変えた試料についても測定中である。

Reference

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

[2] M. Naritsuka *et al.*, arXiv:1712.00258.

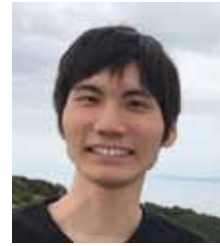
P15 核磁気共鳴による Pd ナノ粒子の研究

奥野 友則^a, 米川 和志^a, 真砂 全宏^a, 北川 俊作^a, 石田 憲二^a,
草田康平^b, 小林浩和^b, 北川 宏^b

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b京都大学 理学研究科 化学専攻

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



金属パラジウム Pd は低温で Pauli 常磁性的な振る舞いを示すものの、磁化率は低温において大きく、80 K でブロードなピークを示し、250 K 以上の高温ではキュリー=ワイス的な振る舞いを示し強磁性に近い金属であることが知られている。¹⁰⁵Pd 核のナイトシフトは低温で *d* 電子による内核偏極の負の値を持ち[1], フェルミエネルギーでは *d* 電子の状態密度が支配的であることを示す。粒子径を小さくしたナノ粒子では、電子はバルクのような半連続的なバンドを作ることができず、量子力学的な離散準位を持ちバルクとは異なる物性が現れること (久保効果) が期待されている。

我々はパラジウムナノ粒子の電子状態を核磁気共鳴(NMR)により微視的に調べた。試料は表面をポリビニルピロリドン (PVP)で覆われており酸化を防いでいる。電子のスピンの揺らぎを反映する格子スピン緩和率 $1/T_1$ はバルク Pd においては Korringa 則に従うが、ナノ粒子においては低温で増大することを見出した。これは電子の励起における gap 構造に起因すると考えている。

[1] J. A. Seitchik *et. al.*, Phys. Rev. 136, A1119 (1964)

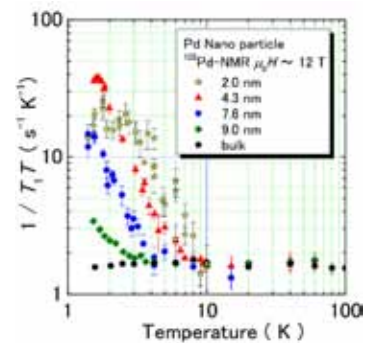


図 1: Pd ナノ粒子の T_1

P16 STM/STS measurements on heavy fermion compound CeRhIn₅ thin films

土師 将裕^a, 末松 友夏^a, 鳥井 陽平^a, 佐野 大樹^a, 笠原 成^a,
笠原 裕一^a, 花栗 哲郎^b, 芝内 孝禎^c, 寺嶋 孝仁^a, 松田 祐司^a

^a京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b理化学研究所 創発物性科学研究センター

^c東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail : haze.masahiro.2x@kyoto-u.ac.jp



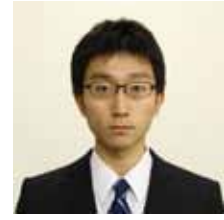
重い電子系化合物は、伝導電子と *f* 電子の混成(*c-f* 混成)強度によって、「磁気秩序」もしくは「重い電子状態」という異なる基底状態をとることが知られている。しかし、これらの状態の境界における電子状態の移り変わりには、主に 2 つの模型が提起されており、重い電子系物質における重要な研究課題となっている。一つは、重い電子状態を保ちながら磁気秩序を形成するという「SDW 模型」と呼ばれるものであり、もう一つは、磁気秩序状態において重い電子状態が完全に破壊されるという、「近藤崩壊模型」と呼ばれるものである。これらの問題を決定づけるには、重い電子状態と磁気秩序状態が共存するかどうかを明らかにすることが重要である。

本研究では、走査型トンネル顕微鏡および分光法によって反強磁性秩序を基底状態とする CeRhIn₅ の電子状態の直接観測を試みた。その結果、重い電子状態の形成を示す *c-f* 混成ギャップが、反強磁性相を含む 0.3 K から 20 K までの広い温度領域で観測された。この結果は、CeRhIn₅ の磁気秩序状態において、重い電子状態が依然として形成されているという、SDW 模型を支持するものである。

P17 CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子における量子臨界性の制御と超伝導状態

成塚 政裕, 三宅 聡平, 笠原 裕一, 寺嶋 孝仁, 松田 祐司
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 : naritsuka@scphys.kyoto-u.ac.jp



異種物質を接合させたヘテロ接合界面や単原子層薄膜において実現する二次元超伝導が注目を集めている。一方、強相関電子系においては、しばしば反強磁性などの磁気量子臨界点近傍に超伝導が発現し、その超伝導発現機構は磁気揺らぎを媒介とした非従来型のものであると考えられている。非従来型超伝導と磁性の関係を明らかにすることは強相関電子系の中心課題のひとつであるが、超伝導層と磁性層を交互積層させたとき、両者がどのように相互作用し合うかは自明ではなく大変興味深い問題であると考えられる。

このような背景のもと、原子層界面を介して超伝導と磁気揺らぎがどのように影響を及ぼしあうのかを明らかにするため、我々は独自の分子線エピタキシー法により重い電子系 *d* 波超伝導体 CeCoIn₅ と反強磁性物質 CeIn₃ を原子層単位で交互積層させた CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子を作製した。電気抵抗測定から常圧では反強磁性と超伝導が共存することがわかった。さらに CeIn₃ は圧力誘起の磁気量子臨界点を持つため、CeCoIn₅/CeIn₃ 超格子に圧力を印加し反強磁性を抑制することで、強い磁気揺らぎの発達が期待される。

ポスターでは臨界圧近傍での上部臨界磁場測定から超伝導と磁気揺らぎの関係について議論する。

P18 STM による CeCoIn₅ における *Q*-phase の観測

末松知夏^a, 土師将裕^a, 佐野大樹^a, 鳥井陽平^a, 笠原成^a, 笠原裕一^a,
寺嶋孝仁^a, 芝内孝禎^b, 花栗哲郎^c, 松田祐司^a
京大院理^A, 東大新領域^B, 理研 CEMS^c

E-mail : suematsu.tomoka.58c@st.kyoto-u.ac.jp



重い電子系化合物 CeCoIn₅ に面内方向に磁場をかけたときの高磁場低温相は、*d* 波超伝導とスピン密度波(SDW)が共存する *Q*-phase と呼ばれる、特異な超伝導状態が実現している可能性が指摘されている。しかし、実空間上でどのように相関しあうことで共存するかは自明ではなく、オーダーパラメータの変調を局所的な電子状態の観測により明らかにする必要がある。これを明らかとする上で、実空間上の電子状態を原子レベルで測定できる走査トンネル顕微鏡及び分光(STM/STS)測定は非常に強力なプローブである。しかしながら、*Q*-phase は 10.5 T 以上の面内高磁場下でしか現れないため、STM 測定は困難であった。

近年、中性子散乱実験及び比熱測定により、Nd を 5 % CeCoIn₅ に置換すると、ゼロ磁場においても *Q*-phase が発現することが示された。そこで Ce_{1-x}Nd_xCoIn₅ における STM 測定を行った。

本研究では、分子線エピタキシー(MBE)法によって、Ce_{1-x}Nd_xCoIn₅ 薄膜を作製し、STM 測定および走査トンネル分光(STS)を行った。STM 像から、Nd が Ce サイトに置換されていることが確認できた。また、STS では、Nd 置換によりフェルミエネルギー近傍に新たなギャップ構造が形成され、11 T の面直磁場下においてもギャップ構造は消えないことが明らかとなった。

P19 HgBa₂CuO_{4+δ}の擬ギャップ状態における回転対称性の破れ

村山 陽奈子^a, 佐藤 雄貴^a, 笠原 成^a, 笠原 祐一^a,
芝内 孝禎^b, 内山 裕士^c, 松田 祐司^a

^a京都大学 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一分野

^b東大新領域, ^c高輝度光科学研究センター

E-mail : murayama.hinako.34x@st.kyoto-u.ac.jp



銅酸化物超伝導体に特徴的な現象の一つとして、超伝導転移温度 T_c よりも高い温度である T^* からエネルギーギャップが開き始める擬ギャップ現象がある。この現象は長く議論的となっており、超伝導などの前駆現象だと理解するクロスオーバーの立場や、何らかの秩序相だとする相転移の立場がある。

我々の実験グループでは、カンチレバー型磁気トルク計を用いて、常磁性磁化率の ab 面内の磁気異方性を T_c 以上の常伝導状態について行っている。磁気トルクは磁化率の異方性と密接に関係する熱力学量であるため、磁気トルク測定は擬ギャップ状態における電子系の回転対称性の変化や、相転移の有無を調べるのに有効な手法である。

我々は、正方晶である HgBa₂CuO_{4+δ} で有限の磁化率 χ_{ab} を観測し、擬ギャップにおける電子状態が、結晶の持つ四回の回転対称性を破り、2 回の回転対称性を持つことを明らかにした。これは、 T^* において相転移が起きていることを示しており、擬ギャップ状態が秩序相であることを強く支持する。

今回観測されたネマティシティの方向は、以前に我々が斜方晶の YBa₂Cu₃O_{7-δ} で観測した [100] 方向のものとは異なり、[010] 方向である。また、 T^* 以下でのネマティシティの発達は CDW 転移温度以下で大きく抑制される様子が観測され、これは擬ギャップ相と CDW 相が拮抗した秩序相であることを示唆している。

P20 YbT₆Ge₆(T=Cr, Mn, Co)の磁性と電気伝導

引地 将仁^a, 勝間 勇人^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, 松尾 晶^b,
金道 浩一^b, 辻井 直人^c, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, ^b東京大学 物性研究所,

^c物質・材料研究機構

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



YbT₆Ge₆(T = Cr, Mn, Co)は空間群 $P6/mmm$ の六方晶系であり、Yb が三角格子、T がカゴメ格子を形成している [1, 2]。YbMn₆Ge₆ においては、Yb と Mn が共に磁気モーメントをもち、これらの相互作用によりスピン再配列などの興味深い物性を示すことが知られている [3]。しかしながら、これらの詳細な電子物性については明らかにされていない。そこで我々は Sn flux 法により YbT₆Ge₆ の単結晶を合成し、特に YbCr₆Ge₆ については我々が初めて合成に成功した。

$T=Mn$ では Mn が局在的な磁性をもっており、40 K という高温で磁気秩序を形成する。 $T=Cr$ は Cr が遍歴的な磁性をもっており、3 K の低温で磁気秩序を形成し、1 T の磁場印加によりこれは抑制され、重い電子状態に遷移する。 $T=Co$ において Co は非磁性と考えられ、測定温度の範囲では磁気秩序を示さない。

ポスター発表ではこれらの物性について磁性と輸送特性の観点から考察を行い、Doniach 相図を用いてその系統的理解を議論する予定である。

[1] W. Buchholz *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482** (1981) 40.

