

# 目 次

第2号 2003年9月

## 研究ノート

- 溶媒和ダイナミクスの圧力効果 ミセル界面の溶媒和 . . . . . 原 公彦 . . 3  
高速回転する超低温冷凍機の建設と超流動<sup>3</sup>He の量子流体力学の研究  
. . . . . 石黒 亮輔・早田 恵美 . . 9  
パイロクロア型遷移金属酸化物  $Cd_2Re_2O_7$  の超伝導と磁気相関 . . . . . 吉村 一良 . . 16  
パイロクロア型酸化物  $Y_2Nb_2O_7$  の非磁性絶縁体状態  
. . . . . 深澤 英人・前野 悦輝 . . 31

## センター紹介

- 低温物質科学研究センター - 専任教官紹介 . . . . . 36

## サロン

- 私の研究事情 - 旧極低温研究室とのかかわりあい - . . . . . 後藤 喬雄 . . 39

- センタ - セミナ - 報告 . . . . . 44

## 運営委員会より

- 寒剤供給状況 本部キャンパス, 宇治キャンパス . . . . . 45  
各委員リスト 協議員会 運営委員会 . . . . . 47

- 投稿案内 . . . . . 48

- 編集後記 . . . . . 49

# Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)

Number 2, September 2003

## Table of Contents

### Research Reports

High Pressure Studies of Solvation Dynamics in Micellar Environment -----	Kimihiko Hara	3
Construction of High-Speed Rotating Cryostat for Ultra-Low Temperatures and Research on Quantum Fluid Dynamics of Superfluid $^3\text{He}$ -----	Ryosuke Ishiguro and Emi Hayata	9
Superconductivity and Magnetic Correlations in Transition-Metal Oxide $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore Structure -----	Kazuyoshi Yoshimura	16
Magnetic Ground State of the Pyrochlore Oxide $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -----	Hideto Fukazawa and Yoshiteru Maeno	31

### Featuring Article

Staff Members of Research Center for Low Temperature and Materials Sciences -----		36
---	--	----

### Salon

Memory of Research-Life : Relationship with Fomer Low Temperature Laboratory -----	Takao Goto	39
---	------------	----

LTM Center Seminars -----		44
---------------------------	--	----

### From Organizing Committee

Amounts of Cryogens Consumption Yoshida Campus, Uji Campus -----		45
Member of the Committees Steering Committee, Organizing Committee -----		47
Corrections		

Call for Manuscripts -----		48
----------------------------	--	----

Editors' Note -----		49
---------------------	--	----

## 溶媒和ダイナミクスの圧力効果 ミセル界面の溶媒和

### High Pressure Studies of Solvation Dynamics in Micellar Environment

原 公彦

京都大学低温物質科学研究センター

Kimihiko Hara

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

#### 1. はじめに

近年のレーザー実験技術の飛躍的な進歩によって、ピコ ( $10^{-12}$ ) 秒からフェムト ( $10^{-15}$ ) 秒の時間領域に至る超短パルスレーザー光を使った分子分光が可能となり、流体分子のダイナミクスに関する研究についてみても、この時間領域での回転、溶媒和、反応などのダイナミクスの実時間測定がおこなわれている [1]。これらの実験結果から、流体のダイナミクスについての分子論的な情報が得られ、計算機シミュレーションの結果との比較も可能となってきた。その結果、これまでの理論の見直し、あるいは新たな理論的発展の萌芽も期待されている。

溶液化学の研究における高圧実験の適用は、単一の溶媒について、溶液の粘性（あるいは密度）を大幅かつ連続的に変化させることを可能にする。したがって、通常の溶媒変化の方法では、相対的に大きな個々の分子に特別な相互作用のために隠れて見えてこない固有の効果が圧力効果の研究によって見えてくる可能性を秘めており、圧力効果の実験は流体のダイナミクスの有効な摂動の手段となる。また、拡散が支配する過程では、加圧によってダイナミクスは遅延化されるため、速い拡散過程を遅くして観測することができるばかりでなく、拡散過程と非拡散過程を識別することができる。

筆者らはこれまで、溶液中の溶質分子および溶媒分子の回転、溶媒和、反応のダイナミクスに興味を持っており、超臨界流体から高圧圧縮液相状態に至る広範囲な媒体粘性（密度）領域での溶媒効果、圧力効果の研究を行なっている。ここでは特に、最近行なっている時間分解蛍光分光によるミセル界面の溶媒和ダイナミクスの研究を中心に紹介する。

#### 2. 溶媒和時間の決定法

溶媒和時間 ( $\tau_s$ ) は、蛍光プローブ分子を用いた時間依存蛍光ストークスシフト (Time-dependent fluorescence Stokes shift; TDFSS) の測定によって決定される。Fig. 1 は TDFSS 法による溶媒和時間の決定の原理を示す。光励起によって、プローブ分子に瞬間的に双極子が誘起される。これに対して溶媒分子の運動は遅いので遅れて溶媒の再配向緩和が起こる。この新たな溶媒和状態への移行は蛍光スペクトルのシフトとして観測される。この溶媒再配向の緩和時間が溶媒和時間として定義され、蛍光スペクトルの時間発展として観測される。すなわち、次のようなスペクトルの応答関数  $G(t)$  として表現される。

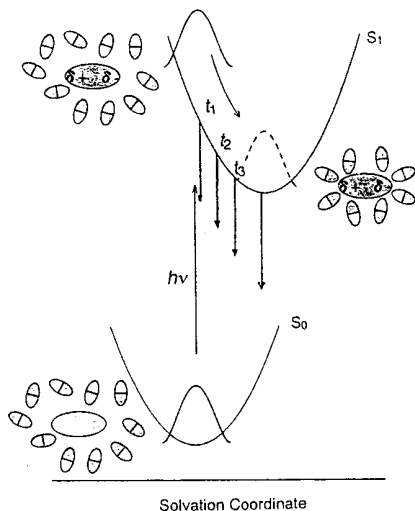


Fig. 1. Principle of time-dependent fluorescence Stokes shift due to solvation.

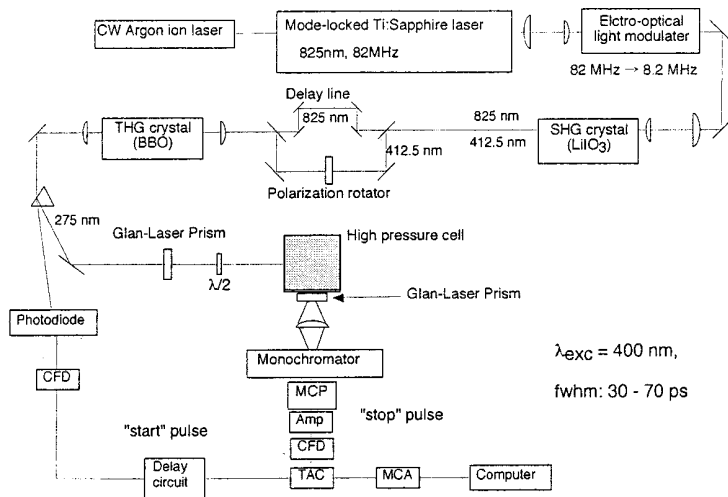


Fig. 2. Time-correlated single photon counting (TCSPC) laser system used for high-pressure studies.

$$C(t) = \{v(t) - v(\infty)\} / \{v(0) - v(\infty)\} \quad (1)$$

ここで、 $v(t)$ 、 $v(0)$ 、 $v(\infty)$  はそれぞれ時刻  $t$ 、 $0$ 、 $\infty$  での蛍光波数を表す。第 1 次の実験データは蛍光バンドについて、種々の波長で測定された一連の蛍光寿命の減衰曲線群から成っている。電子励起によって大きな電荷分布の変化を伴うクマリン誘導体が代表的な蛍光プローブ分子として用いられている。蛍光寿命の測定は時間相関光量子計数 (Time-correlated single photon counting, TCSPC) 法である。Fig. 2 は、筆者らが用いている Ti:Sapphire レーザーを光源とした TCSPC 装置の模式図である。時間分解能は  $\sim 50$  ps である。通常 5 nm 間隔で 10  $\sim$  15 個の波長で測定する。これらは次のような  $G(\tau)$  を装置応答関数とした指数関数の和で再現できる。

$$I(t) = \int_{-\infty}^t \left[ \sum_i^3 A_i \exp(t-\tau) / \tau_i \right] G(\tau) d\tau \quad (2)$$

これらの結果から時間分解蛍光スペクトルを構築する。 $\tau(t)$  としては、最大蛍光波数 ( $\nu_m$ ) と蛍光バンドの重心 ( $\nu_c$ ) との平均値を用いて (1) 式の  $C(t)$  を決定する。 $C(t)$  は必ずしも一成分指数関数的な溶媒緩和にならない。平均溶媒緩和時間  $\langle \tau_s \rangle$  は次式与えられる。

$$\langle \tau_s \rangle = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (3)$$

### 3. 均一溶媒の溶媒和

常圧ではこれまで、クマリン系の色素をプローブ分子とした TDFSS 測定によって、数多くの均一溶媒の  $\tau_s$  の値が決められている [2]。ここで特に、純水の  $\tau_s$  の値は 1 ps 以下で、380 fs と測定されていることを記しておく [3]。

我々は少し前に、一連のアルコール溶媒中でのクマリン 153 (Coumarin 153; C153) の TDFSS 測定を行い、 $\tau_s$  の圧力依存性を求めた [4]。圧力の増加、すなわち溶媒粘度 ( $\eta$ ) の増加に伴って、 $\tau_s$  は増大する。 $\eta$  に対する  $\tau_s$  のこのよう

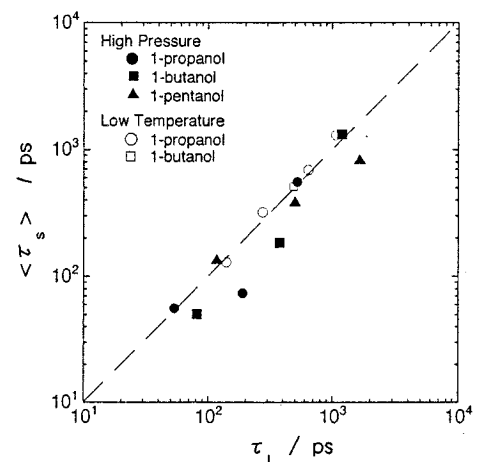


Fig. 3. Solvation times ( $\tau_s$ ) determined by high-pressure studies are compared with  $\tau_L$ .

な挙動は連続流体を仮定した流体力学モデルによって理解される。 $\tau_s$  を誘電緩和で定義される溶媒の縦緩和時間 ( $\tau_L$ ) と比較すると、我々が調べた範囲内では、高圧実験の結果と良く一致している (Fig. 3). 本実験の時間分解能である 50 – 70 ps 以上の時間領域に関する限り、 $\tau_s$  は  $\tau_L$  と良い対応関係にあることを示している。現在、我々は  $\text{CHF}_3$  超臨界流体中の低粘性領域での C153 をプローブとして TDFSS 測定を続けている。この領域では  $\tau_s$  は 10 ps 以下の時間となり、実験的には和周波発生 (Up-conversion) 法 [5]を用いることとなる。

#### 4. ミセルの界面の溶媒和

##### 4.1. ミセル界面の溶媒和構造と溶媒和ダイナミクス

ミセルとは、両親媒性の界面活性剤分子が水溶液中で、一定の“臨界ミセル形成濃度 (Critical micelle concentration; CMC)”以上の濃度で形成するナノサイズの分子集合体である。また、これは多分子系超分子 (Supramolecule) の典型的な例である。水中でのこのような疎水性分子や原子団の会合の駆動力は“疎水性相互作用 (Hydrophobic interaction)”である。炭化水素部分と水との間に働く疎水性相互作用と親水基間の静電相互作用の2種の力が拮抗している。疎水基があまり長くない界面活性剤分子では、親水基を水相に配向した球形の構造となる。Fig. 4 は水中での非イオン性ミセル界面近傍の溶媒和構造を模式的に示したものである。バルクの水層とミセルの間では親水基から成る水和相を形成する。これは“ステルン層 (Stern layer)”と呼ばれる。

このとき蛍光プローブ分子がステルン相に位置するように挿入されていることは、その蛍光波長、さらに TDFSS が観測されることから確認できる。すなわち、もし、プローブ分子がミセルの炭化水素鎖殻 (Hydrocarbon core) の部分に存在するのであれば、環境は全く無極性で TDFSS は観測できない筈である。一方また、バルク水相に存在すれば、バルク水の緩和を反映して、1 ps 以下のずっと早い溶媒和時間となる筈である。

ここで重要なことは、ミセル界面のステルン層に挿入された蛍光プローブ分子の TDFSS で観測される溶媒和ダイナミクスはとりもなおさずステルン層での水和構造とダイナミクスを反映しているということである。

常圧下でのミセル界面での溶媒和ダイナミクスの研究について、まず第一に、 $C(t)$  は 100 ps 以上の時間領域で二成分の緩和を示す。

$$C(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (4)$$

このことはミセル界面の水和層が均一な環境でないことの証拠である。さらに、これらの緩和時間はバルク水の緩和に比べて2桁以上も遅い[6]。このことはミセル界面で水の運動は、親水基との間で強く水素結合をしていることを反映して、非常に制限されていることを表している。このようにミセル界面での強く束縛された水は結合水 (Bound water) と呼ばれ、自由水 (Free water) との間の平衡が存在

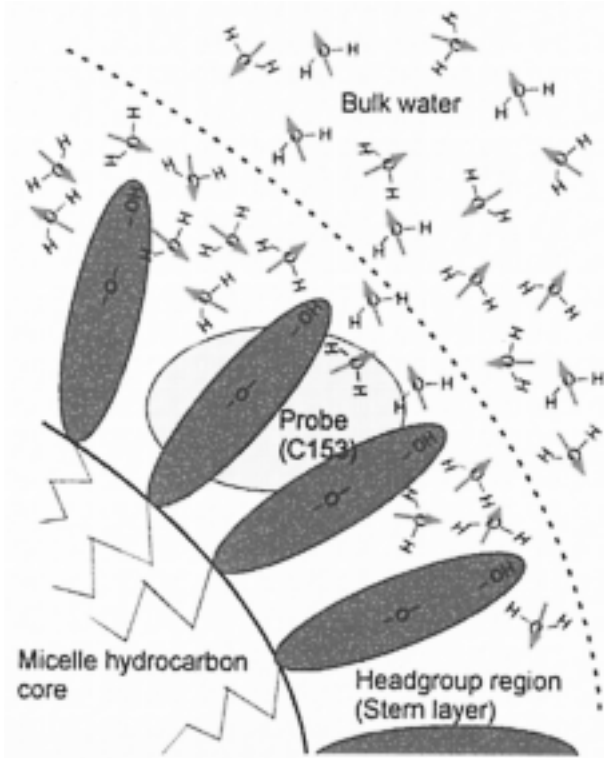


Fig. 4. Schematic illustration of TX 100 micellar interface (Stern layer).

していることが想定される．このような遅い緩和の出現とミセルのヘッドグループ間での水の架橋構造の存在について計算によるシミュレーションによっても検証されている [7]．また，ミセルのステルン層におけると同様の遅い緩和の存在は，逆ミセル内のウォータープール (Water pool) やシクロデキストリンの内部，脂質や蛋白質の界面やキャビティなどのような制限された環境での水の緩和でも観測される [8]．

#### 4. 2. 圧力効果の研究

これまで，種々のミセル物性に関する研究は数多く行われているが，圧力効果の研究は非常に少ない．特に，ダイナミクスに関する研究は皆無である．

これまでの圧力効果の測定について，電気伝導度の測定はミセルの CMC を精度よく決定できる．しかし，これはイオン性ミセルに限られる．この方法によるイオン性ミセルの圧力依存性の研究は古く，1962年に代表的なイオン性ミセルである Sodiumdodecyl sulfate (SDS) について行われた．CMC が圧力に対して反転を示すことが，S. D. Hamann によって始めて見いだされた [9]．その後，カチオン性のミセルを含め種々のイオン性のミセルについて同様の現象が報告された [10]．非イオン性ミセルについては，蛍光プローブ法による測定が有効な手段となる．プローブ分子の影響なしに CMC を決定することが重要である．我々はピレンの蛍光を利用して SDS の CMC が確かに圧力による反転現象を示すことを検証した [11]．

我々はさらに，代表的な非イオン性ミセルである Triton-X 100 (TX 100) について，2-*p*-Toluidinylnaphthalene-6-sulfonate (TNS) をプローブ分子とした蛍光プローブ法によって，加圧に伴う CMC の変化を観測した．Fig. 5 に示すように，CMC は 150 MPa から 200 MPa の圧力を境にして増加から減少へ転じることを検証した [12]．

また，ミセルあたりの界面活性剤分子の数を表すのがミセル会合数 (Aggregation number:  $n_{agg}$ ) であり，ミセルサイズについての重要な物性値である．我々は  $n_{agg}$  の圧力効果についても調べている．CMC の反転とほぼ同程度の圧力を境にして減少から増加へ転じることを見出ししている (Fig. 5)．詳細については元の論文を参照されたい [13]．

溶媒とダイナミクスについて，我々は，C153 を蛍光プローブ分子として，非イオン性の TX 100 ミセルとアニオン性の SDS ミセルについて，TDFSS の圧力依存性の測定を行っている．TDFSS が観測できるということは，周囲における極性環境を意味するもので，プローブ分子はミセルの中心の非極性炭化水素殻部分に位置するのではないことを表している．一方，本実験で得られた  $\tau_s$  の値は純水の  $\tau_s$  ( $\sim 310$  fs) [3] と比べて 3 桁以上遅い．これは，バルクの水のダイナミクスを反映しているのではないことを表している．したがって，C153 プローブ分子はミセルの親水基を含む外殻層の近傍に位置して，ミセル界面の影響でバルクの水と異なる構造をしているステルン層領域での情報を反映してい

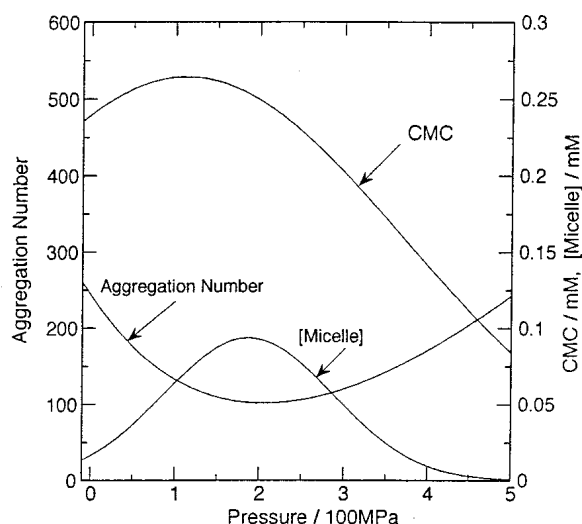


Fig. 5. Pressure effect on CMC, aggregation number ( $n_{agg}$ ), and micelle concentration for TX 100.