[2] M. F. Fedyna *et al.*, *Inorg. Mater.* **35** (1999) 461.

[3] T. Mazet *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 116005.

P21 $S=1/2$ カゴメ格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{ATi}_3\text{F}_{12}$ ($A^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) における構造歪みが磁性に与える影響

白上 龍^a, 後藤 真人^b, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 金相学専攻, ^b京大化研

E-mail: shirakami@kinso.kucem.kyoto-u.ac.jp



磁性イオンが正三角形を基調とした格子を形成し互いに反強磁性的に結合していると、通常の磁気秩序を形成しなくなる。このとき系に幾何学的フラストレーションが存在するという。このような系はフラストレーションに起因する多様な物性を示すことからこれまで精力的に研究がなされてきた。中でも量子性が強い $S=1/2$ の系では、フラストレーションと量子揺らぎが共存することによって様々な新奇な物性が現れることが知られている。

我々は量子性の強いフラストレート磁性体としてカゴメ格子反強磁性体 $\text{Cs}_2\text{ATi}_3\text{F}_{12}$ に着目して研究を行っている[1,2]。我々は固相法によって $A^+=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ の化合物を、フッ酸溶液を用いた液相法によって $A^+=\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ の化合物を合成することに成功した。構造解析の結果、本物質系では Ti^{3+} が歪んだカゴメ格子を形成し、その歪みは A イオンに依存して変化することがわかった[3]。また、これらの物質はいずれも -40 K 程度のワイス温度を持ちながら 2 K まで磁気秩序の兆候は見られない。

今回の発表ではこれらの物質の構造及び物性測定の結果の詳細を報告するとともに、構造歪みと物性の関係について考察を行う。

[1] Masato Goto *et al.*, Phys. Rev. B **94**, 104432(2016).

[2] 白上龍他, 日本物理学会 2017 年秋季大会 22aE20-8.

[3] 小林慎太郎他, 日本物理学会 2017 年秋季大会 21aPS-56.

P22 M 型 Sr-La-Co フェライト単結晶の Sr サイト置換による磁気特性の変化

増田 順一^a, 谷奥 泰明^a, 赤土 耀^b, 森下 翔^a,

植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b京都大学 化学研究所

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



M 型フェライト $A^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{12}\text{O}_{19}$ (空間群 $P6_3/mmc$) は c 軸を磁化容易軸とする強い一軸磁気異方性を持ち、永久磁石材料として幅広く研究されている。M 型フェライト研究の歴史は Ba フェライトに始まり、近年では高い保磁力を持つ Sr-La-Co フェライトが工業化されている。また、最近の研究では Ca-La-Co フェライトがより大きな飽和磁化を持つことが明らかになり注目を集めている。

そこで我々は Sr-La-Co フェライトの Sr, La サイトを置換することによる磁気特性の変化を検証した。 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_y\text{O}_{19}$ の Sr を Ba, Ca で, La を Ce で置換した系列についてその物質固有の特性を評価するために TSFZ 法を用いて単結晶の育成, キュリー温度及び磁化の測定を行い, イオン半径などの違いによる影響を考察した。

当日は元素置換が磁気特性にどのような影響を与えているのか発表する予定である。

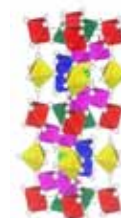


図1 SrFe₁₂O₁₉ の結晶構造

P23 RCO_9Si_4 ($R = Y, La$)の遍歴電子磁性研究

村川 譲一^a, 金川 響^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明^a, H. Michor^b, 吉村 一良^a

^a京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

^bウィーン工科大学

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



希土類コバルトシリサイド RCO_9Si_4 ($R = Y, La$)は空間群 $I4/mcm$ をもつ遍歴電子磁性体である。そのうち YCo_9Si_4 は $T_C \approx 25$ K 以下で強磁性磁気秩序を示す弱い遍歴電子強磁性体である[1]。一方, $LaCo_9Si_4$ は磁気秩序を示さない交換増強されたパウリ常磁性であるが, 測定の最低温 2 K では c 軸方向に 3.5 T, c 面内に 6 T の磁場を印加するとメタ磁性転移を示す[2]。 $LaCo_9Si_4$, YCo_9Si_4 はともに量子臨界点近傍の物質であると考えられ, 固溶体 $Y_{1-x}La_xCo_9Si_4$ は $x \sim 0.15$ で強磁性量子臨界点を迎える[3]。

我々は $LaCo_9Si_4$, YCo_9Si_4 の両物質の粉末試料についてスピン揺らぎの同定を目的として磁化測定および ^{59}Co 核 NMR 測定を行った。両物質で Knight shift, $1/T_1T$ は磁化率と同様の温度依存性を示した。

本講演では,磁気秩序を示す YCo_9Si_4 と磁気秩序を示さない $LaCo_9Si_4$ の強磁性スピンゆらぎ理論に基づいた解析結果を比較しながら報告する。

[1] H. Michor, *et. al.*, Physica B **359-361** 1177 (2005)

[2] H. Michor, *et. al.*, Phys. Rev. B **69**, 081404 (2004)

[3] M. Nishiyama, *et. al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **200** 012145 (2010)

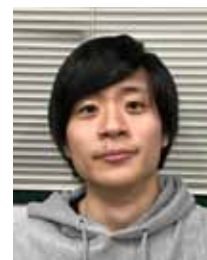
P24 $S=1$ カゴメ格子反強磁性体における新物質 $Rb_2LiV_3F_{12}$ と $Cs_2LiV_3F_{12}$ の磁性

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

^a京都大学 理学部 化学教室 金相学学科

^b京都大学 化学研究所

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



我々は幾何学的フラストレーションを有するカゴメ格子反強磁性体 $A_2BV_3F_{12}$ (A, B : アルカリ金属) について研究を行っている。 $A_2BV_3F_{12}$ は A, B がアルカリ金属イオンであり, 磁性イオンである $V^{3+}(S=1)$ がカゴメ格子を形成している[1]。

これまでに我々は, この物質群において $Cs_2KV_3F_{12}$, $Cs_2NaV_3F_{12}$, $Rb_2NaV_3F_{12}$ の合成に成功しており, その物性を報告してきた[1]。いずれの化合物も単斜晶であり, V^{3+} のカゴメ格子はある程度の歪みを持っている。高温から大きな磁気異方性を有しており, 低温では磁気秩序を形成するが, その転移温度は歪みが小さいほど低くなる。さらに, 強磁場磁化過程において飽和磁化の $1/3$ 及び $2/3$ 程度の磁化でプラト一的領域が現れる。

今回, 我々は固相反応法を用いることで新たに $Cs_2LiV_3F_{12}$ と $Rb_2LiV_3F_{12}$ の多結晶の合成に成功した。我々がこれまでに報告してきた 3 つに比べ, 新たに得られた化合物はカゴメ格子の歪みが小さく, より理想的なカゴメ格子反強磁性体の磁気特性を示すと期待される。これらの物質についてさまざまな物性測定を行ったので, 既に報告してきた物質と比較しながらその結果を発表する予定である。

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

P25 希土類化合物 $CeAg_xCu_{1-x}Sb_2$ の合成と磁性

菅野 聡^a, 道岡 千城^a, 植田 浩明, 吉村 一良^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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



$CeAgSb_2$, 及び $CeCuSb_2$ はともに正方晶 $ZrCuSi_2$ 型構造 (空間群 : $P4/nmm$) の化合物である. 図 1 にその構造を示す. Ce 原子がその磁性を担っており, 低温でそれぞれ傾角反強磁性, 反強磁性を示すことが報告されている. また $CeAgSb_2$ は, 約 30 kbar 以上の加圧により傾角構造がなくなり, 低温で通常の反強磁性を示すことが過去の研究で明らかにされている[1]. 現在まで, この系において Ag と Cu の固溶体の物性は報告されていない. 本研究では, Ag に対する Cu の固溶により生じる負の化学圧力が, 化合物の物性にどのような影響を与えるかを調べることを目標に, 固溶体の合成と物性測定を行った.

今回我々は, Sb 自己フラックス法により比率の異なる複数の固溶体の合成に成功した. そのうち $Ag : Cu = 0.68 : 0.32$ の固溶体について磁化測定を行ったところ, Cu を固溶していない母体に比べて Ce の磁気モーメントの傾きが大きくなっていることが分かった. 当日は合成と磁化測定結果の詳細について報告する.

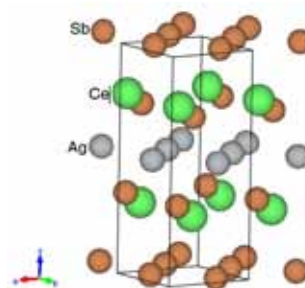


図 1. $CeAgSb_2$ の構造

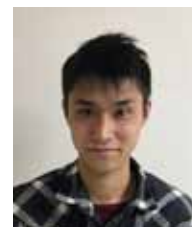
[1] V.A.Sidorov *et al.*, Phys. Rev. B 67, 224419 (2003)

P26 W 型 Sr フェライト単結晶の Fe サイト置換による磁気特性の変化

垣東航輔, 植田浩明, 道岡千城, 吉村一良

京都大学 理学研究科 化学教室 金相学研究室

E-mail : kakito.kosuke.54n@st.kyoto-u.ac.jp



六方晶フェライトは結晶構造の違いから様々に分類されている. M 型フェライト ($AFe_{12}O_{19}$) ($A=Sr, Ba$ 等) は永久磁石材料として広く用いられている. その中でも $Sr-La-Co$ 系 M 型フェライトは優れた磁気特性を示し^[1], これは鉄イオンサイトを二価のコバルトイオン Co^{2+} で置換することで, 一軸異方性が高くなることに起因する. しかし M 型と類似の結晶構造を持つ W 型フェライト ($AFe_{18}O_{27}$) では, Co^{2+} で鉄イオンサイトを置換すると一軸異方性が低下するという報告がある^[2].

M 型と W 型は R ブロック ($BaFe_6O_{11}$) と S ブロック ($Fe_2Fe_4O_8$) が積層した構造であり, それぞれ RSR^*S^* , $RSSR^*S^*S^*$ ($*$ は c 軸に対する 180° 回転) と表すことができる. W 型フェライト $BaCo_2Fe_{16}O_{27}$ の中性子回折の結果より, Co^{2+} の主要な置換サイトは S と S の間 (S^* と S^* の間) の八面体配位サイトであるという報告されている^[3]. これは M 型には存在しないサイトである. 我々は, このサイトに他の $3d$ 遷移金属イオンを置換して Co^{2+} の侵入を阻止し, 他のサイトへ Co^{2+} を置換することができれば, M 型と同様に W 型フェライトでも一軸の異方性が向上するのではないかと考えた.

今回我々は, Sr 系 W 型フェライトに Cr^{3+} , Co^{2+} 両イオンを共存させた Sr-Co-Cr 系の単結晶を合成し, 物性測定を行った. 本発表ではこの結果を示し, Cr^{3+} による磁気特性の変化について議論する.

[1] H. Taguchi *et al.*, Ferrite, Proc. of the 8th Inter. Conf. (ICF8), Kyoto, 405 (2000)

[2] Robert C. Puller, Progress in Materials Science 57, 1191 (2012)

[3] A. Collomb *et al.*, Phys. Stat. Sol. (A) 96. 385(1986)

P27 希土類層状化合物 $CeCu_xAg_{1-x}Bi_2$ における化学圧力効果

山田 真二, 山中 俊介, 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 : yamanaka@kinso.kuchem.kyoto-u.ac.jp

希土類元素を含む化合物中では、局在する f 電子と遍歴する伝導電子との間に、RKKY 相互作用・近藤効果という拮抗する二つの相互作用がはたらくことで、多様な物性が発現することが知られている。このような系の一つに、 RTX_2 化合物 (R =希土類元素, T =遷移金属元素, X =プニクトゲン, カルコゲン) があり、複雑な磁気構造をもつことから近年精力的に研究が進められている。

本研究では、その中の T サイトの原子が欠損しやすいことに起因して、複数の反強磁性転移温度及び特徴的な磁気相図の報告がなされている $CeTBi_2$ ($T=Cu, Ag$) に着目し、置換効果を調べることで、多段の逐次相転移の詳細を明らかにした。

実験においては、自己フラックス法を用いて、 $CeCu_xAg_{1-x}Bi_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の純良な単結晶を育成し、粉末 X 線結晶回折測定・SEM-EDX 測定によって組成を決定後、磁化測定及び磁場下での電気抵抗測定を行った。

今回の発表では、以上の実験の方法・結果について簡潔に述べると共に、実験結果をもとに作成した磁気相図を用いて、化学圧力が希土類層状化合物の物性に及ぼす影響について議論をおこなう予定である。

[1] A. Thamizhavel *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 10 (2003).

[2] S. M. Thomas *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 075149 (2003).

[3] C. Adriano *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 235120 (2014).

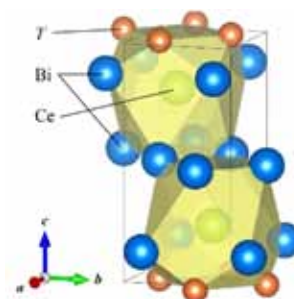


図 1. $CeTBi_2$ の結晶構造

P28 カゴ状構造を持つ超伝導体 $La_3Co_4Sn_{13}$ への置換効果

森山 広大^a, 村川 譲一^a, 植田 浩明^a, 道岡 千城^a, 吉村 一良^a
^a京都大学 理学研究科 化学専攻 金相学研究室

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

$A_3T_4Sn_{13}$ ($A=Sr, Ca, La, T=Co, Rh, Ir$) は bcc の格子点に位置する Sn 原子が 12 個の Sn 原子によって取り囲まれたカゴ状構造を持つ超伝導体である(図 1)。超伝導転移の他に構造相転移を示すものも多く、元素置換による構造相転移温度と超伝導転移温度の変化に相関が見られる^[1]など、構造相転移が物性に大きく関わっていると予想される。

本研究では、 $T=152K$ 付近で一次の構造相転移を示すことが示唆されている^[2] $La_3Co_4Sn_{13}$ に着目し、 La^{3+} をアルカリ土類金属で置換した固溶系の単結晶を Sn 自己フラックス法で合成し、粉末 X 線回折測定、磁化率の温度依存性についての測定を行った。

発表では、主として $La_3Co_4Sn_{13}$ の結晶構造、超伝導転移温度、構造相転移に対する元素置換の効果について、X 線と磁化率のデータを元に議論する予定である。

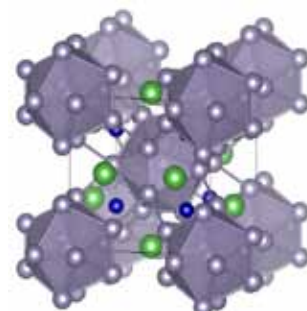


図 1 $A_3T_4Sn_{13}$ の結晶構造

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

[2] H.F.Liu, *et al.*, *Phys. Rev. B* **88**, 115113(2013)



P29 周期的混晶アプローチに基づく全 TTF 型電荷秩序絶縁体

村上 賢太郎^a, 上中 敬太^a, 石川 学^b, 中野 義明^{a,b}, 賣市 幹大^c,
大塚 晃弘^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

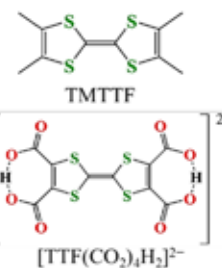
^a京都大学 理学研究科 化学専攻,

^b京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター, ^c分子科学研究所

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

外部刺激応答性をもつ分子性結晶の電子状態の 1 つとして電荷秩序状態がある[1]. 当研究室では, 共通の分子骨格に異なる置換基をもつ分子を周期的に混晶化する周期的混晶 (PMC) アプローチを提案し, この手法で電荷秩序絶縁体とみなせる全 TTF 型ラジカル塩, (TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂] (**1**) を得た. **1** について, 本研究では硫酸水溶液への接触により電気抵抗率が $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}$ から $\sim 10^1 \Omega \text{ cm}$ へと低下することを見出した. また, **1** の作製条件を再検討することで得られていた PMC, (TMTTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] (**2**) および (TMTTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂]·2CH₃OH (**3**) について, **2** および **3** は積層カラム内に [0 +1 +1] の電荷配列をもち, 室温電気抵抗率 $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ の電荷秩序絶縁体であることがわかった. TMTTF と [TTF(CO₂)₄H₂] から得られたこれら 3 種の錯体について, 当日は結晶構造および観測された構造多様性, ならびに **1** の外部刺激応答性の詳細を報告する.

[1] 例えば K. Onda *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 3494 (2014)



(図 1) PMC に用いた分子

P30 含ヨウ素ドナー分子からなる陽イオンラジカル塩の作製と物性

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

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

^c分子科学研究所

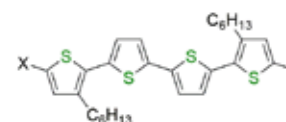
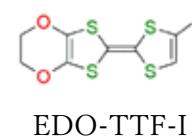
E-mail: k.ishida@mms.kuchem.kyoto-u.ac.jp

有機導電体は多様な物性を発現する強相関電子系の舞台として活発に研究されている. 一方, 所望の物性を発現させるために分子配列を制御することは重要な課題であり, 超分子相互作用を利用することにより, 構造制御が試みられてきた.

今回, 我々はヨウ素結合に着目し, 含ヨウ素ドナー分子 EDO-TTF-I, DHex-I₂4T からなる陽イオンラジカル塩を電解法により作製し, 構造と物性を調べた. (EDO-TTF-I)₂XF₆ (X = P, As, Sb) [1] では, EDO-TTF-I 分子は 2 量化した積層カラムを形成し, I⁺⋯F⁻, 及び I⁺⋯S 接触が見られた. 半導体的導電性を持つこと, 低次元スピン系様の磁性を示すこと, ラマン分光の結果, 電荷の不均化はないことから, これらの塩はモット絶縁体と考えられる. また, DHex-I₂4T は DHex-4T を *N*-ヨードスクシンイミドでヨウ素化することにより合成し[2], 電解法により, その陽イオンラジカル塩を作製した.

[1] Y. Nakano *et al.*, *Mater. Chem. Front.*, 2018, DOI: 10.1039/c7qm00575j.