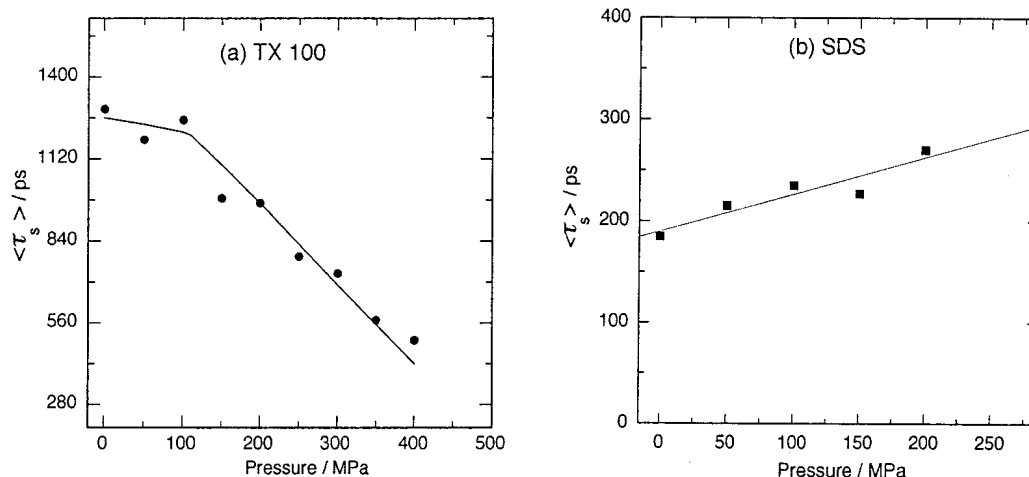


Fig. 6. Pressure dependence of  $\langle \tau_s \rangle$  for (a) neutral TX 100 and (b) ionic SDS micelles.

ると結論できる。

Fig. 6 (a), (b) はそれぞれ TX 100 ミセルと SDS ミセル環境での C153 に対する平均溶媒和時間 ( $\langle \tau_s \rangle$ ) の圧力依存性を示す [14, 15]。TX 100 では、CMC や  $n_{agg}$  のように反転こそ示さないが、およそ 100 MPa まではあまり変化しなく、それ以上の圧力では溶媒和時間は圧力の増加と共に減少する。それに対して SDS では反対に溶媒和時間は圧力の増加と共に増加する。このような逆の圧力効果は、中性ミセルとイオン性ミセルとの間でのステレン層構造の違いに起因していると思なせる。ヘッドグループのサイズは互いに大きく違っている。ステレン層の厚さについても、TX 100 ミセルでは約 2.5 nm、SDS ミセルでは 0.6~0.9 nm と測定されている[17]。したがって、TX 100 ミセルでは長いヘッドグループ間で水の水素結合による架橋構造が形成され、バルク水相とは著しく異なる環境となっている。TX 100 における、圧力による  $\langle \tau_s \rangle$  の減少は、この架橋構造の破壊を反映しているとみなされる。一方、非常に薄いステレン層の SDS ミセルではバルク水の物性を反映し、加圧に伴ってミセルヘッドグループのダイナミクスは抑制される。また、TX 100 における 100MPa までの挙動は、当然、CMC や  $n_{agg}$  の圧力変化 (Fig. 6) と関連している。

一方また、界面活性剤分子は、炭化水素溶媒中では疎水基を溶媒側に向けて、水を中心に取り込んで配向する。これを逆ミセルという。生物系のキャビティーの制限された空間に類似している。AOT (Aerosol OT, Sodium dioctyl sulfosuccinate) は最も典型的な逆ミセルである。我々は AOT ウォータープール内における水の緩和についても、水溶性の蛍光プローブであるクマリン 343 (C343) を用いて TDFSS の測定を行った。結果の詳細については、もとの論文を参照していただきたい[18,19]。特に小さいウォータープールでは界面の束縛された状態を反映する圧力効果が観測される。正ミセルの場合と同様の遅い緩和が観測される。これらの結果はごく最近のものであり、これらの結論はさらなる測定や議論を深めることによって、さらに理解が改まって行く可能性があると思われる。

## 5. おわりに

限られた紙面で厳密な説明はできなかったのは残念だが、ミセルとバルク水層との間のミセル水和層における水の溶媒和とダイナミクスに対する圧力効果に関する我々が現在行っている研究を中心に紹介した。通常のバルクの水あるいは均一溶媒系の環境とは静的にも動的にも著しく異なった環境となっていることが分かる。超分子(Supramolecule)に閉じ込められた水は自然現象と深く関わっている。このような制限された環境での遅い水分子運動のダイナミクスは、ミセル界面に限らず蛋白質のキャ

ビティ、種々の超分子集合体などに共通の現象であると判断される。したがって、その神秘を一つずつ解き明かすことはこれからの大きな課題として存在する。さらに、水の物性は圧力に対して特異的な挙動を示すことが知られている。ミセルに付いて CMC や会合数の圧力反転も水の特異的な圧力効果と密接に結び付いていると考えられる。

超分子や生体関連物質の圧力効果の研究はまだこれからである。実験技術の発展と計算機の進歩によって、ナノサイズの空間に制限された水のダイナミクスについてのさらに詳細についての理解が深まってくるであろう。

最後に、引用した研究に関わっていただいた共同研究者の支援に対して、ここに記して心から謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] J. D. Simon(ed.), *Ultrafast Dynamics of Chemical Systems*, Kluwer, Dordrecht (1994); Y. Gaudeuel and P. J. Rossky (eds.), *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects*, AIP Press, New York (1994).
- [2] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan and M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17311 (1995).
- [3] S. Vajda, R. Jimenez, S. J. Rosenthal, V. Fidler, G. R. Fleming and E. W. Jr. Castner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 867 (1995).
- [4] N. Kometani, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 4916 (1997).
- [5] N. Ito, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 6024 (2002).
- [6] N. Sarkar, A. Datta, S. Das and K. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15483 (1996).
- [7] S. Pal, S. Balasubramanian and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 115505-1 (2002); *J. Chem. Phys.*, **117**, 2852 (2002); S. Balasubramanian and B. Bagchi, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3668 (2002).
- [8] N. Nandi, K. Bhattacharyya and B. Bagchi, *Chem. Rev.*, **100**, 2013 (2000); K. Bhattacharyya, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 95 (2003), and references cited therein.
- [9] S. D. Hamann, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1359 (1962).
- [10] J. Osugi, M. Sato and N. Ifuku, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **35**, 32 (1965).
- [11] K. Hara, H. Suzuki and N. Takisawa, *J. Phys. Chem.*, **93**, 3710 (1989).
- [12] K. Hara, H. Kuwabara and O. Kajimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **124**, 159 (1999).
- [13] N. Baden, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8621 (2002).
- [14] K. Hara, H. Kuwabara and O. Kajimoto, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7174 (2001).
- [15] N. Baden, O. Kajimoto and K. Hara, unpublished data.
- [16] K. Bhattacharyya and B. Bagchi, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10603 (2000).
- [17] M. H. Gehlan, F. C. De Schryver, G. B. Dutt, J. van Stan, N. Boens and M. Auweraer, *J. Phys. Chem.* **99**, 14407 (1995).
- [18] K. Bhattacharyya, K. Hara, N. Kometani, Y. Uozu, and O. Kajimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 136 (2002).
- [19] T. Yamasaki, O. Kajimoto and K. Hara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **156**, 145 (2003).



# 高速回転する超低温冷凍機の建設と超流動 $^3\text{He}$ の量子流体力学の研究

## Construction of High-Speed Rotating Cryostat for Ultra-Low Temperatures and Research on Quantum Fluid Dynamics of Superfluid $^3\text{He}$

石黒亮輔<sup>1\*</sup>, 早田恵美<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 低温物理学研究室

<sup>2</sup>京都大学大学院理学研究科 物理学教室

R. Ishiguro<sup>1</sup>, E. Hayata<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Low Temperature Lab., Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

<sup>2</sup> Machine Shop for R&D, Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

### 1. はじめに

$^3\text{He}$  の超流動は典型的な巨視的量子現象で、その様々な流体的な性質は巨視的な波動関数（オーダーパラメーター）によって記述される。渦というマクロな現象も、トポロジカルな欠陥として明確に定義され、渦の周りの速度ベクトルの周積分である渦度が  $\hbar/2m_3$  に量子化され（ $\hbar$ ：プランク定数， $m_3$ ： $^3\text{He}$  原子の質量，分母の 2 はクーパー対に起因）量子渦と呼ばれている。また、超流動  $^3\text{He}$  は P 波三重項超流動であり、その内部自由度によって多彩な相や織目構造(Texture)、渦構造が存在する。実際、磁場の無い時には高压高温側で A 相、低压低温側で B 相の 2 つの相が観測される。織目構造は超流動  $^3\text{He}$  に特徴的なもので、壁や磁場、流れなどに起因するオーダーパラメーターの空間的な変化の構造である。特に細い円筒容器内に実現するとされる Mermin-Ho 織目構造(MH)[1]と呼ばれるものは円筒軸方向に自発的な角運動量ベクトルを持つことで知られており興味深い。また、超流動  $^3\text{He}$  のクーパー対は P 波の対であるため 1 個当たり  $\hbar$  の固有角運動量が存在する。B 相のオーダーパラメーターは等方的だが、A 相のオーダーパラメーターは非等方的で、すべての対の持つ軌道角運動量が 1 方向に揃っている。超流動発見以来、この固有角運動量に伴う巨視的な角運動量が観測されるかどうか？は大きな問題となっているが未だ解決されていない。この問題については MH を回転させることで、NMR の共鳴周波数変化から固有角運動量が観測可能であることを高木が予言しており[2]、「固有角運動量の検証」は回転実験の大きな目標である。一方、ヘルシンキ工大では織目構造の影響の小さい広い空間の中で幾つかの量

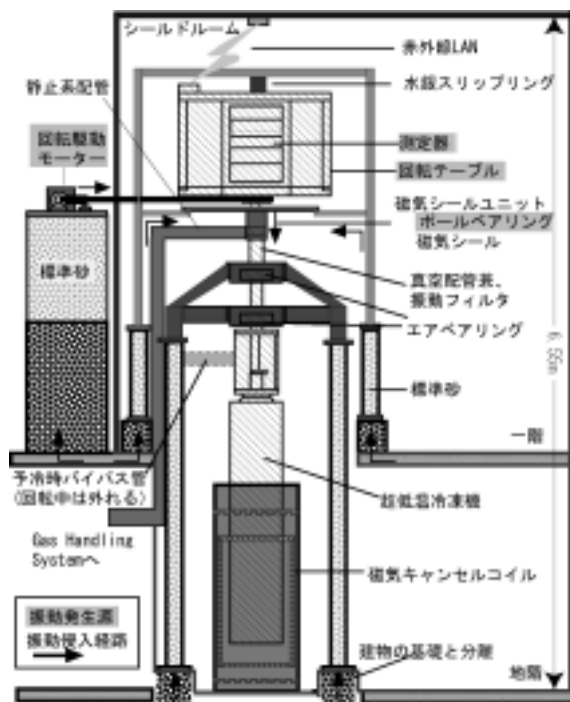


図 1 回転超低温冷凍機全体像（斜線部分が回転）

子渦を観測している[3]．制限された狭い空間内では，MHなどの織目構造が存在し，そこに出来る量子渦はどのようなものか？また渦と織目構造の関係はどうなっているか？など超流動 $^3\text{He}$ に特有の問題がある．ところが狭い空間内の超流動 $^3\text{He}$ の精密な実験を行うためには，より高速な回転が必要になる．

超流動 $^3\text{He}$ の超流動転移温度は約1 mK程度であるため，実験の多くは核断熱消磁法を使った超低温冷凍機を用いて行われてきており，回転超流動 $^3\text{He}$ の実験には回転超低温冷凍機が不可欠である．現在，回転超低温冷凍機は世界で東大物性研を含めて4箇所にある．この研究の初期に，我々はカリフォルニア大バークレー校の回転超低温冷凍機を使って実験を行い，回転による織目構造の変化を観測し[4]，またその技術を学んだ．その後，日本でも回転冷凍機建設の機運が高まり，京大と東大物性研との共同研究で東大物性研に建設することになった．この実験ノートでは東大物性研に建設した世界最高速の回転超低温冷凍機[5]について紹介し製作の上で特に注意した点等について述べ，次にこの高速回転冷凍機を使った回転超流動 $^3\text{He}$ の実験について述べたい．

## 2. 高速回転する超低温冷凍機

図1に我々が建設した高速回転超低温冷凍機の全体像を示す．この装置は大きく分けると室温部の回転機構と1Kポットのない希釈冷凍機，核断熱消磁部の3つの部分から構成されておりそれぞれに回転実験のための工夫がなされている．

### 2-1 核断熱消磁冷凍部

核断熱消磁法は原子核の核スピンを利用した冷凍技術で，現在，超低温の最も有効な生成法である．核断熱消磁は通常，銅で出来た核ステージと超伝導マグネット，予冷のための希釈冷凍機，熱スイッチで構成されるが，回転冷凍機では加えて室温部に地磁気キャンセル用のマグネットが必要となる．核断熱消磁法による実験を行うには核ステージへの熱流入は $\sim\text{nW}$ 以下に抑える必要がある．このため，振動や磁場変化による渦電流の発生を極力抑えなければならない．渦電流は主に「断熱消磁用の磁場掃引時」，「断熱消磁用の大きな磁場中での核ステージの振動」，「地磁気中（実験室の磁場）での核ステージや金属試料の回転」などで発生する．これらを防ぐために核ステージの形状が工夫される．

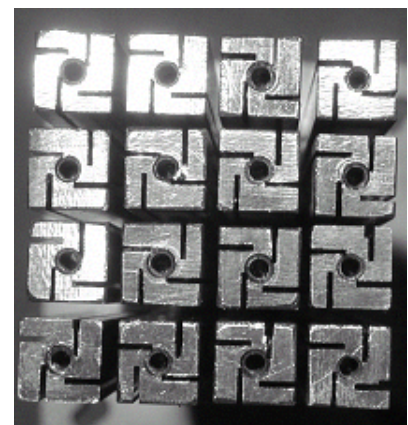


図2 核ステージ断面写真(底部)

回転させる必要のない核ステージでは，の対策のため，一塊の銅から切出して断面にスリットをいれたものが一般的である．ところが一塊の銅にスリットを入れるだけでは，の「地磁気（水平成分）中での回転」による渦電流の発生は防ぐことが出来ない．なんだ，地磁気程度か！と思っはいけない．何の対策も採らずに1回転/秒で回転させた場合に発生する熱は，許容される熱流入（10 nW程度）の1000倍以上になる．による発熱は回転速度，磁場の大きさ，核ステージ断面の対角線の長さ，それぞれの2乗に比例する．この発熱を防ぐために，核ステージは図2の写真のように卍型にスリットを入れた棒を16本束ね，電子ビーム溶接によってフランジに接合した．16本の棒に分けたのは断面の対角線の長さを4分の1にすることで発熱を16分の1に抑えるためである．さらに細くしたほうがによる発熱は防ぐことが出来るが，工作・組み立て精度と剛性との兼ね合いでこのような形となった．また，卍型のスリットはによる発熱を抑える理由で入れている（設計時は写真を撮るこ

とを考えハーケンクロイツにならない様に、その方向には特に注意した)。次に、室温部に地磁気をキャンセルするためのマグネットを作った。ここで地磁気と呼んでいるのは地磁気そのものではなく、断熱消磁の磁場によって部屋が磁化された影響も含めたものである。注意したいのはコンクリート中にある鉄筋などで、これらは核断熱消磁で磁化され磁場分布を滅茶苦茶にし磁場のキャンセルを困難にする。(パークレー校では核ステージの上下で磁場の方向が反対向きになっていた。)物性研の冷凍機の土台は核ステージから1 m 以上離れていたため、磁場はほぼ一様で(最初の励磁で大きさと方向は大きく変わったが)比較的キャンセルしやすかった。キャンセルしなければならない磁場は、一番に回転軸に対して垂直方向の横磁場であり、次に軸に平行な方向の磁場勾配である(軸に平行な一様磁場では渦電流は発生しない)。地磁気キャンセル用のマグネットは核ステージ周りの高さ±30 cm 程度の空間に一様に磁場を作るように設計し、直径80 cm 高さ2 m のボビンにコイルを巻いた。室温で3軸ガウスメーターを使い、地磁気を10%以下にキャンセルしたことを確認したが、実際には超低温で回転させて発熱が少なくなるように、キャンセル磁場の大きさと方向を最適化する必要がある。(超低温での温度変化の測定が一番感度がよい!)