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



DHex-4T: X = H

DHex-I₂4T: X = I

P31 有機熱電材料の開発を指向したハロゲン化 BTBT の合成と物性

福島 太陽^a, 中野 義明^{a,b}, 矢持 秀起^{a,b}

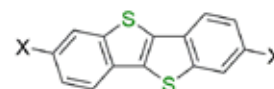
^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター

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



熱電発電は、持続可能な社会を実現する上で重要な課題である。しかしながら、実用レベルの熱電材料は希少・毒性元素を含有しており、熱電発電普及の妨げとなっていることから、安価・低負荷の有機熱電材料の開発は急務といえる。理想的な熱電材料は、熱伝導の担い手であるフォノンにとってはガラスのように乱れた物質でありながら、電子にとっては結晶のように規則正しい高導電性物質であり、この概念は PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) と呼ばれている[1]。本研究では、PGEC の開発指針に沿って高性能有機熱電材料の開発を行うことを目的とし、高易動度の有機半導体である BTBT にハロゲンを導入した Br₂BTBT, I₂BTBT に着目した。これらハロゲン化 BTBT とルイス塩基との間で形成されるハロゲン結合を利用することで、熱電材料として理想的な構造の構築が期待される。今回、*o*-クロロベンズアルデヒドと *N,N*-ジエチルカルバミン酸ナトリウムを反応させ BTBT を[2]、さらに BTBT と臭素を反応させることにより Br₂BTBT を得た[3]。当日は、それらの合成、および物性の詳細を報告する。



BTBT: X = H

Br₂BTBT: X = Br

I₂BTBT: X = I

[1] G. A. Slack, In *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe Ed., CRC Press, 1995, Chap. 34.

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

[3] V. S. Vyas, R. Gutzler, J. Nuss, K. Kernab, B. V. Lotsch, *CrystEngComm*, 2014, 16, 7389.

P32 機能性分子結晶中の分子配列自由度と分子形状

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

^a 京都大学 環境安全保健機構 物性科学センター,

^b 京都大学 理学研究科 化学専攻

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



平面 π ドナー分子を用いた新規機能性物質の開拓として、テトラシアフルバレン(TTF)誘導体を用いた陽イオンラジカル塩における相転移物質の開拓を行ってきた。物質の機能性に重要な役割を果たす分子配列制御に関する考察として、今回、分子サイトの様相によって分類した 2 種の分子性混晶の生成メカニズムについて検討した。混晶の第 1 分類は、[(EDO-TTF)_{1-x}(EDO-TTF-CH₃)_x]₂PF₆ の様に、異種ドナー分子がドナーサイトをランダムに占有するランダム混晶であり、^[1]第 2 分類は全 TTF 型ラジカル塩 (TTF)₂[TTF(CO₂)₄H₂] の様に、サイトディスオーダーの無い周期的混晶(Periodic Mixed Crystal: PMC)である。^[2] 全 TTF 型 PMC として、TTF のテトラメチル体 TMTTF およびオクタメチレン体 OMTTF を用いた塩が新たに得られたため、本研究では混晶中での『分子形状の差』を系統的に解析し、TTF 系化合物におけるサイトディスオーダー発生の閾値を求めた。当日は幾何学計算およびピクセル画像解析の結果について紹介する。

[1] T. Murata *et al.*, *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3121-3132

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

[3] M. Ishikawa *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 24, 3941-3948

P33 ZnO 薄膜における水素イオンビーム照射の巨大同位体効果

中山 亮^a, 鈴木 直也^a, 前里 光彦^a, 有田 誠^b, 中西 寛^{c,d}, 北川 宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻, 九州大学 工学研究院 物質工学部門,

^c明石工業高等専門学校, ^d大阪大学 工学研究科

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



水素導入は既存の物質の性質を劇的に変える可能性を秘めている。そこで、我々はあらゆる物質に水素を自在に導入できる手法として水素イオンビーム照射に着目し、低温での水素イオンビーム照射及び *in situ* 電気抵抗測定が可能な照射装置を開発した。¹ 本研究では、膜厚 100 nm の酸化亜鉛薄膜に対して 7 K での水素イオン(H₂⁺)及び重水素イオン(D₂⁺)の照射を行い、*in situ* 電気抵抗測定により照射効果を調べた(図 1)。

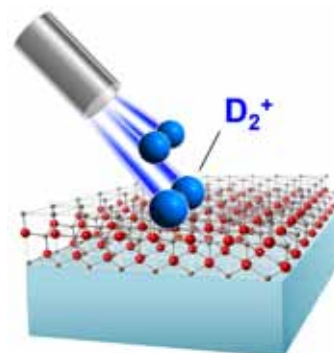


図 1. 重水素イオンビーム照射の概念図

照射温度 7 K, 加速電圧 5 kV で酸化亜鉛薄膜に H₂⁺, D₂⁺の照射を行ったところ, H₂⁺照射後は電気抵抗率が大きく減少した一方で, D₂⁺照射後の抵抗率の減少は非常に小さく, 顕著な同位体効果が観測された。また, 酸化亜鉛への低温での水素イオン照射後の昇温過程において, 抵抗率のヒステリシス挙動を見出し, その際に約 5 桁にも及ぶ非常に巨大な同位体効果を観測することに成功した。同位体効果の詳細については当日議論する。

1) R. Nakayama *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 123904, (2017).

P34 バルク α 相 PdH(D)_x 中の水素の存在状態

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

芳野 遼^c, 大場 正昭^c, 石元 孝佳^d, 河口 彰吾^e,

久保田 佳基^f, 吉岡 聡^g, 松村 晶^g, 杉山 武晴^h, 北川宏^a

^a京大院理 化学専攻 固体物性化学研究室, ^bJST-PRESTO, ^c九大院理,

^d広大院工, ^eJASRI/SPring-8, ^f阪府大院理, ^g九大院工, ^h九大 RCSLA

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



パラジウム (Pd) は古くから知られる有名な水素吸蔵金属であり, 水素圧の上昇とともに α 相と呼ばれる水素固溶相から β 相と呼ばれる水素化物相へと一次相転移することが知られている¹。 β 相においては Pd と H は化学結合を形成し水素化物となっているが², α 相の水素に関してはこれまで殆ど研究されておらず, 水素がどのような化学的狀態で存在しているかは全く明らかになっていなかった。我々は水素及び重水素圧力可変 *in situ* PXR D 測定, 磁気測定, 電気抵抗測定, XANES 測定, 固体 NMR 測定及び第一原理計算 (右図) によって, α 相における水素の存在状態を明らかにした。

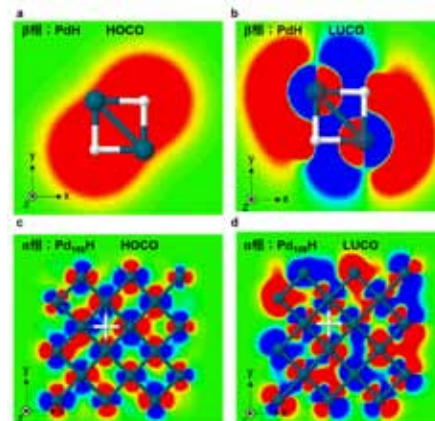


図. (a) (b) β 相の (a) 最高被占結晶軌道 (HOCO) 及び最低空結晶軌道 (LUCO). (c) (d) α 相の (c) HOCO と (d) LUCO. (緑は Pd 原子, 白は H 原子を表す.)

[1] T. B. Flanagan and W. A. Oates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1991**, *21*, 269.

[2] D. A. Papaconstantopoulos *et al.*, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 141.

P35 ロジウム炭化物の磁性評価

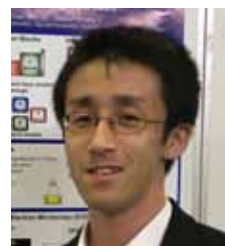
脇坂 拓生^a, 草田 康平^a, 林 幹大^a, Xie Wei^b, 古山 通久^b,
Natalia Mueller^c, 坂田 修身^c, 北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻

^b 九州大学 稲盛フロンティア研究センター 次世代エネルギー研究部門

^c 物質・材料研究機構 技術開発・共用部門 高輝度放射光ステーション

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



元素周期表において 118 種の元素が存在する内, 安定で我々が使用できる元素は 80 種程度である. これらの元素を混ぜ合わせることで様々な機能・物性を有する材料が創出されている. しかしながら, 原子レベルで混合できる元素の組み合わせは限られている. 近年, ナノサイズ化することで, バルクでは相分離する元素対からなる固溶合金が作製され, ナノ物質における材料開発の可能性が広がっている^[1].

しかし, その多くは金属元素の組み合わせであり, 特に触媒として有用な白金族元素と地球上で豊富に存在する窒素, 炭素等の軽元素の組み合わせは十分に研究されていない. この組み合わせはバルクでは安定な合金を形成しにくく, 実験的に報告されている例は極めて稀である. 我々は, このような組み合わせの一つであるロジウム炭化物の合成に世界で初めて成功した^[2]. 今回我々は, SQUIDによる磁性測定を行い, 計算によるDOSとの比較を行った.

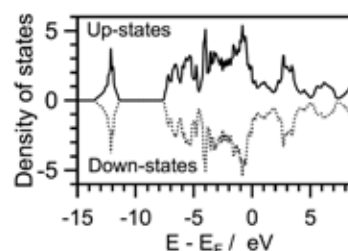


図 Total density of states of Rh₂C

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

[2] 脇坂拓生 他, 第14回LTM講演会・研究交流会 (2016)

P36 貴金属ナノ粒子へのホウ素の導入による新規ナノ構造の発現

小林 佳吾^a, 小林 浩和^{a,b}, 草田 康平^a, 吳 冬霜^a, 前里 光彦^a, 林 幹大^a,
山本 知一^c, 吉岡 聡^c, 松村 晶^{c,d}, 鳥山 誉亮^d, 杉山 武晴^e, 河口 彰吾^f,
久保田 佳基^g, 中西 寛^{h,i}, 北川 宏^a

^a 京都大学 理学研究科 化学専攻 ^b JST さきがけ

^c 九州大学 工学研究院 エネルギー量子工学部門 ^d 九州大学超顕微解析研究センター

^e 九州大学シンクロトロン光利用研究センター ^f JASRI/SPring-8

^g 大阪府立大学 理学系研究科 物理科学専攻 ^h 明石工業高等専門学校 ⁱ 大阪大学 工学研究科

E-mail : kobayashi9196@kuchem.kyoto-u.ac.jp



金属がナノメートルサイズになると, バルクと異なる物性や新規構造を発現することが知られる. 例えば, バルクで相分離するパラジウム (Pd) とルテニウム (Ru) はナノサイズ化により固溶することが報告されている^[1]. 本研究ではp軌道を価電子軌道に持つホウ素 (B) をPd単体およびPd-Ru固溶合金ナノ粒子に導入することで, 結晶構造や電子状態に及ぼす影響を探った. 元素マッピングの結果, ホウ素がPdとPd-Ruナノ粒子内部に導入され, それぞれPd-BおよびPd-Ru-Bナノ粒子を形成していることが確認された. 本研究により, 未報告のPd-Bナノ構造を創出した^[2]とともに, 従来バルクでも合成されていないPd-Ru-B三元系アモルファス合金の合成に成功した (Fig.)

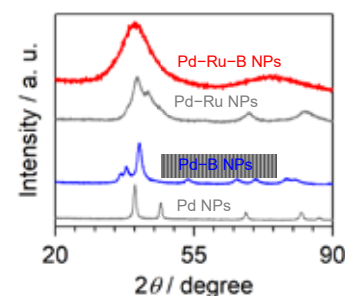


Fig. X-ray diffraction patterns of nanoparticles

[1] K. Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1864 (2014)

[2] K. Kobayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 6578 (2017)

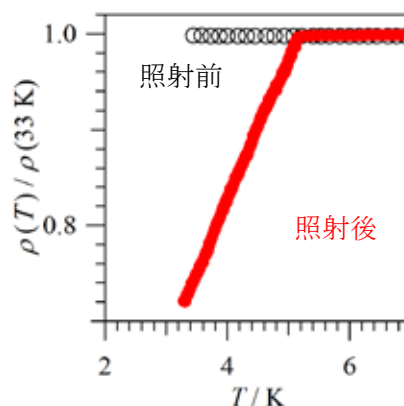
P37 低温下水素イオン照射による Pd 薄膜の超伝導

鈴木 直也, 中山 亮, 前里 光彦, 北川 宏
京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室
E-mail : nsuzuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp



水素は、様々な物質と相互作用することができ、
- 1 から + 1 の間で自由な電荷状態を取りうる。そのため、水素導入は物性制御の手法として有用である。我々は、in situ での温度可変電気伝導度測定ができる水素イオン照射装置を開発した¹⁾。水素イオン照射を利用することで、原理的には自由な量の水素を物質に導入することが可能である。水素吸蔵金属として知られる Pd は、既存の手法における最高水素濃度の H/Pd~1 付近で超伝導に転移する²⁾。

我々は、Pd 薄膜に対して水素イオン照射を行うことで既存の手法では難しい水素濃度を実現し、その領域における超伝導の観測を目指した。本研究では、DC マグネトロンスパッタ法により 50 nm の Pd 薄膜を作製した。この試料に対し、33 K において水素イオン照射を行った。この時、 1.5×10^{18} ions cm^{-2} の照射を行った後、超伝導を示唆する電気抵抗率の急激な減少を見出した。(図 1)



- 1) R. Nakayama, N. Suzuki, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 123904 (2017)
- 2) T. Skořkiewicz *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**, 2670 (1974)

図 1. 水素イオン照射後の Pd 薄膜における超伝導転移

P38 電子求引基であるシアノ基を導入したニッケルジチオレン錯体のプロトン化体の合成と物性

木村 要二郎, 林 幹大, 前里 光彦, 北川 宏
京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室
E-mail : y.kimura@kuchem.kyoto-u.ac.jp



水素結合型固体は、プロトン移動のみならずプロトン共役電子移動に誘起された特異な電子構造を有し、新奇な物性を示すため、注目されている。これまで、水素結合型固体の研究は主に π 電子系を有する有機分子を対象に行われてきた。しかし、 π 電子と d 電子を有する金属錯体では、その多彩な電子構造にもかかわらず、水素結合型固体としての研究例は少ない。金属ジチオレン錯体は、金属の d 軌道とジチオレン配位子の π 軌道が混成しており、金属イオンと有機分子の両方の電子的特徴を示す。このような錯体群の水素結合格子は、その多彩な電子構造とプロトン移動とを融合し、特異な物性の発現をもたらす可能性がある。

今回、電子吸引基であるシアノ基をプロトン受容が期待されるピラジン環に導入した金属ジチオレン錯体(錯体 **1**)にプロトン付加を行い、新規錯体(錯体 **1H₂**)を得た。X 線構造解析及び光学測定により、結晶中では、錯体 **1H₂** が一次元の π スタックカラムを形成し、各カラム同士が結晶溶媒を介した水素結合により安定化されていることを明らかとした(Figure 1)。



Figure 1. Crystal structure of complex **1H₂**.

P39 hcp 及び fcc 構造 Ru ナノ粒子の形成メカニズムの解明

荒木直樹^a, 草田康平^a, 吉岡聡^b, 杉山武晴^c, 伊奈稔哲^d, 北川宏^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室,

^b九州大学 工学研究院, ^c九大 RCSLA, ^dJASRI/SPring-8

E-mail : araki.naoki.77m@ssc.kuchem.kyoto-u.ac.jp



多くの遷移金属は、バルクでは体心立方構造、面心立方構造(fcc)、六方

最密構造(hcp)のいずれか 1 種類の構造を持つ。ルテニウムはバルクでは、全温度領域で hcp 構造をとるが、最近ナノ粒子において、準安定な fcc 構造を選択的な合成する方法が発見された。金属前駆体を変えることで、結晶構造の制御ができ、RuCl₃ からは hcp 構造、Ru(acac)₃ からは fcc 構造が形成される[1]。これらの形成メカニズムを解明することは、他の金属元素においても結晶構造を制御する際の指針となることが期待される。本研究では、このメカニズムを解明することを目的に、ナノ粒子の形成過程を X 線吸収微細構造解析(XAFS)等を用いて調べた。金属イオンの還元速度や、結晶成長速度の違いが確認され、これは前駆体由来の配位子と金属原子との間の結合力の差が結晶構造制御に寄与していると示唆される。

[1] K.Kusada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 5495 (2013)

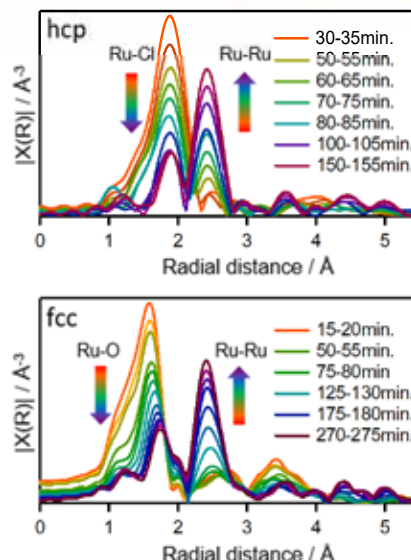


図 in situ XAFS スペクトルの時間変化 上: hcp, 下: fcc

P40 電子アクセプター性を有する新規 4 本鎖 MX-tube 錯体の合成

青木 健太郎, 大坪 主弥, 北川 宏

京都大学 理学研究科 化学専攻 固体物性化学研究室

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



一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)は、金属とハロゲンが直線状に並んだ骨格を持ち、構成要素の置換により電子状態を系統的に制御できるという特徴がある。近年、次元性の拡張という観点から、有機分子で鎖を架橋した 4 本鎖 tube 型 MX 錯体(MX-tube)^[1]が合成され、鎖の本数に依存した特異な電子状態が見出された。今回我々は、架橋配位子として電子アクセプター性の配位子(N,N'-di(4-pyridyl)-1,4,5,8-naphthalene-tetracarboxy diimide: DPNDI)を用いて、電気伝導性を有する新規 MX-tube 錯体の合成を目指した。DPNDI と白金錯体 Pt(dach)(NO₃)₂ (dach: 1,2-diaminocyclohexane)を 1 カ月間加熱攪拌して、四角形錯体[Pt(dach)(DPNDI)]₄(NO₃)₈ を合成した。得られた四角形錯体を臭素酸化して、新規 MX-tube 錯体 [Pt(dach)(DPNDI)Br]₄(PhSO₃)₈ を合成した。粉末 X 線回折パターンからは、高い結晶性を有する目的物の生成が示唆された。また、Raman 分光測定からは、Pt-Br 伸縮振動に帰属される高次の倍音を伴った強い共鳴 Raman 散乱が観測された。これから、各一次元鎖が Pt^{II}/Pt^{IV}の混合原子価状態であることが示唆された(Fig.1)。

[1] K. Otsubo *et al.*, *Nat. Mater.*, 10, 291 (2011)

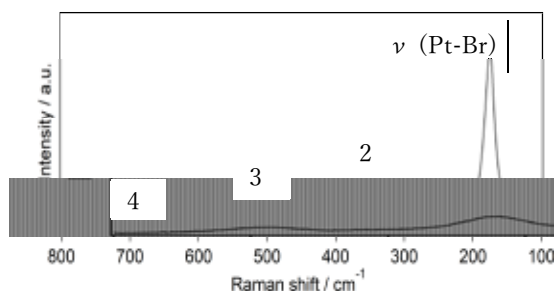


Fig.1 MX-tube 錯体

[Pt(dach)(DPNDI)Br]₄(PhSO₃)₈ のラマンスペクトル

P41 クロラニル酸-2-ピロリドン錯体の水素結合テープの水平移動に由来する単結晶-単結晶相転移

堂ノ下将希^a, 林 幹大^a, 池田 龍一^a, 河口 彰吾^b, 杉本 邦久^b,
山村 泰久^c, 齋藤 一弥^c, 北川 宏^a

^a京大院理化 ^bJASRI/SPring-8 ^c筑波大院数理解物質

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



分子性結晶では分子間相互作用の僅かな変化により物性が大きく変化するため、構造相転移の研究が盛んに行われている。我々は、プロトンアクセプター(A)である 2-ピロリドンとプロトンドナー(D)であるクロラニル酸の、2 : 1 の組成比を有する分子錯体 (PyCA) に着目し、構造相転移を調査してきた。これまでに我々は、PyCA の結晶が温度可変に付随し逐次相転移 (High A⇒Low B⇒High B) を示すことを明らかとしている。この相転移では、D-A 間の水素結合からなる水素結合テープ(Fig.a)の積層のずれが大きな役割を果たす。今回我々は、単結晶試料を用いた実験から、この逐次相転移が単結晶-単結晶相転移で進行することを見出した。加えて、より詳細な構造解析から、ピロリドン分子の立体配座の関与する互変転移 (High A⇌Low A) が、この逐次相転移と競合することを明らかとした(Fig.b)。本発表では、High A 相の結晶を用いた温度可変 X 線回折測定、³⁵Cl-NQR 測定および熱分析の結果を考察し、PyCA の相転移挙動について議論する。