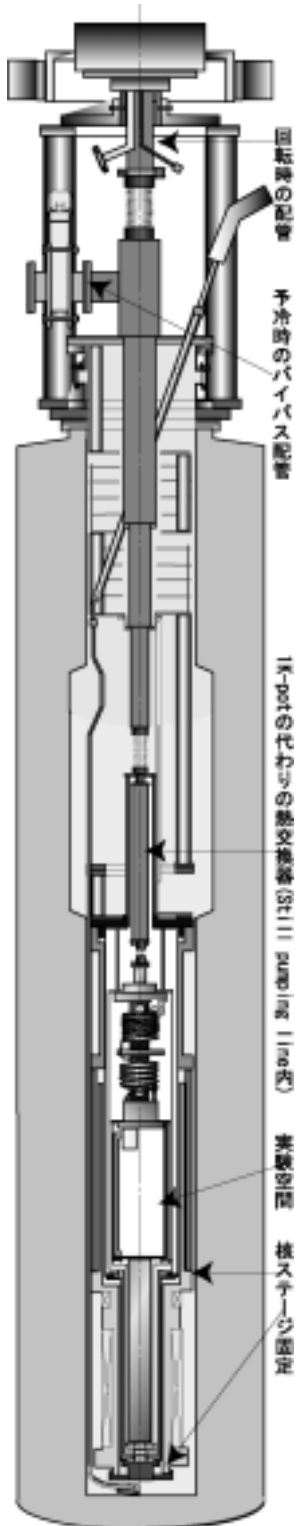


図 3 冷凍機内部

また、回転時は常に力を加えることになるため、装置は特定の回転数で固有共振を起こしやすい。パークレー校の実験ではの対策を普段通りにしたところ、共振による発熱がいくつもの回転数で起こり非常に悩まされた。このため、超伝導マグネットから核ステージまで完全に一体し、相対的な振動が起こらないようにした。核ステージは上下で熱伝導率の小さい高分子のねじを使いシールドから断熱管まで引っ張るように固定した。固定は熱収縮が起こっても常に収縮力がかかるよう注意した。また、断熱管と超伝導マグネットの間はギャップ 100 μm の同心円状のジグを使い、熱収縮の大きい縦方向の自由度を残しかつ横方向の固定を行った。この強力な振動対策によってこの冷凍機はトランスファー時や地震などの振動に対しても非常に強いものとなった。

これらの結果、熱流入は1回転/秒の回転下で7 nW 程度まで抑えることができた。静止下で核断熱消磁ステージへの熱流入が6 nW 程度なので回転に起因する発熱は1 nW 程度である。

2-2 1Kポットの無い希釈冷凍機

### 2-2 1Kポットの無い希釈冷凍機

この回転超低温冷凍機は核ステージの予冷用に1Kポットの無い希釈冷凍機を用いている。このタイプの希釈冷凍機はJT(ジュール-トムソン)予冷希釈冷凍機として市販されているが、Still(<sup>3</sup>He 蒸留部)より高温側は自作した。JT 効果あまり関係なく、1~3 気圧程度に加圧した循環ガスを Still からの戻りガスによって予冷することが1Kポットの代わりとなる。その際、減圧するためのインピーダンスは通常の希釈冷凍機の1Kポットの後につける主インピーダンスの10倍程度で、この冷凍機では $2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である。また、回転時にはStillの排気管を細いものにする必要があり、これでは循環量が稼げなく大きな冷凍能力を得られないため、核ステージ予

冷の時には太いパイプ管をつなげた。予冷時の循環量は  $250 \mu\text{mol/sec}$  程度で、有効モル数  $23 \text{ mol}$ 、 $9 \text{ T}$  の核ステージを 1 日で  $13 \text{ mK}$  まで予冷する。負荷のない状態での最低温度は  $8 \text{ mK}$  である。回転冷凍機では真空配管は少ないほうがよく、また  $1 \text{ K}$  ポットは何かとトラブルの原因となるため、ないに越したことはない。この冷凍機では  $1 \text{ K}$  ポットがなくとも十分な循環量を取り、核ステージの予冷が可能であることを初めて実践した。

### 2-3 室温部

回転冷凍機の室温部で重要なことは振動を発生させないことと、振動を低温部に伝えないことである。室温部の基本的な部分は物性研六本木時代に久保田研で運転していた回転希釈冷凍機の回転機構を流用したため、この対策は十分に行っており、非常に調子がよかった。静止系と回転系との接合が最も振動の発生源になりやすいため、この部分に一番注意を払う必要がある。まず、冷凍機自身はエアベアリングによって支える。エアベアリングは非常にスムーズなベアリングで回転冷凍機には欠かせない。この冷凍機では図 1 の真空配管兼振動フィルターで示された柔らかいパイプ管（ビニールホース）により「エアベアリングから下の部分」と「回転モーターに繋がっている上の部分」とが分かれており、回転テーブル等の振動が低温部に伝わらないようにしている。

希釈冷凍機の真空配管は磁気シールを用いて回転系と接続する。磁気シールは磁性流体を真空シールに使ったもので、摩擦が少なく高速でスムーズな回転が可能である。測定器等を搭載する回転テーブルはこの磁気シールユニットに付属のボールベアリングで支えている。

電源ラインは水銀を用いたスリップリングと呼ばれる回転コネクタを用いている。AC100V-20A と接地ライン(GND)をこのコネクタでつないでいる。回転冷凍機の GND は基本的にここでしか接地されていないため、回転冷凍機上は GND が弱く測定器の配線には注意を要する。また、回転させると風を切るため測定器が温度変化してしまいドリフトの原因となった、風除けは必須である。

測定信号はスリップリングを用いて静止系とつなぐ方法もあるが、ラインの数に制限を受ける。この冷凍機ではコンピューターを回転テーブルに載せ、信号は処理し赤外線 LAN で静止系に送った。コンピューターは VNC というリモート制御用のソフトを用い LAN を通じて制御し、測定用のプログラムは Labview を用いた。回転しているときには手で測定器を触ることができないので、測定はすべて自動化した。これにより週に 2 回のトランスファーのとき以外、ほとんど装置に触らずにデータをとるようになされた。また、冷凍機の状態は e-mail でチェックできるようにし、京都に戻っているときも常に監視できるようにした。

### 3. 狭い円筒容器内の超流動 $^3\text{He}$ の研究

我々は高速回転冷凍機を用いて直径  $100 \mu\text{m}$  と  $200 \mu\text{m}$  の 2 種類の細い円筒容器中の回転超流動  $^3\text{He-A}$  の研究を行った。このような大きさの円筒空間の中にできる織目構造は MH などが理論的には予測されていたが、実験的に検証されていなかった。我々は NMR によって、この円筒容器内にできる織目構造を決定し、織目構造の回転による変化、織目構造と各々の織目構造中の量子渦の生成・消滅の研究を行った。

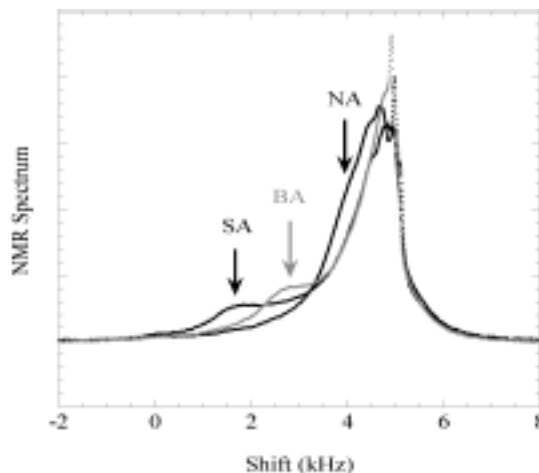


図 4 直径  $100 \mu\text{m}$  のセルに出来る 3 種類の織目構造の NMR スペクトラム。横軸はラーマー周波数からのシフト

### 3-1 直径 100 $\mu\text{m}$ の円筒空間内の織目構造と自発的角運動量

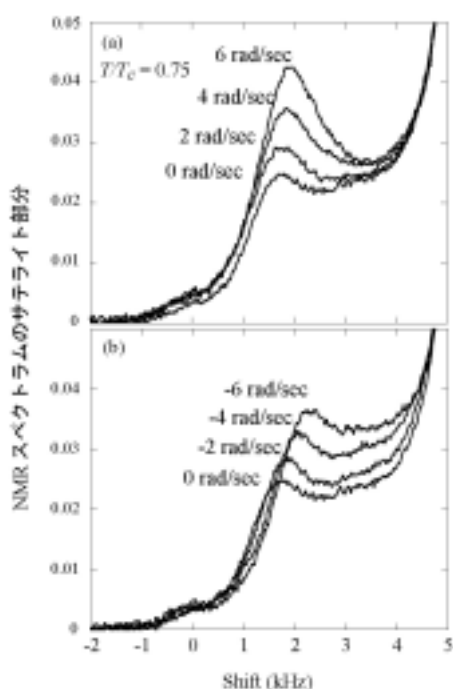


図 5 SA Texture のサテライトの回転変化。+向きで転移させた後、(a)は+方向、(b)は-方向に回転させる

特徴を反映していると考えられる。

このなかで特に興味深いのが SA の回転変化である。SA の回転に対する振る舞いは、NA や BA から転移させる時の状態によって（静止下の場合と回転下の場合）、異なる。図 5 は +6 rad/sec で回転させているとき熱擾乱（急に温度を上昇させるなどの操作）で転移させた SA の回転変化であり、明らかに回転方向による差があり回転に対して非対称である（-回転で転移をさせると、回転変化は逆）。一方、静止下で転移した場合は、その後の回転方向による差は観測されないが、静止下で転移させた SA のスペクトラムの変化は、回転下で出来る SA の正負の絶対値が等しい回転速度のスペクトラムの平均に等しい。ここで重要なのは我々のサンプルは S/N をかせぐために 150 本の円筒からのシグナルの平均値を観測していることである。このことを念頭に結果を解釈すると、SA は軸方向に巨視的角運動量を持っており、回転下で転移させるとその方向が選ばれる。静止下で転移させた場合には SA の持つ角運動量の方向は確率的で 150 本のセルの約半分は + 向きで残りは - 向きということになり、結果的に + 向きと - 向きの SA の平均が観測されるということになる。つまり、SA は冷凍機の回転の有無にかかわらず、自発的に角運動量を持っている織目構造であることを示している。これは SA が MH である可能性を強く示唆しており、計算との比較から固有角運動量の検証が期待される。

### 3-2 直径 200 $\mu\text{m}$ の円筒空間内の織目構造と量子渦[6,7]

一方、直径 200  $\mu\text{m}$  のセルでは量子渦の生成消滅現象が観測された（直径 100  $\mu\text{m}$  のセルでは渦の臨界速度が高いため量子渦は観測できていない）。200  $\mu\text{m}$  のセルでは 100  $\mu\text{m}$  のセルに比べてサテラ

イトの強度が小さく、また磁場の均一度も4倍ほど悪かったため、不安定なひとつの織目構造を除いてNMRのサテライトによる織目構造の同定は困難であり、 $100\ \mu\text{m}$ のセルの織目構造との対応は取れていない。しかし、直径 $200\ \mu\text{m}$ のセルでは回転によって渦が生成したために驚くべき結果が得られた。図6はNMRピークの高さの回転変化をプロットしており、織目構造の変化を示している。回転変化の方向は矢印で示してあり、また白丸は+向きに回転速度を変化させたときの値で、黒丸は-向きに変化させたときの値である。まず、(a)のグラフを見てもらえると分かりやすいが、加速した時ピークの高さが急激に小さくなる点がある。ここではNMRスペクトラムに量子渦に特徴的なサテライトシグナルが観測される。また減速した時にも急激な変化がありサテライトシグナルはここで消える。グラフを見て分かるように大きなヒステリシスがあり、また急激な変化は $\pm 0.5\ \text{rad/sec}$ の間で起こっており、この変化のあとにはシグナルが安定することから、一本の量子渦の生成消滅現象が観測されたと考えられる。さて、(a)と(b)の違いである。どちらも $+2\ \text{rad/sec}$ で回転させながら超流動転移させた後に $T/T_c = 0.75$ で回転変化を観測したものだが、(a)は磁場を回転と反平行に、(b)は平行にかけた状態で $T_c$ を通過している。また、 $T_c$ 通過時の磁場と回転方向を同時に反対向きにした場合、図を正に鏡に映したように反対向きの変化になる。これはエネルギーに回転と磁場に一次で結合する項があり、織目構造形成に大きな影響を及ぼしていることを示す。このような回転と磁場に1次で結合する効果はアインシュタイン-バーネット効果などが考えられるが、詳しい説明はまだ出来ていない。また、(a)は渦の生成速度は回転方向に対称であり、(b)は $T_c$ 通過時の回転方向に $0.6\ \text{rad/sec}$ ほどシフトしている。つまり、(b)では明らかに織目構造が $T_c$ 通過時の回転方向を記憶しており、織目構造が巨視的な角運動量を持っているといえる。この回転方向の記憶は渦によって壊れることは無い。(a)は一見回転方向に対称であるが、渦なし時の加速時に折れ曲がりが見られることからこの部分で織目構造が転移を起こしている可能性もある。

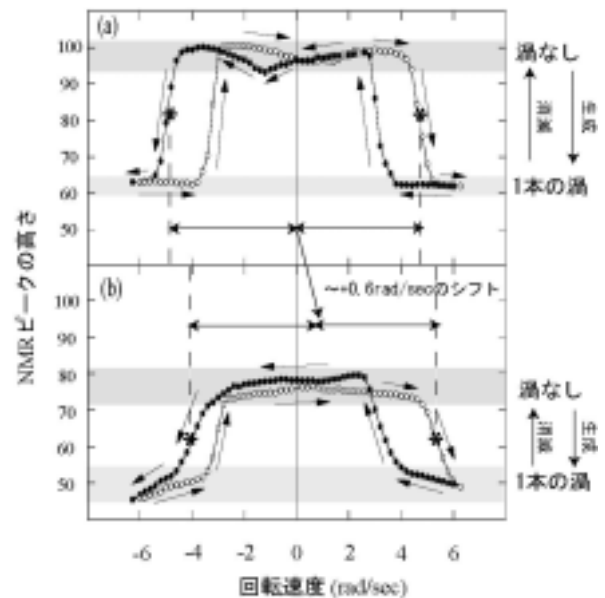


図6 直径 $200\ \mu\text{m}$ のセルのNMRピークの高さの回転変化。 $T_c$ 通過時、 $+2\ \text{rad/sec}$ で回転し (a)は磁場と回転が反平行、(b)は平行で冷却

#### 4. さいごに

この高速回転の冷凍機の回転速度はこれまでの最高速度の高々2倍である。しかし、これまで測定できなかった回転領域はなかなか多彩で、そこには多くの物理がある様である。この冷凍機の最初の実験ですら最高速の回転が大きく結果に寄与した。今後も超低温の回転実験がさらに魅力あるものになることに期待したい。

#### 5. 謝辞

この研究は多くの人の協力によって成すことができました。冷凍機の開発には物理学教室技術開発室の藤井佑生氏をはじめ他皆様、東大物性研五十嵐武氏、高橋健氏の他皆様。また、この研究全般にわたって水崎隆雄教授、佐々木豊助教授、山下穰氏、低温研の皆様、大阪市大石川修六助教授、東大

物性研久保田実助教授，石本英彦教授，京大医短福田耕治教授，また理論面からは大見哲巨教授，福井大の高木丈夫助教授に大変お世話になりました．ここに感謝致します．

#### 参 考 文 献

\* 現所属機関 パリ高等師範学校-統計物理研究所

- [1] N.D. Mermin and Tin-Lun Ho, Phys. Rev. Lett.**36**, 594 (1976).
- [2] T. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **65**,1722 (1996).
- [3] O.V. Lounasmaa, E. Thuneberg, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 7760 (1999).
- [4] O. Ishikawa, *et. al.*, Physica B, **284-288** 248 (2000) 248.
- [5] M. Kubota, *et. al.*, Physica B to be publisHed (2003).
- [6] R. Ishiguro, *et. al.*,Physica B to be publisHed (2003).
- [7] R. Ishiguro, *et. al.*, to be publisHed.



# パイロクロア型遷移金属酸化物 $Cd_2Re_2O_7$ の超伝導と磁気相関

## Superconductivity and Magnetic Correlations in Transition-Metal Oxide $Cd_2Re_2O_7$ with Pyrochlore Structure

大学院理学研究科化学専攻 吉村一良

Kazuyoshi Yoshimura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

### 1. はじめに

強相関電子系の中でパイロクロア型磁性化合物は、スピンや電荷のフラストレーションが大きいことで注目されている。正四面体の頂点共有ネットワークによって成り立っているパイロクロア格子の格子点上に反強磁性スピンの存在したときに現れる強い磁気フラストレーションの効果で磁気秩序が消失する現象が数多く見出され、またその際に軌道秩序等の量子効果によってスピン・一重項状態が実現されることも大いに期待されている。このようなパイロクロア化合物が金属伝導を示す場合、その大きな磁気フラストレーションを用いて超伝導になることが予想され、最近  $Cd_2Re_2O_7$  というパイロクロア型酸化物が超伝導を示すことが初めて見出された[1, 2]。約 1K と低い転移温度  $T_c$  にも関わらず、この超伝導化合物は、スピンフラストレーション系としての磁性との関連で非常に注目を集めている。ここではこの超伝導体に関する最近の研究を紹介したい[1, 3]。

#### 1. 1 パイロクロア化合物

パイロクロア型酸化物は、結晶学的には  $A_2B_2O_6O'$  で表される。A サイトは、アルカリ土類イオンや希土類イオンが占め、B サイトは、3d, 4d, 5d 遷移金属イオンが占めることが多い。パイロクロア型には数多くの酸化物が属し、それらの化合物の中には、金属的挙動を示すものから絶縁体まで物性は多岐にわたっている。特に、 $Tl_2Mn_2O_7$  は巨大磁気抵抗効果を示すこと[4]で知られ、 $Tl_2Ru_2O_7$  [5]や  $Cd_2Os_2O_7$  [6]は、金属絶縁体転移を示すことで知られている。このようにパイロクロア型酸化物は、興味深い物性を示す物質が多く存在しているにもかかわらず、近年になるまで詳細な研究は行われてこなかった。

大半のパイロクロア型酸化物は、立方晶(空間群  $Fd3m$ )に属し、 $BO_6$  八面体がジグザグに頂点共有で繋がり、三次元的なネットワークを形成する。 $AO_2$  単位構造がその間隙に挿入される格好になっている。その様子を図 1 .(a)に示す。パイロクロア型酸化物の大きな特徴は、A サイト、B サイトともに、正四面体が頂点共有で結合した三次元ネットワーク構造である、いわゆる“パイロクロア格子”となっていることである。図 1 .(b)に B サイトのみを図示した。A サイトを非磁性イオンが、B サイトを磁性イオンが占め、かつ、磁性イオン間に反強磁性的相互作用が働くときには、スピン間にフラストレーションが生じる。このように幾何学的なスピン配置に基づくフラストレーションを、特別に“幾何学的フラストレーション (Geometrical Frustration)”と呼ぶ。このようなフラストレーションをもつ系では、基底状態のエネルギー縮退度が非常に高く、その縮退を解くために新奇な基底状態、例えば、



スピン 1 重項状態(スピン液体状態), 重い電子系の振舞などが出現する可能性がある .

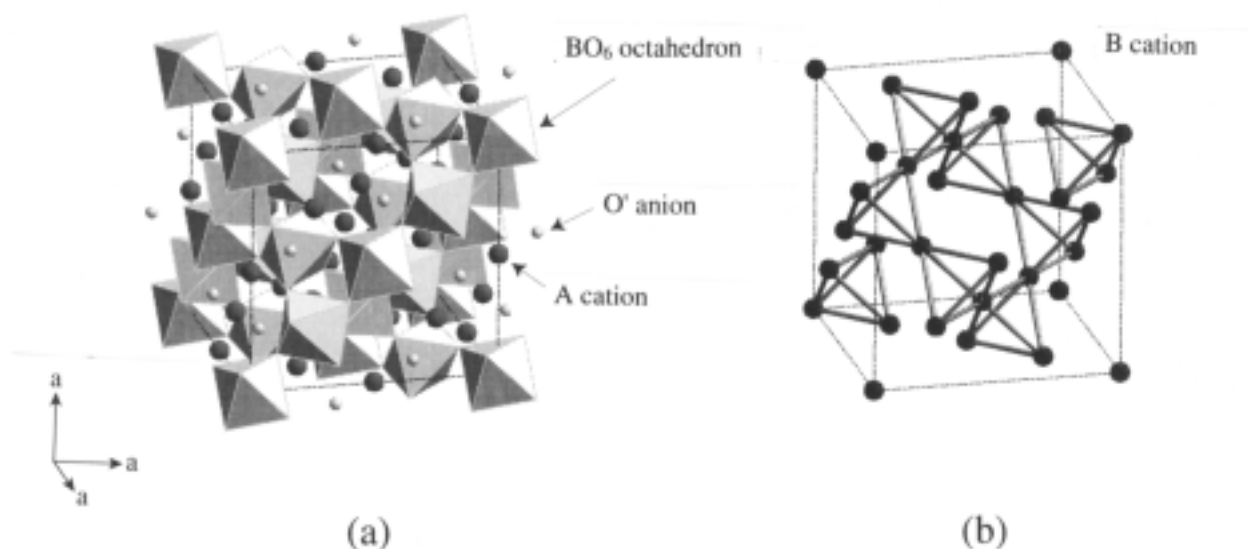


図 1 . (a) 立方晶パイロクロア型酸化物  $A_2B_2O_7$  の結晶構造 . (b) B カチオンのパイロクロア格子 .

C15 Laves 相金属間化合物  $YMn_2$  では, スピン液体状態が実現しているとされている[7] . スピネル型バナジウム酸化物  $LiV_2O_4$  においては, 酸化物で初めて, 低温において重い電子状態が観測されたが, バナジウムのパイロクロア格子の磁気的なフラストレーションが原因であると議論されている[8] . 元来, 局在電子系において盛んに研究が行われてきたパイロクロア格子系であるが, このように, 遍歴電子系においてもフラストレーション効果が重要であることが示唆される .

## 1. 2 $Cd_2Re_2O_7$ の超伝導

$Cd_2Re_2O_7$  は, 1965 年に Donohue らが合成を行い低温(4.2K)まで金属的挙動を示すことが見出され[9] , 1979 年に Blacklock らにより低温 2K までの比熱測定から電子比熱係数が  $13.3 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  であること[10]が報告されていた . ごく最近, 我々は  $T_c=1.1 \text{ K}$  において超伝導性を発現することを見出した[1] . 抵抗率の磁場依存性を測定し決定した上部臨界磁場は  $0.8 \text{ T}$  であり, その  $T_c$  直下における  $H_{c2}$  の温度依存性からクーパ対を形成している準粒子の有効質量はかなり重くなっていることが明らかになってきた . この重い電子系的振る舞いは, スピン(または電荷)フラストレーションに起因するものと考えられる . 更に, この物質では正常状態の振る舞いも異常であることが明らかになってきた . 現在まで, 3d 遷移金属のパイロクロア酸化物は比較的数量多く研究が行われてきたが, 4d・5d 遷移金属酸化物の場合については, 金属伝導を示す強相関電子物性の基礎的研究の例はあまりなく, 我々の  $Cd_2Re_2O_7$  の研究がパイロクロア系での初めての超伝導の発見であった[1, 2] .

また,  $Cd_2Re_2O_7$  では帯磁率 と電気抵抗率 が  $T^*=200\text{K}$  で異常を示しており正常状態での温度依存性において異常な振る舞いが現れている[1, 3] . 我々は, 他の金属的なパイロクロア型酸化物である  $Pb_2Ru_2O_7$ ,  $Bi_2Ru_2O_7$  についての NMR 実験から, パウリ常磁性を示し遍歴性の強いこれらの化合物にあっても, 反強磁性的なスピン揺らぎの増強が観測されることを見出した[11] . このスピン揺らぎの増強が金属的なパイロクロア型酸化物である  $Cd_2Re_2O_7$  においても観測されうることを期待し, また, 電子状態を微視的に明らかにする目的で  $^{111}\text{Cd}$  核の NMR を用いた研究を行った . その結果として, この常伝導状態での異常な振る舞いは, パイロクロア格子が 4 量体を形成しスピン自由度が失われる相転

移であることが最近明らかになってきた。また、 $T^*$ 以上で反強磁性的な磁気フラストレーション効果が大きく現れていること、 $T^*$ 以下で反強磁性的フラストレーションが解消され強磁性的なスピン揺らぎが観測されること（Cd核のNMR測定によって）が明らかになってきており、超伝導発現機構と密接な関係があると考えられ注目されている[3]。

本稿では、その結果を中心に、この系の超伝導について説明し、さらに常伝導領域での磁気相関の異常な振る舞いについて述べたい。本研究で試料合成は固相反応法で得られた多結晶試料をもとに、化学輸送法を用いて単結晶育成を行い成功している。試料の評価および結晶構造解析として粉末X線回折による相同定、電子線回折・電子顕微鏡による構造観察を行った。巨視的な電子物性測定として電気抵抗測定・磁化率測定を直流四端子法・量子磁束計を用いてそれぞれ行った。さらに微視的な電子状態の測定手段として $^{111}\text{Cd}$ 核の核磁気共鳴（NMR）を行った。

## 2. 研究結果

### 2. 1 試料合成

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の多結晶試料は、固相反応法によって合成を行った。まず、 $\text{Re}_2\text{O}_7$  (250 で昇華, 融点=297 ) ,および, 金属 Re (融点=3180 )の粉末を石英管中に真空封入し, 200 の熱処理を行い,  $3\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} \rightarrow 7\text{ReO}_3$  の固相反応によって, 原料の  $\text{ReO}_3$  (400 で分解)を得た。次に,  $2\text{CdO} + 5/3\text{ReO}_3 + 1/3\text{Re}$  の固相反応により, 出発原料である CdO, Re 金属,  $\text{ReO}_3$  を定比組成になるよう秤量混合, ペレット化した後, アルミナ製のタンマン管に挿入し, それを真空封入石英管内に入れ, まず, 200 付近で

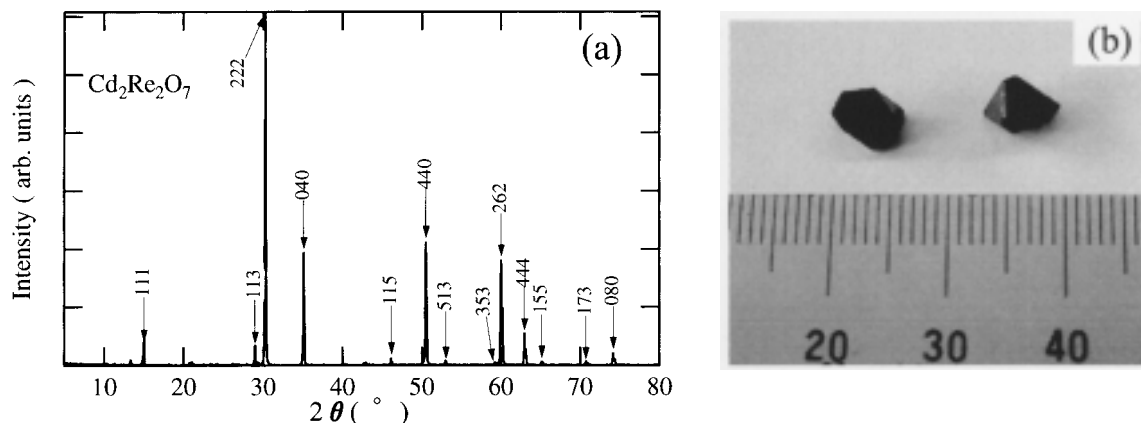


図 2 . (a)  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の粉末 XRD パターン . (b)  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  単結晶の写真 .

数時間置いた後, 1 /min 程度で徐々に温度を上げて, 最終的に 800-1000 で 24 時間熱処理を行った。

粉末 XRD パターンを図 2 . (a) に示す。すべての回折ピークは、立方晶パイロクロア型構造により指数付けが可能であり、単相試料であることが分かる。得られた試料の格子定数は、10.221 であった。粉末試料合成の段階で、熱処理の終わった真空石英管端に、小さなサイズではあったが、黒色の単結晶が成長していた。このことから、単結晶育成が容易であることが予見され、実際、ヨウ素を輸送剤にした化学輸送法により、5 mm 角のサイズの  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の黒色・金属光沢を有する単結晶を得ることに成功した。図 2 . (b) は、その単結晶の写真である。

### 2. 2 超伝導性

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の超伝導性について述べる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の超伝導性発見は、我々によるものと独立に、し

かも同時期に、東京大学・物性研究所の廣井研究室によっても行われた[2]。また、数週間遅れで米国 Oak Ridge 国立研究所の Jin らによっても報告されている[12]。図3。(a)は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の焼結試料について、零抵抗を観測した最初のデータである。T<sub>c</sub>=1.1 K において、急激に電気抵抗値は減少し始め、それ以下の温度で零抵抗を示す。T<sub>c</sub>直上の残留抵抗率は多結晶試料であることを反映して、かなり大きなものになっているが、単結晶を用いて測定した場合、この残留抵抗率は 15-20 μΩ/cm 程度になる。この違いは多結晶試料における結晶粒界効果によるものである。多結晶試料  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  に含まれているであろう不純物成分のうち、超伝導を示すものとしては Cd 単体金属、または、Re 単体金属が考えられるが、これらは第 1 種超伝導体として知られている。Cd 金属は、T<sub>c</sub>=0.56 K、臨界磁場 H<sub>c</sub>=30 Oe で、Re 金属は、T<sub>c</sub>=1.7 K、H=198 Oe

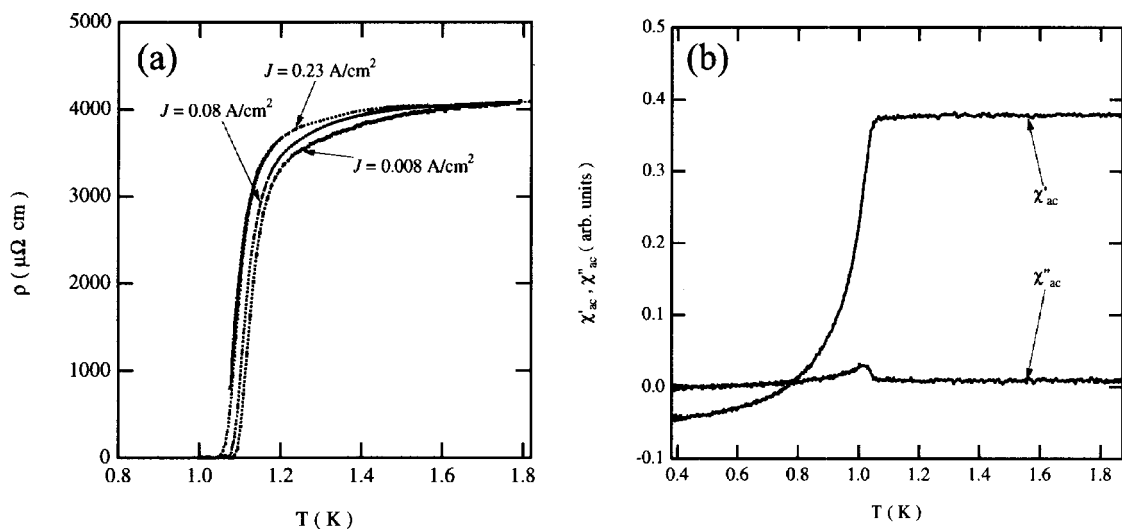


図3.  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  焼結試料の極低温領域(0.3 K<T<1.8 K)における (a) 電気抵抗率, (b) 交流帯磁率の温度変化。

である。試料中の表面・界面等に存在する不純物の超伝導ならば、電流密度を高くすると弱結合部分の超伝導状態は破られるはずである。図3。(a)において電流密度依存性も記した。確かに、約 1.7 K 以下で若干の電流密度依存性が確認され、不純物として少量の Re 金属が含まれていると予想される。電流密度を高くすると、若干の T<sub>c</sub> の減少は見られるが、依然超伝導は観測されており、次に述べる交流帯磁率・臨界磁場の測定から、この超伝導はバルク本来の性質であることが明らかになった。

図3。(b)は、図3。(a)の測定に用いた試料の交流帯磁率 =  $\chi' - i\chi''$  の実部  $\chi'$ 、および、虚部  $\chi''$  の温度変化である。1.7 K での異常は観測されず、1.1 K での超伝導転移のみが観測された。しかも、虚部  $\chi''$  は超伝導転移温度において非常に小さなピークしか示さず、この試料中の超伝導弱結合部分は非常に少ないことが分かった。 $\chi'$  の減少分から見積もられる超伝導体積分率は、T=0.3 K において、およそ 50% 程度であり、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  がバルク超伝導を示すことが明らかとなった。

超伝導体を特徴づけるパラメータのうち、超伝導コヒーレンス長  $\xi$  は、クーパー対の空間的大きさを表す物理量として重要であり、臨界磁場  $H_{c2}$  から、 $\xi = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}(T)}}$  によって求められる。ここで、

$\Phi_0$  は磁束量子である。図4。(a) は、先ほどの粉末試料を用いて電気抵抗率の磁場依存性を測定した結果である。超伝導状態は、上部臨界磁場  $H_{c2}$  において常伝導状態に転移する。各温度に対して、こ

の臨界磁場をプロットすれば H—T 相図が書ける。超伝導体の  $H_{c2}$  は磁場中における超伝導電子対の軌道効果とスピン配列に伴う常磁性効果によって決まり、弱結合近似での  $H_{c2}$  の振舞いは Werthamer らによって厳密に定式化されている[13]。図 4. (b)中の鎖線は、Clean 極限のスピン軌道相互作用を考慮しない orbit 効果のみによる Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH)モデルの理論曲線によるフィットの結果である。T=0 K への外挿値は  $H_{c2}(T \rightarrow 0)$  0.8 Tである。この見積もりは、弱結合近似における最大値を与える。なぜなら、常磁性効果は spin-orbit 散乱により弱められ、また強い電子-格子、電子-電子相互作用が働くと、paramagnetic limit は電子状態密度の renormalization 効果のために補正を受けるからである。この  $H_{c2}$  値は Re 金属の臨界磁場(198 Oe)より 40 倍も大きい。また、これから見積もられるコヒーレンス長は、 $\xi(T \rightarrow 0)$  200 Åである。

ここでこの超伝導が clean 極限か、dirty 極限であるかを議論するために、この物質の平均自由行程を粗くではあるが見積もった。

単純金属における Drude の式  $\rho = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{e^2 l} n^{-2/3}$  から、単結晶の  $\rho_0 \approx 10 \mu \Omega \text{ cm}$  の値と、バンド計算で

見積もられているキャリアー密度  $n \approx 0.05/\text{Unit Cell} \approx 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  を用いて、平均自由行程  $l \approx 1 \times 10^4 \text{ \AA}$  となる。すなわち、上で求められた  $\xi$  の値と比較すると、 $l \gg \xi$  となっており、非常にきれいな極限(clean limit)の超伝導体であることがわかり、上の  $H_{c2}(T \rightarrow 0)$  の見積もりで用いた WHH モデルの仮定は妥当である。

さらに特徴的なことは、図 4. (b)における  $T_c$  直下の  $H_{c2}$  曲線の傾き  $\left( \frac{1}{T_c} \frac{dH_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c}$  が、

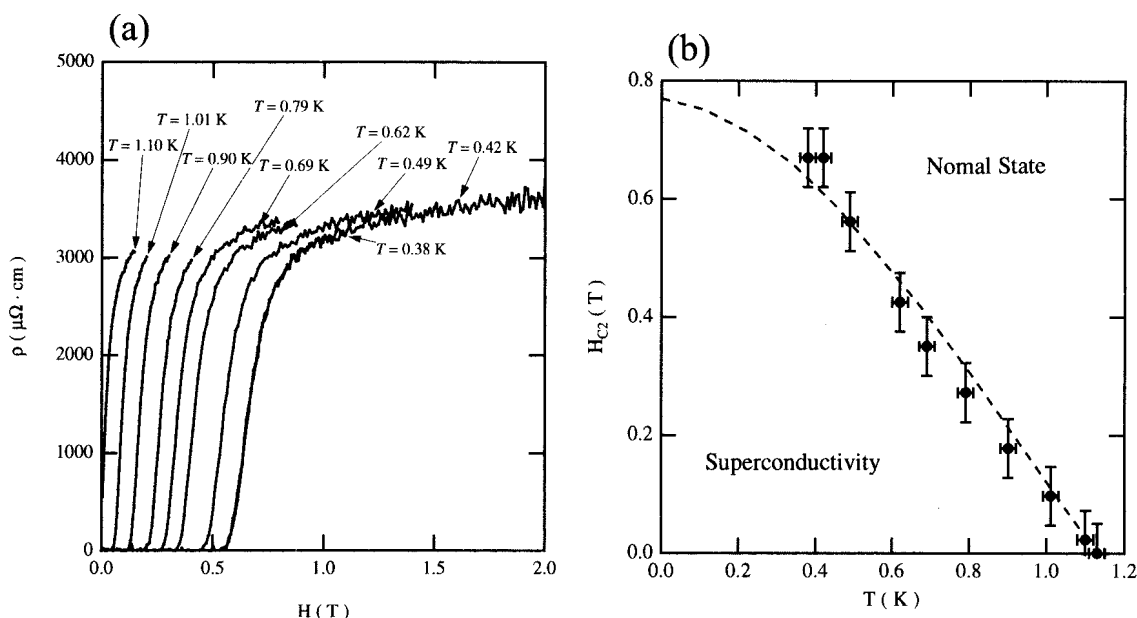


図 4. (a) 各温度での電気抵抗率の磁場依存性. (b) H—T 相図.

約  $1 \text{ T/K}^2$  と大きなことである。この傾きは、有効質量  $m^*$  の 2 乗に比例する量であり、このことは、この  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の超伝導状態の Cooper 対を磁場によって破壊したときに現れる準粒子の有効質量は比

電子比熱係数  $(\gamma = 0) = 14.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  で、Debye 温度は 530 K と見積もられた。この値は、1979 年の Blacklock らの報告値[4]  $\gamma = 13.3 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  とほぼ一致している。また、 $T_c$ 、および  $T_c$  での比熱の飛び  $C$  は、1.06 K および  $18.8 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  と見積もられ、 $C / \gamma T_c$  は、1.2 となって、弱結合の BCS 理論の予言値 1.43 よりも少し小さいことが分かった[14]。

### 2. 3 常伝導状態

図 5 . (a) は、単結晶の電気抵抗率の温度変化である。室温から  $T^* = 200 \text{ K}$  まで電気抵抗率の温度依存性は、温度に対する勾配は正ではあるが、あまり大きくない。ところが、 $T^*$ において、その勾配が大きく変化し、抵抗率は急激に減少してゆくことが明らかになった。 $T^*$ での異常は、帯磁率においても観測され、後述するように、2 次の構造相転移がこの温度で起こることがわかっている。また抵抗率は 100 K 付近に非常にブロードな、上に凸の曲線を描き、その後、再び下に凸となる。図 5 . (b) は、 $\rho - T^2$  プロットであり、約 60 K から低温の領域においては、抵抗率  $\rho$  は、 $T^2$  則に従っており Fermi 液体的であることがわかる。 $T^2$  項の係数  $A$  は、 $0.018 \mu \text{ cm/K}^2$  であった。先に述べた電子比熱係数  $\gamma$  と  $A$  を用いて、いわゆる Kadowaki-Woods プロット[15]を行うと、図 6 のようになる。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  は、一連の重い  $f$  電子系化合物とほぼ同じ直線上に載ることが分かり、本化合物の物性が電子相関効果によっていると考えることができる。バンド計算によって、 $\gamma$  は  $2.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  (立方晶パイロクロア型構造を仮定)と計算されており[16]、実測の  $\gamma = 14.7 \text{ mJK}^{-2}/\text{Re mol}$  は、キャリアーの有効質量の増大を示していると考えられる。

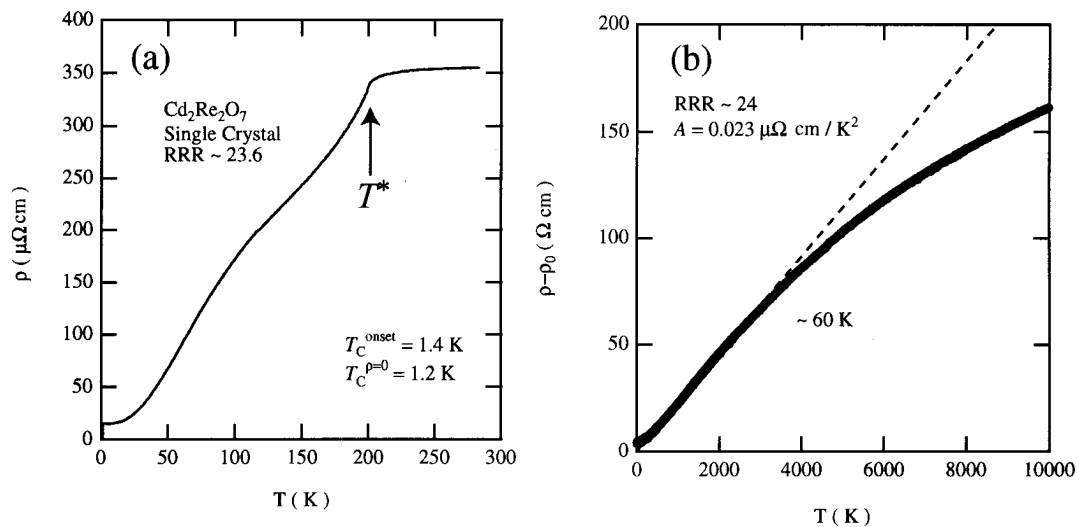


図 5 . (a) 単結晶  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の電気抵抗率の温度依存性 . (b)  $\rho - T^2$  プロット .