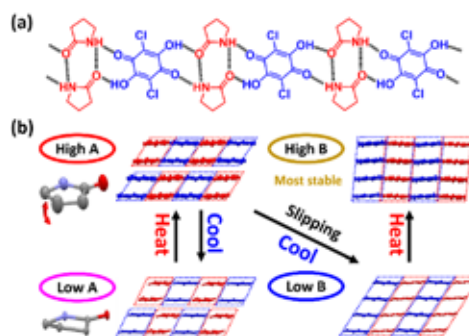


Fig. PyCA の(a)水素結合テープと(b)相転移の概略

P42 Cu(111)表面における水-NO 複合体の形成とその鎖状成長

越田 裕之^a, 八田 振一郎^a, 奥山 弘^a, 塩足 亮隼^b, 杉本 宜昭^b,
有賀 哲也^a,

^a京都大学 理学研究科 化学専攻 表面化学研究室

^b東京大学大学院新領域創成科学研究科 物質系専攻

E-mail : koshida.hiroyuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp



Cu 表面における一酸化窒素(NO)の吸着や反応性は、排気ガスの無害化といった不均一系触媒反応と関連し、その理解は重要である。実際の反応系を考慮すると、その表面は NO 以外の化学種も同時に吸着した状態、すなわち共吸着系が一般的である。今回我々は、走査プローブ顕微鏡 (STM, nc-AFM) による原子レベル観察と振動分光 (EELS) を用い、Cu(111)表面における NO と水分子の共吸着系を調べた。水分子は大気中にありふれており、したがってその効果を調べることに意義がある。実験はすべて低温 (LHe, LN₂ 温度), 超高真空 (1×10⁸ Pa) 環境で行った。

NO と水分子を共吸着させると、最小の構造として三菱状の構造が観測された。STM による分子操作、nc-AFM による観察により、三菱状の構造は NO₄ 分子と水 3 分子が混ざって形成される複合体, (NO)₄-(H₂O)₃ であることがわかった。さらに水蒸気曝露量を増やすと、三菱状の構造からなる鎖状構造が観測され、NO は水分子と混合層を形成することが示された。この水-NO 複合体・混合層の形成には、分子間にはたらく引力的な相互作用が寄与している。我々はその引力的な相互作用の起源として、NO-NO 間に形成される共有結合^[1,2]に加え、Cu(111)表面によって増強される、水-NO 間の静電相互作用を提唱する^[3]。

[1] A. Shiotari et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 134705 (2014).

[2] H. Koshida et al., *J. Chem. Phys.*, **145**, 054705 (2016).

[3] H. Koshida et al., *J. Phys. Chem. C*, submitted.

P43 In/Si(111)表面上のフタロシアニン分子の吸着状態の研究

綾 遥奈, 八田 振一郎, 奥山 弘, 有賀 哲也

京都大学 理学研究科 化学・表面化学研究室

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



有機無機界面の研究は、電子デバイスへの応用に重要であり、とりわけ薄膜材料としてのフタロシアニン分子は多様な金属錯体を作り、電子状態などの物性が変化することから関心が高まっている。本研究では In/Si(111)表面に蒸着した銅フタロシアニン分子(CuPc)の吸着状態の蒸着量及び温度による変化を低速電子回折法(LEED)を用いて観察した。低被覆率の場合、室温ではリング状の回折パターンが観測されるが、蒸着量を増やすとリング半径は大きくなり、単分子層付近で超格子スポットが観測された。さらに、低被覆率表面の温度を下げていくと、ある温度でリング状の LEED パターンが単分子層で観測される超格子スポットに変化する様子が観察された。これは他種の金属基板を用いた同様の研究によると、室温では反発的な分子間力によって無秩序な配向に分子が並んでいたのが、温度を下げることによって凝集した状態が有利になり、長距離秩序が生じてスポット化するからだと言われている。[1] この超格子スポットが存在できる上限温度は被覆率とともに上昇することが分かった。さらに LEED パターンがリングからスポットに変化するまでの分子の吸着状態を LEED パターン強度の動径分布関数から考察した。

[1] Ingo Kröger et al. NJP 12 083038, (2010)

P44 N ドープ Li₂S-P₂S₅ 系 Li⁺イオン電解質の固体高分解能 NMR

野田泰斗^a, 高倉希^a, 木村拓哉^b, 林晃敏^b, 辰巳砂昌弘^b, 竹腰清乃理^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b大阪府立大学 工学研究科 物質・化学系専攻

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



近年、Li₂S-P₂S₅ 系ガラスおよびガラスセラミック電解質において、窒素添加による Li⁺イオン伝導度ならびに化学的安定性の増大が報告された。しかし構造と伝導経路が未解明で、窒素がどのように性能向上に寄与しているのか議論がある。本研究では、窒素ドープ Li₂S-P₂S₅ 系電解質の局所構造の解明を目的に、固体高分解能 NMR による解析を行った。

ボールミリングにより (75-1.5x)Li₂S·25P₂S₅·xLi₃N 系ガラス (x = 0, 10, 20) を合成し、x = 10 のガラスを転移点で加熱することによりガラスセラミック試料を得た。これらの ⁷Li/³¹P MAS NMR の定量測定を 11.4 T の磁場中で MAS 速度 20 kHz で行った。

³¹P MAS NMR スペクトル (図 1) は 83 ppm と 106 ppm に各々 PS₄ と P₂S₆ と帰属される信号に加え、65 ppm に新たな信号を示した。この信号位置は既報の硫化物のものとも酸化物のものとも異なる。また、その信号強度は合成時の窒素仕込み量に比例して増大した。以上のことから 65 ppm の信号は窒素と結合したリン由来の信号であり、窒素がリンと結合することが諸性能の向上に寄与していると考えられる。ガラスセラミックについては当日報告する。

本研究は JSPS 科研費 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と機能」(JP16H06440)の助成を受けた。

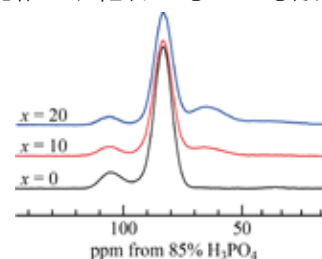


図 1 x = 0, 10, 20 のガラス試料の ³¹P MAS NMR スペクトル。

P45 固体 NMR を用いたシステイン保護 CdSe クラスターの リガンド-表面結合の定量解析

栗原 拓也, 野田 泰斗, 竹腰 清乃理

京都大学 理学研究科 化学専攻 分子構造化学研究室

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



有機分子をリガンドとして液相合成される半導体ナノ粒子では, その有機分子の官能基と無機元素が相互作用する粒子表面の構造が物性や機能に影響を及ぼすことが知られている. しかし, これまで分光法によってリガンドと表面原子との化学結合の存在が直接的かつ定量的に明らかにされたことはなかった. 本研究では, 固体 NMR を用いてリガンド-表面間の化学結合の有無, 更に結合形成の割合およびその結合長の解析を行った.

2 つの核スピン間に生じる相互作用には, 核間距離に依存した双極子相互作用と化学結合を介した J 相互作用がある. 本研究ではこれらの相互作用を利用した 2 種類の実験を, システインをリガンドとして合成した CdSe クラスターに対して相補的に適用し, CdSe クラスターにおけるアミノ基-表面結合の定量解析を行った.

J 相互作用を利用した実験では, アミノ基の N は表面 Cd と結合しており, 一方 Se とは結合していないことを, シグナルの有無によって直接的に明らかにした (右図). 更に, J 相互作用を用いない実験で得た ^{15}N のシグナルとの強度比較により, リガンドのシステイン全体のうち~4 割のアミノ基が Cd と結合していることが判明した. また, 双極子相互作用を利用した実験により, その結合長の解析も行った.

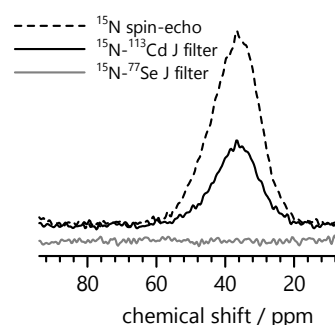


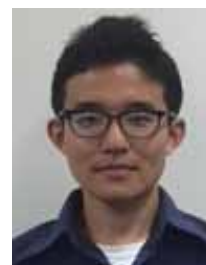
図 ^{15}N NMR スペクトル

P46 フェリ磁性体の角運動量補償温度近傍におけるスピント ランスファトルク

奥野 堯也^a, Duck-Ho Kim^a, Se-Hyeok Oh^b, 平田 雄翔^a, 西村 幸恵^a,
Se Kwon Kim^c, 吉川 大貴^d, 二川 康宏^d, 塚本 新^d, 塩田 陽一^a,
森山 貴広^a, Kab-Jin Kim^e, Kyung-Jin Lee^b, 小野 輝男^{a,f}

^a京大化研, ^b高麗大学校, ^cカリフォルニア大, ^d日大理工,

^e韓国科学技術院, ^fスピントロニクス学術連携研究教育センター



E-mail : okuno.takaya.35u@st.kyoto-u.ac.jp

フェリ磁性体は, 反強磁性的に交換結合した副格子を有するため, 局在電子の正味角運動量がゼロとなる角運動量補償温度(T_A)を持つことが知られている. 我々は, フェリ磁性体 GdFeCo におけるスピントランスファトルク (STT, 伝導電子と局在電子の交換結合に起因するスピン角運動量移行トルク) の方向が T_A の近傍で反転することを実験的に観測した (図 1). さらに, 集団座標法をフェリ磁性体に一般化することによって, STT の 2 成分を温度の関数として分離し, T_A に関して断熱 STT が反対称, 非断熱 STT が対称な温度依存性を示すことを明らかにした. 本講演ではその詳細を発表する.