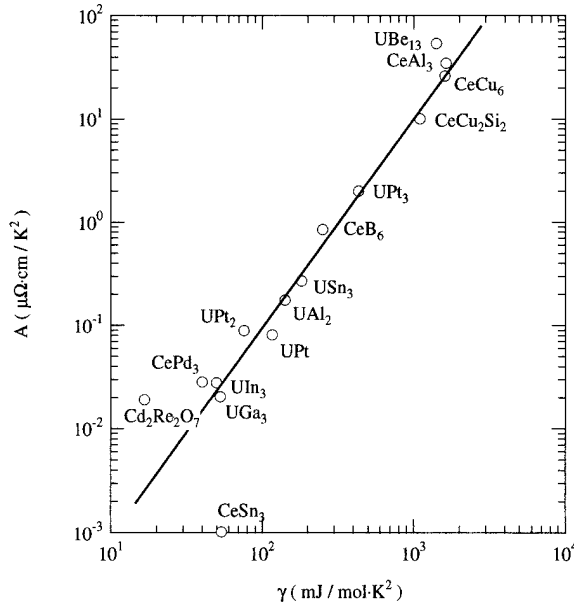


図6．電気抵抗の  $T^2$  項の係数  $A$  と比熱の  $\gamma$  の関係．

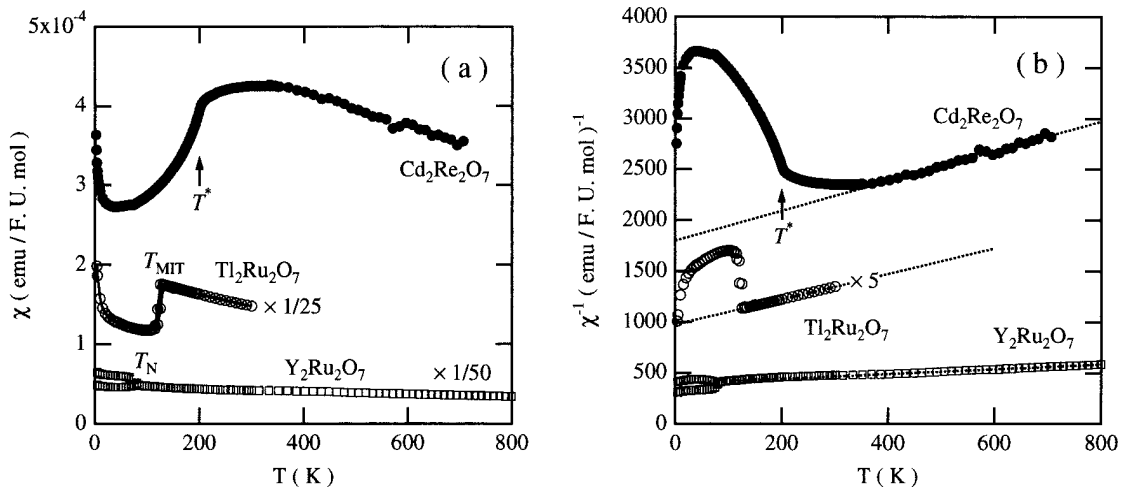


図7． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の(a) 帯磁率，(b) 逆帯磁率の温度依存性．

次に帯磁率の温度変化を示す．図7．(a), (b)は  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の帯磁率，逆帯磁率の温度依存性を示したものである．比較のために，関連化合物である  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  のデータもスケールを変えてプロットしてある．図7．(a)から，室温付近では帯磁率の温度依存性は小さく，温度を上げていくと， $T^*$ において帯磁率の温度依存性は大きくなり，急激に減少を始める．低温における帯磁率の上昇は不純物によるものであり，本質的ではないと考えられる．一方，絶縁体であるパイロクロア型酸化物  $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  は， $\text{Ru}^{4+}$  ( $4d^4$ ,  $S=1$ ) サイトに局在磁気モーメントをもつ系で，スピンプラストレーションが顕著に効く系として典型的である．この化合物は高温領域で Curie-Weiss 則 ( $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$ ) に従う．非常に大きな負の Weiss 温度 ( $\theta = -1100$  K) をもち， $T_N = 76.5$  K でスピンプラストレーションに起因する複雑な長距離磁気秩序を示す[17]．また， $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  は  $T_{\text{MIT}} \sim 120$  K で金属-絶縁体転移を示す系で，高温絶縁体領域においてやはり Curie-Weiss 則に従う．この Weiss 温度も負で大きい ( $\theta = -600$  K)[18]． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  も高温領域において ( $T > 400$  K) 負の大きな Weiss 温度 ( $\theta = -1500$  K) をもつ Curie-Weiss 則

に従うことが図7.(b)からわかる。従って、これらの化合物 ( $Tl_2Ru_2O_7$ ,  $Cd_2Re_2O_7$ ) の主な交換相互作用は反強磁性的であると考えられるが、 $\mu$  がマイナスで大きな絶対値を持つにもかかわらず磁気オーダーを示さないため、パイロクロア格子の幾何学的スピン・フラストレーションの効果がこれらの化合物でも大きいことが類推される。Curie-Weiss 曲線から見積もられる有効磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}$  は、 $1.88 \mu_B/\text{Re}$  で、孤立スピン  $S=1/2$  の出す磁気モーメントの値  $\mu=2\sqrt{S(S+1)}=1.73 \mu_B$  に近い。もし、それぞれの Cd, Re カチオンの形式電荷を決めるなら、 $Cd^{2+}(4d^{10}5s^0)$ ,  $Re^{5+}(5d^26s^0)$  が適当で、磁性を担うのは  $Re^{5+}$  カチオンであり、局在電子モデルの立場では  $S=1$  の磁気モーメント  $\mu_{\text{eff}}=2.8 \mu_B$  が有効モーメントとして観測されると思われる。ただし、 $Cd_2Re_2O_7$  は局在電子系ではなく、遍歴電子磁性体であるので、有効磁気モーメントは遍歴電子の局所的スピンの揺らぎによってもたらされると考えられる。このことは後で述べる Cd 核 NMR 核スピン-緩和率  $1/T_1$  測定からも明らかである。

#### 2. 4 $T^*$ における2次の構造相転移

図8は、低温粉末 X 線回折像を示しており、 $T^*$ 以下において、(200)の超格子回折ピークが現れる様子がわかった[3]。この  $T^*$ での構造相転移が、比熱測定の結果から2次転移であることは、すでに Hanawa ら, Jin らによって指摘されている[19, 20]。図9に示したように電子線回折像においてもこの超格子ピークを確認している。これらの超格子ピークは室温の結晶構造の各軸方向の2倍周期に対応する。この超格子反射を合理的に説明付けられる結晶構造モデルとして、今のところ、図10に示す構造が妥当であると考えている。室温の立方晶パイロクロア格子においては、すべての Re 四面体は等価であるが、 $T^*$ 以下の低温の結晶構造は、一つおきにその Re 四面体の拡大と縮小が起こるとする

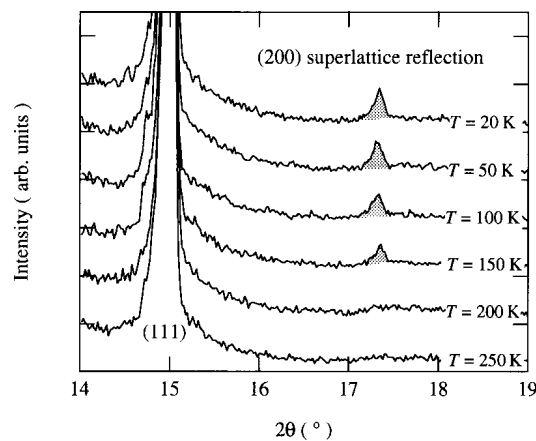


図8．各温度における  $Cd_2Re_2O_7$  の粉末 X 線回折像。

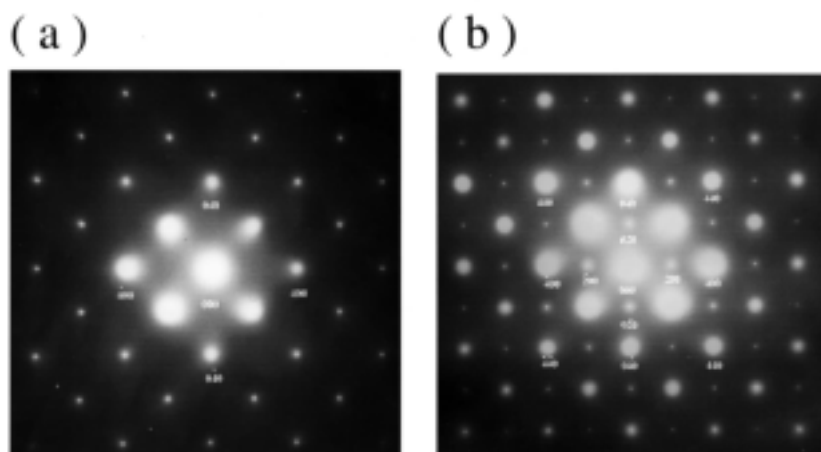


図 9 . (a) 室温 , (b)  $T=120$  K における透過型電子顕微鏡を用いて測定した電子線回折像 .

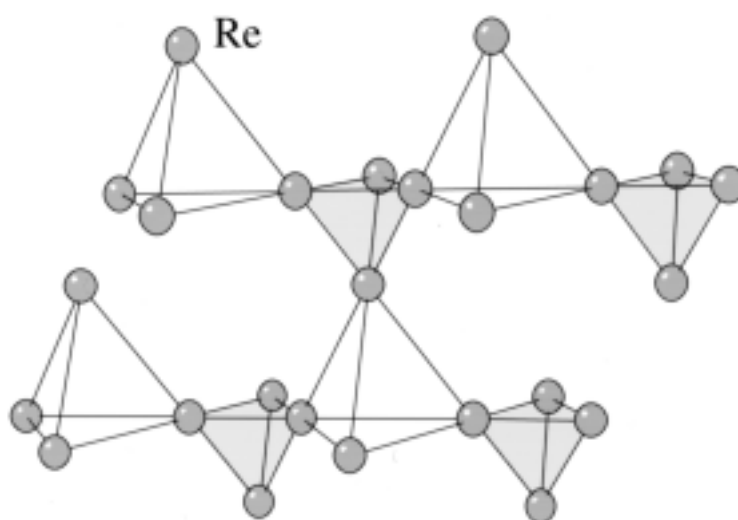


図 10 . Re 四面体ネットワークの alternating tetramerization モデル .

(ブリージング・モード的な alternating tetramerization)モデルである[3] . 同様のモデルが , Hanawa らによっても提出されている[19] . このモデルでは , 四面体の稜方向が $[110]$ 方向であり , 一つおきの四面体の拡大・縮小が交互に現れるものと考え , 低温相の 2 倍周期構造がこのモデルでうまく説明できる . 低温相の結晶構造は現在のところ , 未だ確定的ではなく , 酸素イオンの位置も含めた構造解析を , 粉末 XRD および中性子回折パターンの Rietveld 解析や , 四軸単結晶 X 線回折によって現在継続中である . Re-Re 結合長の変化は , すなわち Re の電荷秩序(配列)とも考えられ , このモデルが正しいとすれば , Re の電荷の再配置が  $T^*$ で行われていることになり , Re の電子状態も  $T^*$ において大きく変化していると考えられる . これに対応したバンド計算が播磨[16]によって行われ  $T^*$ 以下での構造相転移が Band Jahn-Teller 的な機構で起こっていることが示唆されており , 低温相の電子状態とも密接に関係している興味深い .

## 2. 5 $^{111}\text{Cd}$ 核 NMR 測定結果

この系の磁氣的性質を微視的に明らかにするため ,  $^{111,113}\text{Cd}$  核 NMR 測定を行った結果について述べる[3] .  $^{111}\text{Cd}$  核 ,  $^{113}\text{Cd}$  核は , どちらも核スピン  $I=1/2$  で , 同じ情報を与えるため , 以下 , 自然存在比の大きい  $^{111}\text{Cd}$  核の測定結果のみを示す . 図 11 は ,  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  粉末試料の  $^{111}\text{Cd}$  核の  $T=1.8$  K における



磁場掃引 NMR スペクトルである．非対称な  $^{111}\text{Cd}$  核 NMR スペクトルは， $^{111}\text{Cd}$  核の核スピンの  $I=1/2$  であり核四重極相互作用が存在しないので，異方性ナイトシフト  $K_{\text{aniso}}$  によって与えられる粉末パターンであるとして解析できる．すなわち，観測されるナイトシフトは， $K=K_{\text{iso}}+K_{\text{aniso}}(3\cos^2\theta-1)$  で表され， $\theta=0, \pi/2$  に対して  $K_{\parallel}$  と  $K_{\perp}$  を定義すると， $K_{\text{iso}}=(K_{\parallel}+2K_{\perp})/3$  および  $K_{\text{aniso}}=(K_{\parallel}-K_{\perp})/3$  により， $K_{\text{iso}}$  と  $K_{\text{aniso}}$  を決めることができる． $K_{\parallel}$  と  $K_{\perp}$  とは，図 11 に示したように，NMR スペクトルのエッジの位置を微分曲線を用いて決めた．このようにして決めた  $K_{\text{iso}}$  および  $K_{\parallel}$  と  $K_{\perp}$  を温度に対してプロットした図が図 12 である．

まず，ナイトシフトの温度変化は，Cd 核の位置で感じる超微細磁場の温度変化であり，低温において静帯磁率で見られた Curie 項の立ち上がりに対応する  $K$  の立ち上がりは一切観測されておらず，このことから静帯磁率の低温の Curie 項の立ち上がりは，不純物または格子欠陥の効果によるものと結論できる．ナイトシフトおよび Cd NMR スペクトルの形状は， $T^*$  であまり大きく変化せず，ナイトシフトの温度変化は静帯磁率の温度変化と似ている．すなわち  $T^*$  での構造相転移は，反強磁性秩序のような磁気秩序を伴っていないことがわかる．もし長距離磁気秩序が発生すれば，Cd 核位置において Re の磁気モーメントによる内部磁場を感じ，スペクトルの位置・形状が大きく変化するはずであるからである．しかし，構造相転移によって，Re の 5d 電子状態は変化しているはずで，静帯磁率の減少

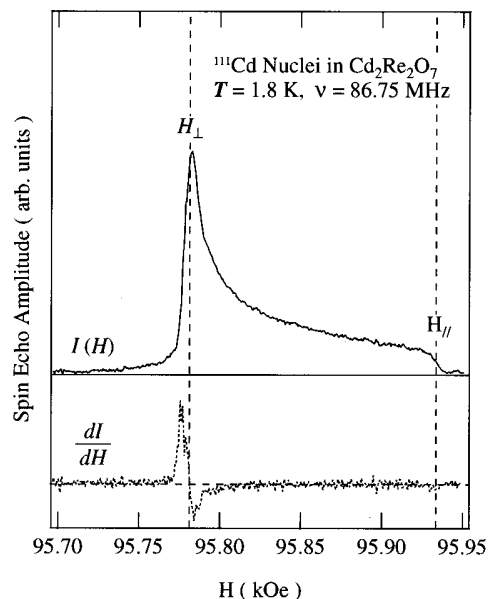


図 11 .  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  粉末試料の  $^{111}\text{Cd}$  核の  $T=1.8 \text{ K}$  ,  $\nu=86.75 \text{ MHz}$  における磁場掃引 NMR スペクトル .

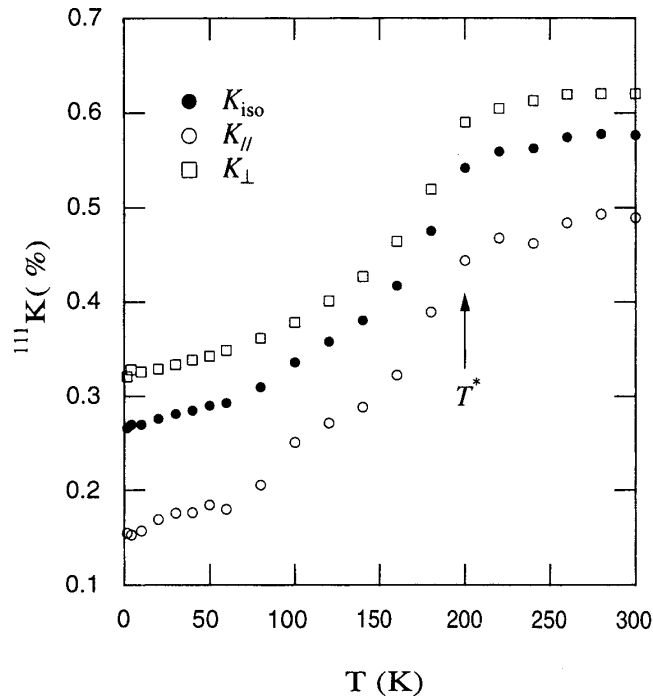


図 12.  $^{111}\text{Cd}$  核のナイトシフト  $K_{\text{iso}}$ ,  $K_{\parallel}$ ,  $K_{\perp}$  の温度変化 .

の起源を明らかにするため、いわゆる K-プロットを行った。K-プロットは、ナイトシフトを温度を媒介変数として静帯磁率に対してプロットするものである。図 13 は、図 12 の  $K_{\text{iso}}$  を単結晶の静帯磁率に対してプロットしたものである。ここで、静帯磁率から低温の Curie 項を不純物・格子欠陥の効果であるとして、差し引いてある。一般に観測されるナイトシフト  $K_{\text{obs}}$  は、電子スピンによる寄与  $K_{\text{spin}}$ 、電子軌道による寄与  $K_{\text{orb}}$ 、内核電子による寄与  $K_{\text{core}}$  が考えられる。一方、観測される静帯磁率も、電子スピン、軌道による常磁性帯磁率  $\chi_{\text{spin}}$ ,  $\chi_{\text{orb}}$ 、および、内核電子による反磁性帯磁率  $\chi_{\text{dia}}$  が考えられる。このうち温度変化するのは、電子による  $K_{\text{spin}}$  であり、これらはトランスファー超微細結合定数(この場合、非磁性の Cd 核の NMR を観測しているので)を介して、 $K_{\text{spin}} = A_{\text{thf}} \chi_{\text{spin}}$  で結ばれる。したがって、K-プロットの直線の傾きから、超微細結合定数  $A_{\text{thf}}$  を決めることができる。今、Cd 核では  $K_{\text{orb}} = 0$  であり、また  $K_{\text{core}}$  は十分小さいとして無視し、 $\chi_{\text{dia}}$  は、相対論的 Hartree-Fock 理論計算[21]により決められている値を用いて、 $\chi_{\text{dia}} = 8.97 \times 10^{-5} \text{ emu/Re mol}$  とする。これらから、各寄与を分離することが可能となる。まず明らかなのは、低温相の超微細結合定数が、 $+198 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$  であることである。高温相においては K-プロットの直線性が成立しない。このことは、 $T^*$ において、Cd-Re 間の距離に依存する RKKY 的な相互作用を媒介にして、トランスファー超微細結合定数が連続的に変化すると考えると説明がつく。また、軸の切片から、軌道帯磁率を決めることができ、 $\chi_{\text{orb}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ emu/Re mol}$  と相当大きな値をもつことも特徴的である。このように静帯磁率の  $T^*$ 以下における減少は、スピン帯磁率の減少に相当することが K-プロットから明らかとなった。

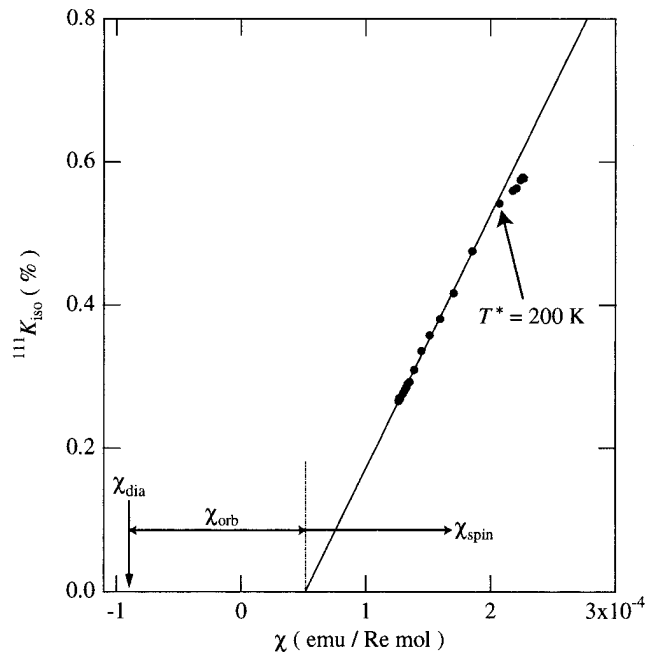


図 13 .  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の  $^{111}\text{Cd}$  核の  $K_{\text{iso}}$  を，温度  $T$  を媒介変数として  $\chi$  に対してプロットした  $K$ -プロット .

次に  $^{111}\text{Cd}$  核のスピン-格子緩和率  $1/T_1$  述べる . 図 14 は， $^{111}\text{Cd}$  核の  $1/T_1$  の温度変化を示す . 内挿図は  $1/T_1 T$  の温度変化であり，単純なフェルミ液体的金属に見られる Korringa 則 ( $1/T_1 T = \text{一定}$ ) に従っていないことがわかる . ただし，極低温では，単純な Korringa 則ではなく，RPA モデルによって良く記述でき，フェルミ液体モデルと反するものではない (後述) .

高温の  $1/T_1$  の絶対値を，局在モーメントの極限の式[22]， $1/T_1 = (2 S)^{-1/2} (A/\hbar)^2 (S(S+1)/(3 \nu_{\text{ex}}))$  を使って見積もることができる . ここで  $A/\hbar$  は超微細結合定数， $\nu_{\text{ex}}$  は交換周波数で， $S=1$  を仮定して Weiss 温度  $\theta = -1500 \text{ K}$  を使うと， $\nu_{\text{ex}} = 1.4 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$  である . これから  $1/T_1 = 5.8 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$  となり， $300 \text{ K}$  での実験値はこれよりもずっと小さく，高温で観測される Curie-Weiss 的振る舞いは遍歴電子モデルの範疇で考える必要があることがわかる .

また， $T^*$  以下で  $1/T_1 - T$  曲線は，温度に対して下に凸である . このスピン・ギャップ的な振る舞いは，先に明らかになったスピン帯磁率の減少を考え合わせると， $T^*$  以下において，この系の擬ギャップ状態を示すものであると考えられる . 銅酸化物高温超伝導体で反強磁性-超伝導体境界近傍において見いだされている擬ギャップ状態とのアナロジーが浮かぶ . この擬ギャップ状態も，電荷とスピンの強い結合によってもたらされているのかもしれない . いずれにせよ，スピン励起の減少は， $T^*$  以下の電気抵抗減少とも対応しており，超伝導発現と大きく関連していると考えられる .

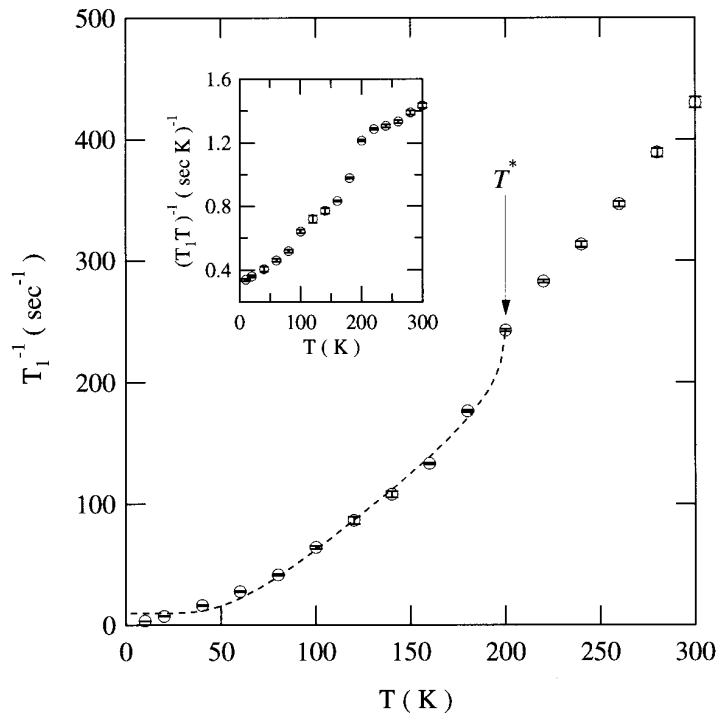


図 14 .  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  における  $^{111}\text{Cd}$  核のスピ-格子緩和率  $1/T_1$  の温度変化 . 内挿図は  $1/T_1T$  の温度変化 . 点線は BCS タイプの関数を用いたフィッティング曲線を示す .

極低温では図 14 の挿図に見られるように、 $1/T_1T$  はゼロに向かうのではなく、有限値に落ち着く . その際、 $1/T_1T$  をスピ磁化率 (またはナイトシフト  $K$  のスピ成分) の二乗で割った値が一定の有限値で、広い温度域にわたって温度変化しないという RPA モデルによるいわゆる Modified Korringa 則に従うことが明らかになっている[3] . RPA によって絶対値を詳細に検討した結果、 $T^*$ 以下の十分に低温では、強磁性的なスピ揺らぎが支配的であることが明らかになった . すなわち、 $T^*$ で擬ギャップが形成され、反強磁性揺らぎが抑えられ、その結果として、磁気フラストレーションにおいて内在していた強磁性揺らぎが支配的になったと考えることができ、超伝導発現機構に密接に関係している可能性が高い[3] .

### 3. まとめ

以上、現在までに  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  について明らかになっている実験結果について述べてきた . 以下にまとめておくと、

- 1)  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  は、パイロクロア型酸化物において初めて超伝導を発現することが明らかになった ( $T_c = 1.1 \text{ K}$ ,  $H_{c2}(T=0) = 0.8 \text{ T}$ ) .
- 2)  $T_c$  直上において、多少重い電子的振る舞いを示す .  $T_c$  以下でも準粒子が重い有効質量をもつことと対応する .
- 3)  $T^* = 200 \text{ K}$  において、2 次の構造相転移を示し、パイロクロア格子はいわゆる四量体を形成する . その際、帯磁率・電気抵抗率ともに  $T^*$ 以下において大きく減少を示す .
- 4)  $^{111}\text{Cd}$ -NMR 測定から、 $T^*$ 以下においてはスピ励起が減少し、系は擬ギャップ (高温超伝導のスピ-ギャップと類似) 状態にあることが明らかとなった . また、擬ギャップが形成された後、低温では強磁性的なスピ揺らぎが支配的となっていて、超伝導発現機構と関係している可能性が高いと考えられる .

現在も  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の物性については、各グループが様々な実験・研究を行い、次々と異常な物性が明らかになってきている。例えば、ホール係数[23]、ゼーベック係数[24]など輸送性質も、特異な振る舞いをするのがわかってきている。また、120K 付近で新たな構造相転移が見つかっており、この系の電子状態との関係が注目されている[25]。さらに、圧力効果による超伝導転移温度の上昇や構造相転移温度の変化などが報告されていて興味深い[26]。Re の NQR の緩和時間測定によって大きなコヒーレンスピークが超伝導転移温度の直下で観測されており、電子対の対称性は S 波で BCS 的であることが明らかになっている[27]。このようにパイロクロア型  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  は、格子・スピン・電荷・軌道といった多くの自由度が絡み合った非常に興味深い系であると考えられる。本年度は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  系についての詳細な物性を研究したが、平成 15 年度以降、パイロクロア系の新規超伝導体の探索を行い、新たな超伝導体発現機構に関して調べていく予定である。

最後に、これらの研究結果は多くの共同研究者の方々(大野浩之(京大理)、加藤将樹(京大理)、酒井宏典(原研先端研)、加藤治一(原研先端研)、神戸振作(原研先端研)、Russell E. Walstedt(原研先端研)、松田達磨(原研先端研)、芳賀芳範(原研先端研)、池田修悟(阪大理)、大貫惇睦(原研先端研、阪大理)、松畑弘文(総産研)の各氏)の上に成り立っていることを書き添えておく。

#### 参考文献

- [1] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L785 (2001).
- [2] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, Phys. Rev. Lett. **87**, 187001 (2001).
- [3] H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. Walstedt, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura: Phys. Rev. B **64**, 100509(R) (2002).
- [4] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, Nature **379**, 53 (1996).
- [5] H. S. Jarrett, A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. L. Gillson, C. G. Frederick, G. A. Jones, R. S. Swingle, D. Swartzfager, J. E. Gulley, and P. C. Hoell: "Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena", (R. D. Parks, Ed., Plenum, New York, 1977) p. 545.
- [6] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss: Solid State Comm. **14**, 357 (1974).
- [7] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 1329 (1993).
- [8] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen: Phys. Rev. Lett. **78**, 3729 (1997).
- [9] P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, Inorg. Chem. **4**, 1152 (1965).
- [10] K. Blacklock and H. W. White: J. Chem. Phys. **71**, 5287 (1979).
- [11] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt: J. Phys. Chem. Solids **63**, 1039 (2002).
- [12] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus: Phys. Rev. B **64**, 180503(R) (2001).
- [13] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg: Phys. Rev. **147**, 295 (1966).
- [14] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, Y. Onuki: Physica C **378-381**, 43 (2002).

- [15] K. Kadowaki and S. B. Woods: *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [16] H. Harima: *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1035 (2002).
- [17] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashima, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 888 (2000).
- [18] H. Sakai, M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 422 (2002).
- [19] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi: *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1027 (2002).
- [20] R. Jin, J. He, J. R. Thompson, M. F. Chisholm, B. C. Sales, E. W. Plummer, and D. Mandrus: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L117–L123 (2002).
- [21] L. B. Mendelsohn and F. Biggs: *Phys. Rev. A* **2**, 1130 (1970).
- [22] T. Moriya: *Theor. Phys.* **16**, 33 (1956).
- [23] 廣井善二, 瀧川仁: *固体物理* **37**, 253 (2002).
- [24] D. Huo, A. Mitsuda, Y. Ishikawa, I. Sakurai, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, S. Kambe, R. E. Walstedt: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L257 (2002).
- [25] Z. Hiroi, J. Yamaura, Y. Muraoka and M. Hanawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1634 (2002).
- [26] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo and Y. Uwatoko: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1553 (2002).
- [27] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa and Z. Hiroi: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017001 (2002).

# パイロクロア型酸化物 $Y_2Nb_2O_7$ の非磁性絶縁体状態 Magnetic Ground State of the Pyrochlore Oxide $Y_2Nb_2O_7$

深澤英人<sup>1,\*</sup>, 前野悦輝<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 京都大学国際融合創造センター

H. Fukazawa<sup>1</sup>, Y. Maeno<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>2</sup> International Innovation Center, Kyoto University

## 1. はじめに

近年「幾何学的フラストレーション」を内在する格子を含む物質の研究が、さかんに行われている。このLTMセンター誌の前身である極低温研究室月報においても、*m-Alky*/PYNN-X [1],  $YMn_2$  [2]などの物質について研究成果が報告されていることから、この研究分野が注目されていることがわかる。今回、我々が報告する  $Y_2Nb_2O_7$  は、パイロクロア構造をもつ酸化物で、Y, Nbそれぞれの原子が図1に示すようなパイロクロア格子と呼ばれる格子に存在し、それぞれの格子が入り組んで成り立っている物質である(図2)。

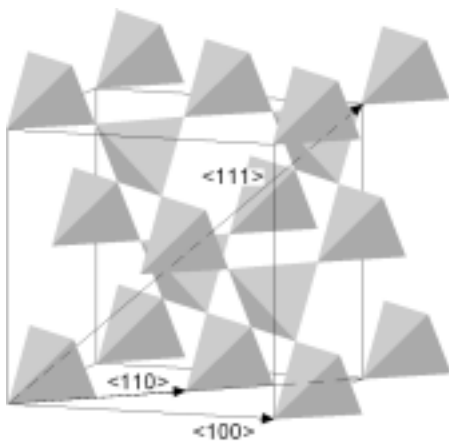


図1：パイロクロア格子。

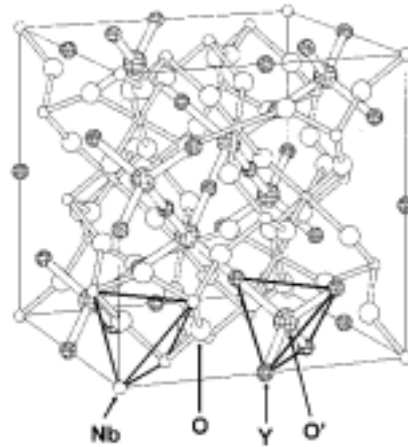


図2：パイロクロア酸化物  $Y_2Nb_2O_7 = Y_2O'Nb_2O_6$ 。  
(図は、文献[3]より引用した。)

三角格子やカゴメ格子の格子に反強磁性量子ハイゼンベルグスピが存在した場合、量子スピン液体 (Quantum spin liquid, QSL) と呼ばれる巨視的な量子状態が実現することが理論的に予測されている[4]。この状態においては、三角格子やカゴメ格子のもつ幾何学的フラストレーションのため、系はスピン一重項の対の組み合わせで記述され、さらにその状態は巨視的に縮退している。そのため、低温において、従来の反強磁性長距離秩序状態とは異なる、磁気無秩序状態が実現する。

話をパイロクロア格子に戻すと、パイロクロア格子は、図1の通り頂点を共有した正四面体が3次元的に連なった格子であり、同じく頂点を共有した正三角形の連なった2次元格子であるカゴメ格子の3次元版とも言うものである(実際に、パイロクロア格子を $\langle 111 \rangle$ 方向に垂直に切っていくと、カゴメ格子と三角格子が交互に現れる)。そして、このパイロクロア格子も幾何学的フラストレーションをもち、実際反強磁性量子ハイゼンベルグスピンの格子上に存在した場合、三角格子やカゴメ格子で理論的に予測されているような QSL 状態が同様に予測されている [5]。

我々が今回  $Y_2Nb_2O_7$  ( $Y^{3+}$ は非磁性イオン) という物質を研究したのは、まさにこの QSL 状態が現実の物質でも存在するかということを検証するためである。現実の物質における QSL 状態の探索はこれまでもされているが、遍歴電子系であったり、スピングラス的な磁気転移を伴うため、完全にスピン系(モット絶縁体)と見なしうる物質における実現は確認されていないと考えられる。この物質においては、Nb は4価であること ( $4d^1, S=1/2$ ) が期待され、この Nb に由来する  $4d$  電子が電子相関の効果により各サイトに局在し、さらにそれらの電子のもつ  $S=1/2$  スピン間に反強磁性相関が働けば、上記の理論的予測を検証するのに最適である[6]。さらに、この物質についての研究は、これまでほとんどなく[7]、この点も新規物性を開拓する上で、我々の興味を引くものであった。

我々は今回、この物質とさらに Nb を Ti で置換した  $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$  を浮遊帯域 (Floating zone, FZ) 法を用いて合成した。FZ 法を用いて試料を合成したが、得られた試料は単結晶ではなく、ほぼ単相に近い多結晶であった。また、合成した試料はすべて絶縁体であった。

## 2. $Y_2Nb_2O_7$ の磁氣的基底状態

図3に、 $Y_2Nb_2O_7$  の磁化率の温度変化を示す。磁化率は、約 250 K 以上でやや増加するものの、それ以外は低温でキュリー・ワイス成分を示すのみで、磁気相転移の兆候は 0.35 K と 800 K の間では観測されなかった。