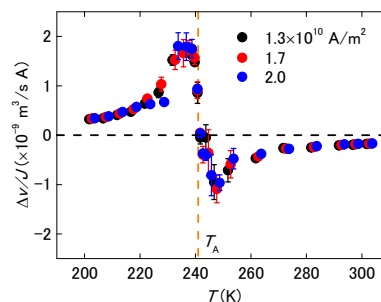


図 1 STT に起因する磁場駆動磁壁速度変化 $\Delta v/v$ の温度依存性.

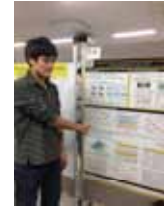
P47 スピンホール効果による CoO の磁化のスピントルク制御

小田研人^a, 森山貴広^{a,b}, 飯野達也^a, 池淵徹也^a, 小野輝男^{a,b}

^a京都大学 化学研究所 ナノスピントロニクス分科

^b大阪大学 基礎工学研究科附属 スピントロニクス学術連携研究教育センター

E-mail : oda.kento.76e@st.kyoto-u.ac.jp



一般に、反強磁性体は共鳴周波数がテラヘルツ領域にあることや、漏れ磁場が無いなどの特色を持つ。その特性を積極的に利用した新規素子も提案され、反強磁性スピントロニクスの研究が現在盛んに行われている。近年、Pt/NiO/Pt の三層構造を用いて反強磁性 NiO のネールベクトルを、スピントルクによりスイッチングしたという実験結果が報告された[1]。しかし、この報告では研究対象とした物質が NiO のみであるため、その物理的機構は十分に明らかでない。そこで本研究では、CoO を用い同様の測定をした。

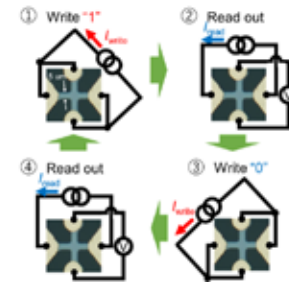


図1 実験手順

MgO(001)基板上に Pt(4 nm)/CoO(10 nm)/Pt(4 nm)をスパッタリング法により成膜後、ホールバー形状に加工した(図 1)。この素子に電流 I_{write} を印加して CoO のネールベクトルを操作し、読取り電流 I_{read} を流すことでネールベクトルの方向を検出した。その結果を図 2 に示す。 I_{write} の方向に応じて R_{Hall} の値が切り替わることから、CoO のネールベクトルのスイッチングが示唆される。本講演では、これらの結果を詳細に議論する。

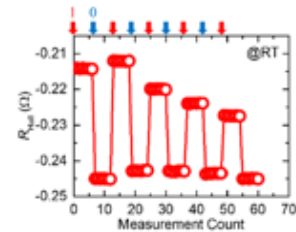


図2 実験結果

[1] T. Moriyama, *et al.*, arXiv: 1708.07682

P48 Pt/Co 薄膜におけるキュリー温度の電界変調の微視的起源

安藤 冬希^a, 山田 貴大^a, 小山 知弘^b, 石橋 未央^a,

塩田 陽一^a, 森山 貴広^a, 千葉 大地^b, 小野 輝男^a

^a京都大学 理学研究科 化学専攻

^b東京大学 工学部

E-mail : ando.fuyuki.68s@st.kyoto-u.ac.jp



キュリー温度 T_C は磁性材料における最も基礎的な物性の一つであり、電界によって強磁性遷移金属の T_C を制御できることが報告されている。しかし、その実験結果は電子密度や磁気異方性の電界変調から予想される結果と異なる傾向を示しており、物理的起源がこれまで不明瞭であった。一方で、近年の第一原理計算では、Pt/Co 薄膜の内因的な電界効果による交換定数 J_{ex} の変化が T_C の変調の機構として提案されている。本発表では、低温領域での磁化の温度依存性から Pt/Co 薄膜の J_{ex} の電界効果を評価し、これが T_C の電界変調の起源であることを明らかにしたため、その結果を報告する。

測定した試料は、垂直磁化した Pt/Co 薄膜、誘電層 (MgO/HfO₂)、上部電極 (Cr/Au) から成るキャパシタ構造となっている。電界印加下で超伝導量子干渉磁束計によって磁化の温度依存性を測定し、ブロッホの $T^{3/2}$ 則から J_{ex} の電界変調を評価した。これを T_C の電界変調と比較した結果を図 1 に示す。これらが線形関係になることから、 J_{ex} の電界変調により分子場理論に従って T_C が変化するということが明らかとなった。

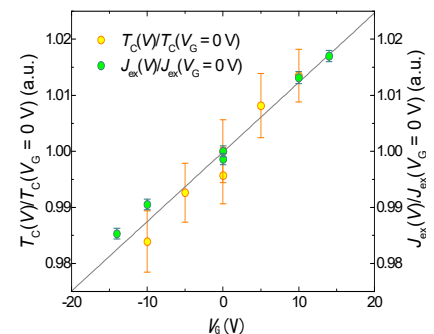


図1 J_{ex} と T_C の電界変調の比較

P49 Origin of Threshold Current Density for Asymmetric Magnetoresistance



Tian Li^a, Sanghoon Kim^a, Seung-Jae Lee^b, Seo-Won Lee^b, Tomohiro Koyama^c, Daichi Chiba^c, Takahiro Moriyama^a, Kyung-Jin Lee^b, Kab-Jin Kim^{a,d}, Teruo Ono^{a,e}
^a ICR, Kyoto University ^b Korea University ^c Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, The University of Tokyo ^d Department of Physics, KAIST ^e CSRN, Osaka University
E-mail : li.tian.23z@st.kyoto-u.ac.jp

As one of plenty of physical phenomena in ferromagnetic and non-magnetic metal bilayers, an asymmetric magnetoresistance (MR) in FeNi alloy/Pt bilayer has been recently reported [1-3]. To reveal the origin of asymmetric MR, we investigate the current density dependence of asymmetric MR under various magnetic fields [2]. The results demonstrate that asymmetric MR below a threshold current density is not affected by the external magnetic field up to 8.9 T, which is consistent with the scenario of THz magnon generation [1]. On the other hand, the rapid increase of the asymmetric MR above the threshold is strongly suppressed by magnetic field, suggesting that spin-torque-induced inhomogeneous magnetization excitation, lying in GHz scale, is responsible for the rapid increase of asymmetric MR above threshold current density. Our results suggest that the asymmetric MR has two origins: the spin-torque-induced GHz inhomogeneous magnon excitation and the spin-flip-induced THz magnon excitation.

- [1] K.-J. Kim *et al.*, arXiv:1603.08746.
- [2] T. Li *et al.*, Appl. Phys. Express **10**, 073001 (2017).
- [3] C. O. Avci *et al.*, Nat. Phys. **11**, 570 (2015).

P50 フェリ磁性体の角運動量補償温度近傍におけるデピニングおよびフロー領域間の磁壁ダイナミクス遷移



平田雄翔^a, Duck-Ho Kim^a, 奥野堯也^a, 西村幸恵^a, 二川康弘^b, 吉川大貴^b, Wooseung Ham^a, Sanghoon Kim^a, 塚本新^b, 塩田陽一^a, 森山貴広^a, Kab-Jin Kim^c, 小野輝男^a
^a京大化研, ^b日大理工, ^c韓国科学技術院

E-mail : hirata.yuushou.33x@st.kyoto-u.ac.jp

フェリ磁性体 GdFeCo は、反強磁性的に交換結合した副格子磁化を有するため、正味の角運動量がゼロとなる角運動量補償温度(T_A)を持つ。 T_A における反強磁性スピンドダイナミクスに起因して、フェリ磁性体の磁場駆動磁壁速度が T_A で極大値をとるという報告が最近なされた[1]。本研究では、フェリ磁性体 GdFeCo を用いて、 T_A 近傍における磁壁速度の磁場依存性及び温度依存性を、デピニング領域からフロー領域にかけて調査した。その結果、磁壁速度の温度依存性をとると、一定値よりも大きい磁場の下では磁壁速度は T_A で極大値をとるが、それ以下では磁壁速度が極大値をとる温度と T_A は一致しないことが分かった(図1)。

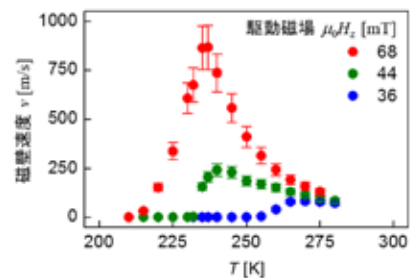


図1 磁壁速度の温度依存性

- [1] Kab-Jin Kim *et al.*, Nature Materials **16**, 1187–1192 (2017).

P51 フラストレート磁性体 ZnFe_2O_4 のスピングラス様磁性

中辻 健太, 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 : nakatsuji.kenta.54e@st.kyoto-u.ac.jp

“ランダムネスの無い系がガラス転移を示すか?”は 21 世紀に残された物理の問題の一つである. 我々はそのモデルケースとしてフラストレート磁性体に注目している. フラストレート磁性体の中には, 希薄磁性体などのスピングラス物質の様に顕なランダムネスがなくてもスピングラス様磁性を示すものがある. その一例としてスピネル化合物 ZnFe_2O_4 があり, 20 K 付近でスピングラス転移をするという報告がなされているが[1], 強い試料依存性も報告されている[2]. 今回フラックス法により純良な ZnFe_2O_4 の単結晶を作製することが出来たので, 詳細にその磁気特性を調べた.

磁化率の温度依存性から, その磁気状態は(I) 零磁場冷却(ZFC)磁化率と磁場中冷却(FC)磁化率が一致する常磁性状態($T > 200$ K), (II) ZFC 磁化率と FC 磁化率に弱く差が現れる温度域($20 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$), (III) ZFC 磁化率と FC 磁化率が大きく離れる温度域($T < 20 \text{ K}$)に分けられることが分かった. ZFC 磁化率と FC 磁化率に差がみられる(II)と(III)の温度域の磁気状態を知るために, 50 K と 12 K において様々な待ち時間で ZFC 磁化緩和測定を行い, ガラス相関の発達などを観測したので, その結果を報告する.