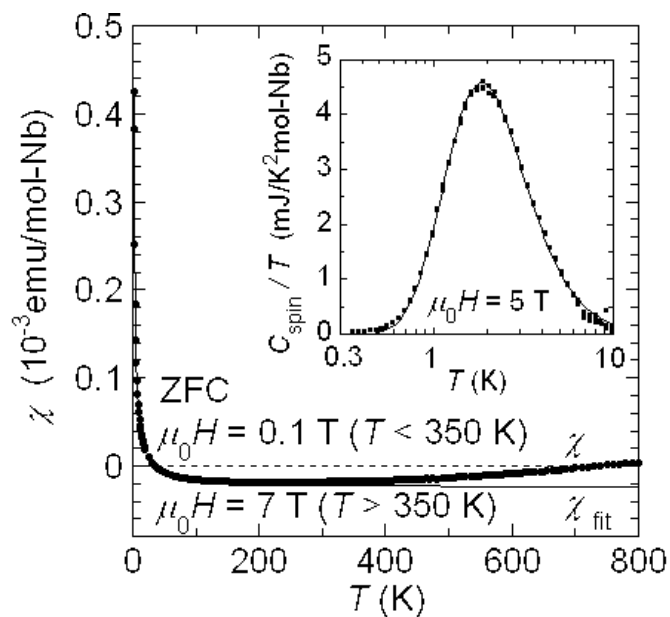


図3： $Y_2Nb_2O_7$  の磁化率の温度変化。データは零磁場冷却 (ZFC) 後に測定したものを示した。挿入図に、磁場中における磁気比熱を示した。



さらに、低温におけるキュリー・ワイス成分は、この物質における Nb の価数がほぼ 4 ( $4d^1, S = 1/2$ ) であると考えられるにもかかわらず、 $S = 1/2$  スピンが各 Nb サイトあたりに約 0.3% しか存在しない程度であった。低温におけるキュリー・ワイス成分を差し引くと、 $Y_2Nb_2O_7$  の磁化率は全温度域で、ほぼ負の値であり、反磁性を示す。これは主に各イオン芯に由来する反磁性磁化率からのものであると考えられる。高温の昇温過程での磁化率の増加は、測定温度よりも高い温度における磁気励起状態(第 3 節で考察する)へのクロスオーバーであると考えられる。このような磁化率の増加は、同じく反磁性を示し、大きなバンドギャップ(約 3 万ケルビンの磁気励起状態)をもつバンド絶縁体  $Y_2Ti_2O_7$  ( $3d^0, S = 0$ ) では全く観測されなかった。

$Y_2Nb_2O_7$  の低温における微量の  $S = 1/2$ スピンの観測は、その他の物理量(低温における飽和磁化および磁場中における磁気比熱)でも確認された。例として、図 3 の挿入図に、 $Y_2Nb_2O_7$  の磁場中における磁気比熱 ( $C_{spin}/T$ ) を示した。この磁気比熱は、二準位系のショットキー比熱を用いて解析することができ、その特徴的な温度スケール ( $\sim 3.0$  K) は、測定磁場強度である 5 T における  $S = 1/2$  スピンのゼーマンエネルギー ( $\sim 3.4$  K) とほぼ一致した。さらに、この磁気比熱の大きさも、全 Nb サイトに対して、約 0.3% の量でしかないことがわかった。すなわち、 $Y_2Nb_2O_7$  における  $S = 1/2$  スピンは、よく定義されたものではあるが、その量はほとんど無視できるほどでしかないことが明らかになった。

$Y_2Nb_2O_7$  におけるこの非磁性絶縁体状態の起源を探るため、我々はさらに、 $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$  を合成した。非磁性不純物である  $Ti^{4+}$  ( $3d^0$ ) イオンが、Nb-Nb 間の結合を切ることを期待したためである。 $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$  の物性は定性的に  $Y_2Nb_2O_7$  と同様であった。図 4 に、1.8 K での磁化曲線から求めた  $B$  (Nb と Ti の位置するサイト) サイトあたりでの飽和磁化と磁気比熱から求めた  $B$  サイトあたりの  $S = 1/2$  スピンの分率を Ti 置換量 ( $x$ ) に対して示した。明らかに、これらふたつの結果はほとんど一致している。ここでは示していないが、キュリー定数から求めた同様の分率もこれらの結果にほぼ一致した。 $x$  が増加すると、観測される  $S = 1/2$  スピンも増加する。にもかかわらず、その量は、 $x = 0.5$  でも最大で  $B$  サイトあたり 4.7(1)% しかなかった。

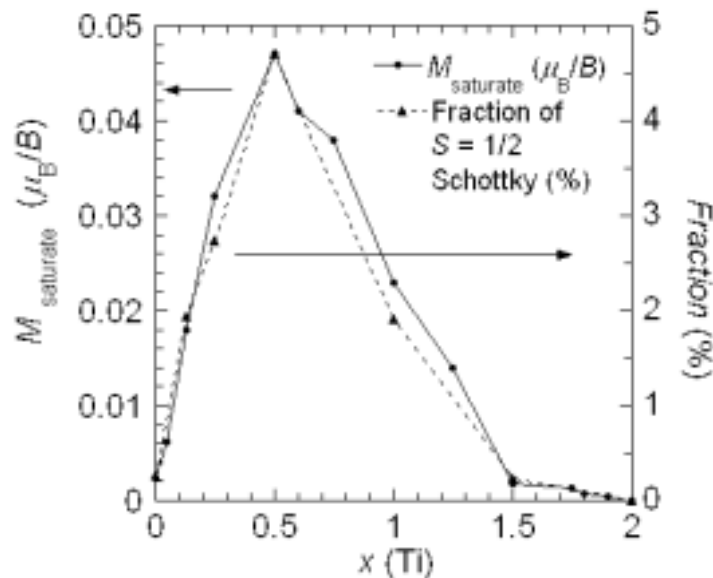


図 4 :  $Y_2Nb_{2-x}Ti_xO_7$  の 1.8 K における飽和磁化とショットキー比熱の  $B$  (Nb と Ti の位置するサイト) サイトあたりの分率の Ti 量依存性。

### 3. 議論とまとめ

以上の結果から、パイロクロア酸化物  $Y_2Nb_2O_7$  では、どうもはじめから各 Nb サイトに  $S = 1/2$  スピンが存在していないと考えられそうである。実験的に観測された  $S = 1/2$  スピンは、格子欠陥周辺もしくは粒塊境界からの孤立した Nb イオンからのものであると考えられる。ここでは示していないが、熱天秤を用いた Nb の平均価数の見積もりでは、Nb の価数は 4.3 であった。これは少なくとも、4d 電子が Nb あたり 0.7 は存在することを示している。したがって、非磁性絶縁体状態である状況を説明する必要がある。

ひとつの考察は、Nb が酸素を介して分子軌道的な結合をつくり、非磁性絶縁体の状況を作っているというものである。簡単のために各サイトあたり 4d 電子がひとつ存在した場合の概念図を図 5 に示した。バンドを考える場合、4 個の Nb からなる正四面体を考える必要がある。(主に) 4 個の  $t_{2g}$  軌道を混成させる必要がある。 $t_{2g}$  軌道は、結晶場により一重の  $a_{1g}$  軌道と二重に縮退した  $e_g$  軌道に分裂するが、各サイトあたり 1 個の 4d 電子がある場合は、電子間のクーロン斥力をさらに考えると、二重に縮退した  $e_g$  軌道のほうがエネルギー的に低くなる。ここで、これらの軌道を分子軌道法で混成させると、対称性から基底状態は、二重に縮退した軌道となる。スピンの向きも考慮に入れて上下スピン 2 個ずつの電子をこの軌道に詰めることにより、非磁性の絶縁体状態が実現する。

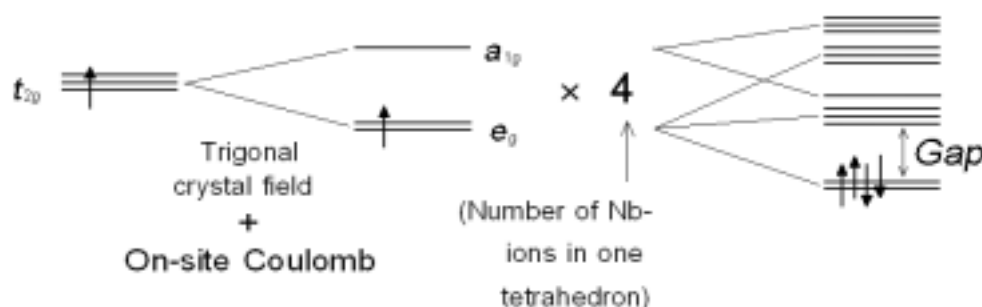


図 5 : 4 個の 4d 電子を含むひとつの Nb 正四面体を単位とした  $Y_2Nb_2O_7$  のバンド描像。

もうひとつの考察は、 $Y_2Nb_2O_7$  の参照物質であると考えられる  $NbO_2$  ( $4d^1, S = 1/2$ ) の物性を考えることである。この物質は、約 1080 K でパイエルズ転移を起こし、低温側での物性は、 $Y_2Nb_2O_7$  のものと酷似している [8]。低温で Nb 原子は最近接の Nb 原子と対形成をし、これにより非磁性の絶縁体状態が形成されている [9]。 $Y_2Nb_2O_7$  においても類似の対形成が局所的に起こっている可能性があるが、X 線回折による構造解析ではこれに対応する実験結果は得られていない。そのために、より詳細に局所的な構造を調べるため、中性子回折実験を共同実験により現在進行しているところである。

ただし、以上のどちらの考察でも、非磁性不純物 Ti による置換効果を十分に説明できない。なぜなら、電子数が変化したとたん、系は金属になるはずであるし、誘起される  $S = 1/2$  スピンの量も今回観測された量よりは多いはずであるからである。これらの矛盾点を解消するための、さらなる理論的アプローチが今後必要であると考えている。

今回、我々が最近研究しているパイロクロア酸化物  $Y_2Nb_2O_7$  について報告させていただいた。幾何学的フラストレーションと量子スピンを含む磁性体として、期待して研究を始めたわけであるが、思いもかけずスピン系ではない可能性の高い非磁性絶縁体であることが明らかになった。その起源が何であるのかは、現時点では完全にはわかっていないが、本研究で新奇物性の開拓の難しさを改めて痛

感させられた。現在は、Y を希土類元素に変えたときにどのような磁性が現れるのかに注目して研究を行っている（この場合も、希土類元素はパイロクロア格子上に存在するため、フラストレートした磁性体が発見できる可能性がある！）。とりとめのない報告になってしまったが、フラストレート磁性体研究の面白さが読者の方々に少しでも伝われば幸いである。

## 謝 辞

本研究は、東中隆二氏、坂井修氏、社本真一助教授、石田憲二助教授、菊川直樹博士、柳島大輝氏によるご助力、ご助言のおかげで遂行することができたものです。ここに深く感謝いたします。

また、藤本聡博士、播磨尚朝助教授、山田耕作教授、常次宏一教授、矢口宏助手、出口和彦氏には大変有意義な議論をしていただき、理解をすすめることができました。深澤は、日本学術振興会特別研究員として研究奨励費による支援を受けました。本研究は、文部科学省・特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい量子現象」の科学研究費による支援を受けて遂行されたものです。

## 参 考 文 献

\* 現千葉大学大学院自然科学研究科

- [1] 藤井裕, 京都大学極低温研究室月報 **78** (2001) 1.
- [2] 志賀正幸, 京都大学極低温研究室月報 **79** (2002) 1.
- [3] 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 「電気伝導性酸化物, 改定版」(裳華房, 1993 年) 57.
- [4] P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. **8** (1973) 153.
- [5] 例えば, B. Canals and C. Lacroix, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 2933.
- [6] H. Fukazawa and Y. Maeno, Phys. Rev. B **67** (2003) 054410.
- [7] G. V. Buzuev and G. P. Shveikin, Russ. J. Inorg. Chem. **18** (1973) 1021.
- [8] K. Sakata, J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 867.
- [9] V. Eyert, Europhys. Lett. **58** (2002) 851.

## センター紹介

### 低温物質科学研究センター専任教官紹介

低温物質科学研究センターは、平成14年度に発足した新しい研究センターです。このセンターは、水崎センター長と9人の専任教官からなっています。低温という共通のフィールドのもとに、物理、化学、生物、と多岐にわたる分野の教官が配属され、それぞれの専門分野で研究を行っています。ここでは、専任教官の紹介をさせていただきます。

順番に、(1)名前及び職名、(2)専門分野、(3)研究並びに職務に対する抱負。を各々下記に示します。



- (1) 原 公彦 教授
- (2) 専門:物理化学
- (3) "溶液反応のダイナミクス", "溶媒和ダイナミクス", "溶液中の分子回転のダイナミクス" などに関する研究. 特に, 圧力効果の測定により, 溶媒の粘性効果, 密度効果の解析を行っている.



- (1) 壬生 攻(みぶ こう) 教授
- (2) 専門:無機物質科学(主として磁性薄膜)
- (3) 薄膜・ナノ磁性体の構造を制御し,新しい物質の創製と新しい物性の発見を目指します.



- (1) 松原 明
- (2) 専門:低温物理学
- (3) 超低温度における物性測定をしています. 特に液体ヘリウム, 偏極原子状水素など量子性の強い物質の物性測定をしています.



- (1) 佐々木 豊 助教授
- (2) 専門: 低温物理学
- (3) 超低温度における量子凝縮系(超流動ヘリウム3, 4, 核整列固体ヘリウム3など)を舞台にして多彩な物理現象の研究をしています.



- (1) 光岡 薫 助教授
- (2) 専門: 構造生物物理学
- (3) 電子顕微鏡で膜タンパク質の立体構造を解析しています. 生体機能を実現している物理現象を定量的に理解していきたいです.



- (1) 大塚晃弘 助手
- (2) 専門: 有機物性化学
- (3) 特異な機能を発現する分子集合体の設計, 合成, 物性評価を通して物性科学の発展に地道に寄与したい. 寒剤及び共同利用装置利用者へのサービス業務に微力ながらも努めたい.



- (1) 春日井 昇 助手
- (2) 専門: 物質物理学
- (3) 憧れの京大に公募就職して早30年. マクロな振舞をどうミクロにかみ砕くかが最大のテーマであったが, 昨年当センターに配置換となり, 今後は理学と工学の掛け橋となれる様努力したい.



- (1) 西下博紹 助手
- (2) 専門: 極低温生成
- (3) 当センターの寒剤供給施設は高圧ガス保安法に基づき第一種製造事業所です。全学への液体ヘリウム、液体窒素の安定供給と共に保安に鑑み事故のないよう微力ながらも努めていきたいと思っております。



- (1) 北所健悟 助手
- (2) 専門: 蛋白質結晶学
- (3) X線構造解析の手法を用いて蛋白質の立体構造を決定しています。病態に関わる蛋白質の立体構造を通じて、その構造と機能の関係を解明したいです。

## 私の研究事情 旧極低温研究室とのかかわりあい

## Memory of Research-Life

## -----Relationship with Former Low-Temperature Laboratory-----

大学院人間・環境学研究科 後藤喬雄

Takao Goto, Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

平成 14 年度の低温物質科学研究センター発足の伴い、旧極低温研究室の建物の中では、現在着々と新しいヘリウム液化装置設置へむけて工事が進められている。そこは、馬術部の馬小屋のすぐ東側に面した場所である。その中程の一角に、つい昨年夏ころまで、極低温研究室所属の第 2 号機としての 1.6T 電磁石が設置されており、共同利用設備の 1 つとして表向きは全学の利用に供されていた。表向きと書いたのは、実際は、旧教養部の頃から工事のために撤去の必要に迫られるまで、現人間・環境学研究科の磁性・磁気共鳴グループがここにパルス法核磁気共鳴 (NMR) 装置を持ちこみ、その場所とともに、占有してしまうことになっていたからである。

この場所は、私個人としては、昭和 40 年、理学部物理第 1 教室の電波分光学研究室 (旧高橋研究室) の修士課程 2 回生になったときからの実験スペースであった。その年、東北大学から長谷田泰一郎先生が物理第 1 教室に赴任された。当時の電波分光学研究室は、実質的には、退官を 3 年後に控えた高橋教授 (故人) にかわって、端恒夫助教授と平井章助手 (故人) が研究室の実質的な運営と研究指導にあたっておられた。やがて分かれていく方向にあった田中重利助教授指導のプラズマグループを含めて、旧高橋研は、大勢の院生であふれかえっていたというのが実情で、台所の事情もかなりく、また、新設の長谷田研究室には院生が全くいないという事情もあったので、何人かが長谷田先生のテーマで研究してみることにになり、まず、関心のあるものが研究テーマを聞く機会が持たれた。確か 5 つほど意欲的な (と思った) テーマの説明を受けた。主要なテーマは、助手の坪井猛文氏 (現近畿大学) と、すぐあとに着任予定の遠藤裕久助教授の助手となる鈴木孝夫氏が中心となるゼオライト中の金属微粒子の研究であったが、中の 1 つに、反強磁性体の Sub-lattice Switching の NMR による観察というのがあり、私は、これに興味を持ち、同様に関心を持った博士課程 1 年の網代芳民氏 (現九州大学理学研究院) と 2 人で装置の作製からスタートすることになった。

うまくいく実験のように思われなかったが、万一、Switching がひっかかるかもしれないという淡い気持ちもあった。平井先生には、NMR 装置について懇切丁寧に教えてもらいながら、装置の作製にかかっていたものであった。そのころ長谷田先生については、オランダのカマリンオネス研究所で初めて低次元化合物磁性体の実験的検証に成功した、低次元磁性研究のパイオニアとしてまわりからつとに期待が大きいということと威勢のいい先生だという印象を強く持った。常磁性緩和というテーマをもらった博士課程 1 年の天谷喜一氏 (現阪大名誉教授) が最近の固体物理の記事[1]で触れているように、「チョー元氣な先生で、ノーベル賞がとれないような研究はするな」と、よくきかされたものであった。

京大に初めてコリンズのヘリウムの液化機が、三菱の水素の液化機ともども導入されるのも丁度このころであり、液化機を設置するための建物として、2 階建ての研究室棟を含む極低温研究室が建設された。(これには化学教室の高木秀夫教授と辻川郁二教授の尽力があった。) 同時に、はじめに触れ

た、1.6Tの電磁石が後で設置される同じ場所に、第1号機となる0.6Tの小さな電磁石が導入された。2階の一室が実験室としてあてがわれた。回路を作製し、NMR信号の検出に至るまでにほとんど1年を費してしまい、装置を稼働させ信号を観測したのはほんのわずかの期間であったが、Switchingの兆候を示すはずのレコーダーチャートには何の変化も現れなかった。

のちに1975年ころに始めに述べた第2号機の電磁石が極低温研究室に導入されたが、それまでは、第1号機であった0.6Tの小さな電磁石が京大に存在するただ1つの電磁石であった。その後、この最初の建物は、1992年、神戸製鋼社製の液化機の更新に伴い内部が改築されることになるが、電磁石の設置場所はそのままであった。

博士課程には、1967年(昭和42年)に進級する。そのころ、 $S=1/2$ の1次元Ising型強磁性体 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が大変関心をひいていた。この化合物は、すでに、長谷田先生と辻川研の助手であった小林はなこ氏が金研時代に初めて発見した磁場中での2段階メタマグネティック転移を示す初めての系として着目されていたが、また、阪大の伊達宗行氏と本河光博氏がこの系で初めてクラスター共鳴の観測に成功していた。転移に伴い、3つの相が存在するが、クラスター励起にかかわるスピンドYNAMIXを、プロトンの緩和時間から調べるといふことに興味を持ち、(すでに、Sub-lattice Switchingの実験からは手を引き、網代氏も $S=1/2$ の2次元磁性体の相転移の研究に移るようになっていた。)平井先生には、今度はパルス法NMRについて教わるとともに、非磁性核であるプロトンを対象とするので、比較的低い周波帯域のスペクトロメータが必要であるということで、エレクトロニクスに極めて強かった、平井研の西原弘訓氏(現龍谷大学)の協力をえてパルス法NMR装置の作製からスタートした。もちろん、タイマー回路や電力増幅器、受信器も全て真空管式であった。ほとんどの時間をその制作に費やした。1.6Tの電磁石はまだ導入されておらず、データとしては、0.6Tの電磁石でできることとして、メタマグ転移を起こす前の反強磁性秩序領域での緩和時間 $T_1$ の温度依存性と角度依存性を調べたところまでで、これはこれで、極めて面白い形の角度依存性が得られ随分計算との比較等で当時の京大に導入されたパンチ式のHITAC1号機を使う計算も含め大変勉強にはなったが、とても学位をまとめるところまでは至らないまま、3年が終わってしまった。