[1] M. A. Hakim et al., Physica B 406, 48 (2011).

[2] T. Usa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2834 (2004).



P52 カゴメ格子強磁性体 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の NMR 測定

河村 拓郎, 和氣 剛, 田畑 吉計, 中村裕之
京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : kawamura.takuro.68s@st.kyoto-u.ac.jp

強磁性体 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ は Co-Sn 金属層が Sn-S ブロックに隔てられる形で層をなし, Co が 2 次元カゴメ格子に配置されている. 2K での自発磁化は $0.3 \mu_B/\text{Co-atom}$ で, キュリー温度は $T_C = 174 \text{ K}$ である. カゴメ格子構造をとる物質では DM 相互作用や隣接する磁気モーメント間の相互作用に生じる磁気フラストレーションによって長周期構造やスキルミオンなどの非自明な磁気秩序が発現している可能性がある. 実際ごく最近, T_C 直下で磁化率, 交流磁化率の異常および 10 秒以上の時間スケールの遅いスピンドYNAMICS が観測され, 非自明な磁気相の存在が指摘されている[1]. 本研究は $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ に対し NMR 測定を行うこ

とで, マクロな磁気測定ではわからないこれらの磁気秩序について知見を得ることを目的とする. 図は 4.2 K における NMR の周波数索引を行った結果であるが, 強磁性秩序によるスペクトルが観測されており, Co サイトに 4T 程度のトランスファー磁場がかかっている事がわかる. 低周波側にスペクトルが広く裾を引いており, DM 相互作用などによる非共線的なスピン変調がかかっている可能性もあり, 現在検討中である.

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

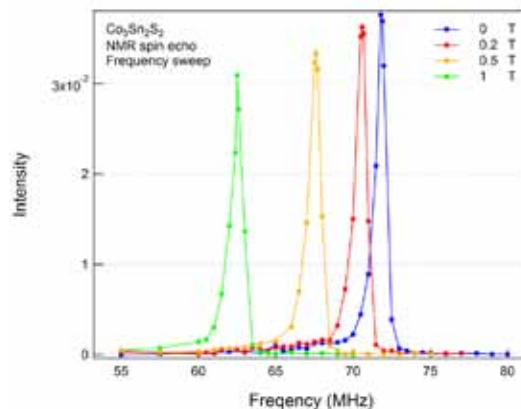


図 SEQ 図 * ARABIC 1
 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 周波数索引

P53 雰囲気制御による Ce 置換 SrM 型フェライトの合成

井上 剛^a, 和氣 剛^a, 田畑 吉計^a, 中村 裕之^a

^a京都大学 工学研究科 材料工学専攻 磁性物理学研究室

E-mail : inoue.go.78m@st.kyoto-u.ac.jp



M 型フェライト($AFe_{12}O_{19}$, $A=Ca, Sr, Ba, Pb$)は、安価で化学的に安定な永久磁石として広く普及している。磁気異方性を向上させるには、 Fe^{3+} の一部を Co^{2+} に置換することが有効であることが知られている。電荷補償のため、 Sr^{2+} の一部を希土類で置き換えがなされるが、現行の製品では La^{3+} が用いられている。我々は La^{3+} の代替として Ce に注目し、Ce 置換 SrM 型フェライトの合成を試み、焼結時の雰囲気と生成相について検討した。

M 相中の Ce の酸化数の上昇を期待し酸素雰囲気下において焼結を行うと、安定な化合物として CeO_2 の合成が促進され、M 相において Co イオンは 2 価, 3 価の状態が混在することが示唆された。また、La など他の希土類元素による置換と比較して、Ce 置換系では M 型フェライト相の格子体積が減少することが判明した。

P54 Investigation of the polarization state of terahertz radiation emitted by high- T_c superconducting Bi2212 mesas.

A. Elarabi^a, Y. Yoshioka^a, M. Tsujimoto^a, Y. Todaka^a, S. Fujita^a, I. Kakeya^a

^aIntegrated Function Lab, Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University.

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



Continuous-wave terahertz sources made of high- T_c superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212) have been extensively studied since it was discovered ten years ago. This type of THz sources is compact in size, with large tunable frequency ranges, and highly monochromatic radiations. Circularly polarized (CP) THz radiation is commonly achieved in labs by introducing optical devices (e.g., quarter wave plate) into the beam path. Nevertheless, monolithic generation of CP is highly in demand for compact and portable devices. In this study, we experimentally demonstrate the manipulation of the polarization state in Bi-2212 based devices monolithically using methods similar to that applied by Microstrip patch antennas. The achieved circular polarization state is determined by using the truncated edge square mesa shape and cylindrical mesa shape with notched sides as shown in Fig. 1(a) and Fig. 1(b) respectively. In cylindrical notched mesas the polarization state, as represented by the axial ratio (AR), was found to be as low as 0.8 dB, at a temperature of 30 K with an AR tunability between circular to elliptical polarization ($AR > 3dB$).

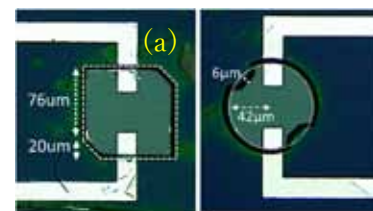


Fig. 1 (a) Truncated edge square mesa.
(b) Cylindrical mesa with notched

P55 Anomalous hyperfine structure of nitrogen dioxide in 602 – 617 nm region

Kohei Tada^{a,*}, Michihiro Hirata^b, and Shunji Kasahara^{b,c}

^a Graduate School of Engineering, Kyoto University

^b Graduate School of Science, Kobe University

^c Molecular Photoscience Research Center, Kobe University

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



Nitrogen dioxide ($^{14}\text{NO}_2$) is one of the important stable free radicals to investigate the intramolecular (i.e. inter-rovibronic quantum levels in a molecule) interactions such as the Renner-Teller and spin-orbit interactions. One can see characteristic hyperfine structures of $^{14}\text{NO}_2$ in its high-resolution spectra, due to the ^{14}N nucleus with a nuclear spin of unity. The hyperfine structure of the bright $A^2\text{B}_2$ electronic state is regarded to provide important information about the electronic state-mixing [1]. Recently we determined the hyperfine structure constants of $^{14}\text{NO}_2$ in 595 – 690 nm region, and we recognized that the Fermi contact interaction constants in 602 – 617 nm region are anomalously small and/or negative [2]. In this region a dark $C^2\text{A}_2$ excited state was reported to lie [3]. Then, we are now trying to understand this anomalous hyperfine structures, by considering the electronic state-mixing, particularly the interactions between $A^2\text{B}_2$ and $C^2\text{A}_2$.

[1] H. J. Vedder, G. Persch, and H.-J. Foth, Chem. Phys. Lett. **114**, 125 (1985). [2] K. Tada, M. Hirata, and S. Kasahara, J. Chem. Phys. **147**, 164304 (2017). [3] A. Weaver, R. B. Metz, S. E. Bradforth, and D. M. Neumark, J. Chem. Phys. **90**, 2070 (1989).

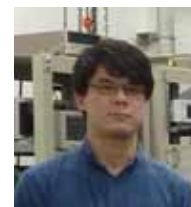
P56 S をドーピングした FeSe 系における ^{77}Se - NMR 測定

桑山 昂典^a, 松浦 康平^b, 水上 雄太^b, 笠原 成^c, 松田 祐司^c, 芝内 孝禎^b, 上床 美也^d, 藤原 直樹^a

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

^c 京都大学 理学研究科, ^d 東京大学 物性研究所

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



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

我々は、超伝導と各種ゆらぎの相関を調べるため、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.12$) において ^{77}Se -NMR を行い、核スピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度・圧力依存性を調べている。

今回の発表では、常圧および 3 GPa での $1/T_1 T$ の測定結果を報告し、ゆらぎと超伝導の相関について議論する予定である。

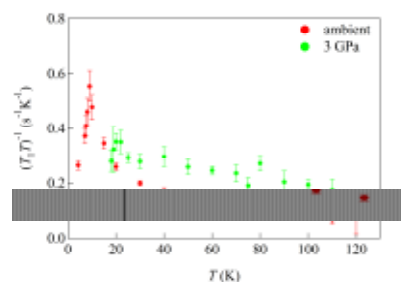


図 $1/T_1 T$ の温度依存性

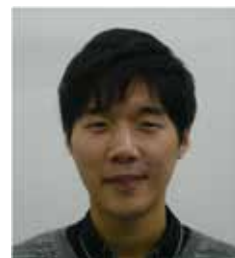
P57 定荷重式高圧下 NMR 装置の開発

中川悟志^a, 桑山昂典^b, 藤原直樹^b

^a京都大学 総合人間学部

^b京都大学 人間・環境学研究科

E-mail : satoshi3b-bernstein@i.softbank.jp



強相間電子系の中には、圧力を加えることで、超伝導や磁気秩序など多彩な現象が現れる物質が数多く存在する。中でも、LaFeAsO のような 1111 系の物質、FeSe のような 11 系の物質は、鉄系で高温超伝導が起こる物質として、注目が集まっている。これらの物質では、4.0 GPa 以上の圧力を加えると、量子相転移や量子臨界現象にかかわる興味深い現象が期待できる。核磁気共鳴 (NMR) 測定により、これらの電子状態について詳細な知見を得ることができる。

本研究では、定荷重方式高圧下 NMR 装置を開発した。この装置を用いることにより、常圧で測定するときと同じ大きさの試料を用いて 4.0 GPa での測定ができるようになった。この装置を用いて LaFeAsO_{1-x}H_x ($x = 0.6$) を高圧下において NMR 測定し、磁気秩序の消失という結果を得られた。

当日、その装置開発と加圧試験結果を発表する。



図 圧力セル周辺の写真