横道にそれるが、このころの液体ヘリウムの供給量は、20~40(リットル/週)程度で、たった1リットルのヘリウムの供給を受けるために、前日の午後4時に希望者が集まってジャンケンで順番を決めるといった状況であった。ちなみに、最近の供給量は、2000(リットル/週)だそうである。こんな状況であったから、工学部でも理学部でも教養部でも、極低温研究室でもどこで実験しているものも、頻りに顔をあわすことになり、従って利用者同士の親密感もおのずと強いものがあつた。さすがじゃんけんして順番をと言う事態はそう長く続くことではなかったが、つい5、6年まえまでは、年末には、いつもお世話になっていた、西下さんや春日井さんはじめ、他にオペレータであった人たちへの感謝の気持ちもこめて、天寅や極低温研究室内で実に盛大な忘年会が開かれたものである。平井先生の声高の演歌や辻川先生のシャンソンを聴き、白井康之氏がまだ院生であられたころビール瓶を縦に横にと振り回してキングコングの踊りに喝采を送るのもこのときであった。

1969年、課程を終えたあと、旧教養部物理教室の教務職員として川井孝夫助教授(故人)のNMRグループで実験に従事するというので採用され、所属が旧教養部に移ることになった。おりから、1970年の安保改定を控えて大学紛争が次第に高揚するところで、ピークの1970年は、教養部が運動の拠点でもあり、また一番運動の場になりやすいところでもあったので、ストライキによる授業ボイコット、大学封鎖による教官や学生の締め出しなど日常茶飯事であった。教養部構内を日本海の荒海とすれば、理学部は表向きはさしずめおだやかな瀬戸内海と言った感じであった。とても、教養部構内では落ち着いて研究や実験ができる状況ではなかったし、ましてや、液体ヘリウムを運搬しての低温実験などとてもできる状況ではなかった。私は、幸い、極低温の電磁石設置場所に装置をほとんどそのままにしており、学位取得のためにといて、当時としては破格の値段であった150MHzのオッ



シロスコープを持ちこみ、時間を作っては、独り、身を運んで、実験を継続することができた。こういうことを寛大に許してもらえたことを今も非常に感謝している。メモリー付ブラウンのシンクロスコープを教養部で購入してもらうことにより、極めて長い緩和時間の測定が楽にでき、また精度のよいデータが得られるようになった。実験の過程で欠かせなかったのがメタマグネティック転移に付随する3つの秩序相を実現するための超伝導磁石（SCM）であったが、これには、工学部金属加工学教室の中村陽二教授の研究室所属の5 T の SCM に大変ご厄介になった。ガラスデュワー中でぶらさげてあり、従って温度変化も全体をポンピングするという最もシンプルなものであったが、実に貴重な存在であった。お蔭で、1972年課程博士の学位取得に至ることができた。

その後、ペンシルバニア州立大学の低温研究所で Post-Doctoral Fellow に採用され、2年近く、 $K_3Fe(CN)_6$  の熱力学的物性の測定という、NMR とは全く関係のないテーマに従事することになる。日本人の留学生も多く、全く楽しい留学生生活を体験することができた。帰国したころからは、紛争後の教養部改善策の1つとして、教養部にも予算が大分配されるようになり、川井教授、林（顕彰）助手の3人グループとしての予算で、既成の NMR 装置としてマテック社製のコーヒーレントパルス NMR 装置一式を購入し、これを同じ場所に設置することにより、そのころ関心を集めつつあった磁氣的ソリトンの NMR による検証という新たなテーマに取り組んだ。化学教室目片守助教授（現福井大学名誉教授）の助手であった網代氏の指導院生であった、足立行夫氏（現神戸学院）や菊地彦光氏（現福井大学）をはじめとする院生に共同利用という形で、われわれの装置をよく使ってもらったのもこのころである。

1980年に、前川覚氏が助手として教養部に着任し、中心となって電磁石用のヘリウム3温度域 NMR クライオスタットを作成し、また、林助教授退官のあと、1987年には、河本敏郎氏（現神戸大学理学研究科）が助手として着任し、緩和時間の測定のコンピュータによる自動化とヘリウム温度域以上の温度コントローラ装置の製作などを行い、広い温度範囲の測定が可能となった。河本氏の後任として1992年に現助手の小山田明氏が着任した後は、位相検波による受信機の改良やパソコンによる計測の自動化の充実などを行い、寄せ集めせではあるが、パルス法 NMR 装置一式として充実したものとなった。

ところで、辻川研の助手の阪先生（故人）は実に長い間極低温研究室運営委員会の会計を担当しておられたが、電磁石の冷却水の循環装置や室内の回収配管などでは大変お世話になったものである。けだし、極低温研究室の主のような方であった。ほとんど物理や化学の話はしなかったが、クラシックの音楽談義はよくした。現在世界的な若手指揮者の一人であるご子息の阪哲郎氏の少年時代のことや京都芸大入学の経緯など聞かされたものである。

このように私自身は極低温研空室からはヘリウムの利用者としては一番離れたところに所属しながら、もっぱら低温実験は液化機とは最も至近なところで実験をさせもらえるという幸せな環境にいたわけであるが、ヘリウム消費がだんとつの平井先生と現センター長の水崎先生傘下の物理の低温研究室には、早くから回収配管が敷設されていたものの、他のユーザーには実験のあとの風船に回収したヘリウムガスの運搬という今から考えるととてつもない作業が残されていた。林哲介氏の光グループはまだ少量ではあったもの教養部から延々と運搬せねばならないし、超伝導発電の実験をされていた工学部電気の仁田先生（現東京大学工学部）や金属加工の志賀先生のグループなど大量消費の工学部や理学部化学教室のユーザーなどの苦勞は大変なものであったはずである。そんな苦勞を解消する方法はもちろん学内ユーザーのいる研究室に、回収配管をめぐらすことであり、目片運営委員長などが中心になって本部に予算獲得にのりだすことになった。一番頭の痛い問題は今出川通りと吉田参道の掘削である。ここは、京都市の管轄で当然工事となると道路工事の認可を市にとる必要があるし、仮に許可がおりたとしてもその間の交通規制など市側との面倒な交渉をどうするかなど避けて通れない。しかし、施設との話し合いで、いったんは、北部、本部構内から医学部構内に到るまで既存の電気、

ガスの配管用の側溝が走っているなのでこの中を走らしてはという案が浮かび上がったものの、事務当局はヘリウムガスなどを通して爆発の危険はないかということを実際に心配しているらしいというような情報がもれてくる。そんな中で、古参の事務官が今は使用されていない旧側溝がまだそのまま埋設されているのでそれを使用してはというアイデアが出され、皆これで問題解決だと意気こんだ。ところが、調べてもらったところ、今出川通りは残っている図面から位置の特定ができるものの、吉田参道については、図面がなく、正門の東側あたりから教養部構内の電話交換施設のあるあたりであろうというおぼろげな記憶だけであった。そこでその記憶をたよりに、まず、教養部側の歩道を塀にそって金属探知機で探ることになった。金属探知機のベテランを自認する人も含め何人かの事務官も応援にかけつけてくれて、朝から手探りで探査に着手した。午後にはもっともらしい探知音がひっきり、ここだということで、今度は塀の裏側の土盛の土をスコップでほりおこし、めどがたったところで工学部側でも塀の内側の土盛を掘ることにより側溝がちゃんと工学部から通じていることが判明した。めでたし、めでたし、一切京都市に厄介になることなく難所を貫通させるめどがたったのであった。1982年のことである。そのような経緯があり、教養部構内では東側の塀にそって配管をはわし、現在では旧教養部F号館、総合人間学部1号館の実験棟、人間・環境学研究科の研究棟まで配管が達しており、圧送用ポンプも設置されたので、F号館の地下実験室に8Tの超伝導磁石を設置することでできたし、現在では、大学院生にすべて負担がかかるベッセルの運搬を別にすれば、希釈冷凍機やSCM用に、常時大口のベッセルを満タンにしておくことにも何の支障もない状態である。

極低温実験室の内部環境は、場所としてはとまかく、長い間決していいものではなかった。全館冷暖房完備で夏場でも冬場でも快適な環境になったのは、4、5年程前からであったと記憶している。冬場は大きなガスストーブでまわりを暖めて、足元は電気ストーブでということで暖をとることができたが、夏場のひどさはたまったものではなかった。風でも入れようと窓を開けると、すぐ目と鼻の先の馬術部の馬小屋の馬糞の匂いが西風とともにはいりこんでくるし、午後は西日がまともに射しこみ、じっとしていてもタオルでぬぐっても額から肩から汗がしたたり落ちるといった状態であった。馬小屋の隣ということで香取線香はかかせなかった。

しかし、西門を一歩外に出ると、気さくなおじさんおばさん夫婦のいる居酒屋や中華料理や、とんこつだしのラーメン屋、気軽に入れる喫茶店など、一息も二息も息抜きのできる場所にはことかかない。測定待ちの間の時間つぶしに、あるいは、空腹を癒すためにとよく実験をしているときには、頻りに、足を運んだものであった。これらの店は明らかに京大でもっているようなものであろうし、京大に学び、あるいは研究するものにとってはまさに憩いの場所となっている。食べ物屋を別としても、有名な神社仏閣ありで、私個人としては、どこの大学や研究所を訪れても、一体、大学生活や研究生活を送る上で、京大の界隈ほど周環境のよいところはないと思う。なんでもありである。今はやりの表現を借りれば、まさに学問と研究と憩い場の共生が醸成されているのが京大とその界隈であるともいえようか。

実は、編集委員会の方から何でもいから退官にあたって一文をとの依頼を受けた。最近の研究の一端を紹介してもらったそのあとがきとして、旧極低温研究室には永年大変お世話になってきたので、そのことにどうしても触れておかねばならないということで、まず、あとがきから書き始めところ、すっかり忘却のあなたにおかれたままになっていた、お世話になった人々、かかわったいろいろなことなどのことが記憶の糸をほぐすようによみがえってきて、これほど長くなってしまい、研究の一端の紹介のスペースはとうになくなってしまった。随分昔のことと個人的なことに終始し、いささか感傷めいた色合いの濃いものになってしまった感が強いが、あらためて振り返るまでもなく、私としては、旧極低温研究室では、研究スペースのみならず、初めにも述べた2世代にわたる電磁石をほとんど独占状態で使わせてもらった上に、文中でお名前をあげさせもらった方はもちろん他にもいろいろ

な方に大変お世話になりっぱなしであった。この場をかりて御礼を申しあげる次第である。

最後に、新しく新設された低温物質科学研究センターがますます充実し、低温研究にかかわる、日本への否世界への情報発信基地としてますます発展していかれることを切に期待しています。

#### 参 考 文 献

- [1] 天谷喜一 固体物理 2003年1月号

## 低温物質科学研究センター セミナー報告

日時：2003年4月8日（火） 午後4時～

場所：理学研究科5号館 第4会議室

講師：Dr. A. V. Balatsky

所属：Los Alamos National Laboratory, USA

題目：Inelastic STM tunneling spectroscopy and resonance peak in cuprates

要項：

We will discuss the applications of the old ideas of inelastic tunneling spectroscopy to the strongly correlated systems, such as high-Tc materials. We argue that the STM detection of a single vibrational and spin mode might shed new light on the nature of the strongly correlated state in high-Tc materials. We will also consider the local effect of the scattering off collective modes, e. g. 42-meV neutron scattering mode, on the STM tunneling characteristic. Both the energy and momentum dependence of the neutron scattering mode might be detected in STM tunneling. alternative explanation of the resonance peak as a commensurate response of incommensurate magnet will be presented.

日時：2003年6月6日（金） 午後16時～17時30分

場所：理学研究科5号館 第4会議室

講師：高柳 英明 氏

所属：NTT 物性科学基礎研究所

題目：dc-SQUIDを用いた量子ビットの読み出し

要項：

超伝導磁束量子干渉計 (SQUID) を量子ビットとし、その状態を量子ビットを取り囲むように作られたdc-SQUIDで読み出す素子を作製し、その特性を探求している。

読み出し用SQUIDの動作点の工夫と雑音対策により、量子ビット状態の単一回測定

(single-shot measurement) に成功した。これらの実験結果を解説すると共に、読み出し用SQUIDまで含めたハミルトニアン の時間発展を追うことにより、なぜ単一回測定が可能であるかを、議論する。

### 寒剤供給状況(本部キャンパス)

平成14年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	10月	11月	12月	H15.1月	2月	3月	合計
理学研究科・化学	1568	1595	1808	777	1188	731	7667
理学研究科・物	4236	4872	5200	3944	3482	2626	24360
理学研究科・生物	357	248	337	238	346	187	1713
理学研究科・地球	0	0	0	0	100	0	100
人間・環境学研究科	868	1139	631	1070	1214	956	5878
工学研究科・電気工学	150	55	100	0	100	120	525
工学研究科・材料工学	618	383	564	619	343	162	2689
工学研究科・合成・生物	91	0	61	90	112	90	444
工学研究科・分子工学	100	0	100	0	100	0	300
工学研究科・量子理工学	152	150	38	38	75	30	483
工学研究科・電子物性工学	219	451	298	584	449	386	2387
工学研究科・機械物理工学	0	0	0	100	50	0	150
工学研究科・材料化学	91	32	70	52	58	0	303
VBL	0	60	55	0	102	0	217
農学研究科	92	25	84	24	77	15	317
総合人間学部	99	0	100	93	98	0	390
エネルギー科学研究科	32	64	56	50	56	20	278
合計	8673	9074	9502	7679	7950	5323	48201

平成14年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	10月	11月	12月	H15.1月	2月	3月	合計
理学研究科・化学	4667	4774	5024	3146	4960	3940	26511
理学研究科・物	3081	2237	2492	2100	1847	979	12736
理学研究科・物	83	87	173	77	114	56	590
理学研究科・その他	1752	1300	1347	1444	1883	958	8684
工学研究科	7635	7001	7631	6285	5952	5145	39649
総合人間学部	400	385	415	160	125	165	1650
医学研究科	309	360	215	228	190	178	1480
医学部附属病院	763	823	649	812	786	534	4367
保健診療所	10	10	10	10	10	0	50
生命科学研究所	890	648	867	701	806	691	4603
農学研究科	2526	2236	2269	2279	3256	1748	14314
エネルギー科学研究科	155	210	375	335	170	110	1355
各種センター合計	760	540	710	659	497	290	3456
各種研究所合計	2262	1251	1442	1412	1764	1721	9852
人間・環境学研究科	868	960	1300	1095	998	1250	6471
情報学研究科	40	20	10	20	20	30	140
地球環境学堂	20	0	0	0	0	0	20
VBL	0	0	0	0	0	0	0
合計	21554	18068	19905	17617	18418	13855	109417

## 寒剤供給状況(宇治キャンパス)

平成14年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	10月	11月	12月	H15.1月	2月	3月	合計
化学研究所	2,139.80	2,245.50	1,594.60	2,614.50	1,829.00	739.4	11,162.80
I棟-理工学研究所	84.8	60.6	-	140	-	62	347.4
木質科学研究所	-	94.9	-	-	-	73	167.9
農学研究科							-
理学研究科							-
工学研究科							-
I棟-科学研究科	21	46.9	1,405.50	465	232.2	2	2,172.60
低温物質科学研究センター	115	146.6	158.1	147.5	150.9	58	776.1
合計	2,360.60	2,594.50	3,158.20	3,367.00	2,212.10	934.4	14,626.80

平成14年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	10月	11月	12月	H15.1月	2月	3月	合計
化学研究所	6,700.30	4,801.10	5,383.80	6,712.10	4,355.50	3,887.50	31,840.30
I棟-理工学研究所	676.9	586.6	467.7	503	501.1	510.2	3,245.50
木質科学研究所	763.1	256.5	430.4	330.5	354.1	227.2	2,361.80
農学研究科	190.4	214.6	167	210.5	150.5	166.1	1,099.10
防災研究所	32.2	33.6	41.1	41.8	25	41.2	214.9
理学研究科							-
工学研究科	584.8	620.2	308.2	601.1	289	277.7	2,681.00
I棟-科学研究科	147.2	650.1	812.8	398.1	153.2	661.5	2,822.90
低温物質科学研究センター	160	279.5	48.4	252.3	100.4	100.4	941
合計	2,554.60	2,641.10	2,275.60	2,337.30	1,573.30	1,984.30	13,366.20

低温物質科学研究センター協議員（平成 15 年度）

種 別	氏 名	所 属	電 話	e-mail
1号委員	水崎 隆雄	理・物理学・宇宙物理学	3 7 8 5	mizusaki@scphys
2号委員	原 公彦	低温物質科学研究センター	4 0 6 5	hara@kuchem
"	壬生 攻	低温物質科学研究センター	17-3108	mibu@scl
3号委員	前川 覚	人・環・文化・地域環境学	6 7 8 7	d54355@sakura
"	齋藤 軍治	理・化 学	4 0 3 5	saito@kuchem
"	三木 邦夫	理・化 学	3 0 2 9	miki@kuchem
"	藤吉 好則	理・生 物 科 学	4 1 2 5	yoshi@biophys
"	芹川 忠夫	医・附属動物実験施設	19-4360	serikawa@anim.med
"	半田 哲郎	薬・創 薬 科 学	4 5 5 5	handatsr@pharm
"	長村 光造	工・材 料 工 学	5 4 3 4	osamura@hightc.mtl
"	大東 肇	農・食 品 生 物 科 学	6 2 8 1	ohigashi@kais
"	高野 幹夫	化研・附属元素科学国際研究センター	17-3120	takano@scl
幹 事	鴨嶋 武忠	理・事 務 長	3 6 0 2	jimch05@mail.adm

（注）電子メールアドレスは各自のアドレスのあとに.kyoto-u.ac.jp がつきます。

低温物質科学研究センター運営委員会委員（平成 15 年度）

種 別	氏 名	所 属	電 話	e-mail
1号委員	原 公彦	低温物質科学研究センター	4 0 6 5	hara@kuchem
"	壬生 攻	低温物質科学研究センター	17-3108	mibu@scl
"	佐々木 豊	低温物質科学研究センター	3 7 5 5	sasaki@scphys
"	松原 明	低温物質科学研究センター	3 7 5 5	akira@scphys
"	光岡 薫	低温物質科学研究センター	4 2 1 4	kaorum@biophys
"	大塚 晃弘	低温物質科学研究センター	4 0 3 6	otska@kuchem
2号委員	三木 邦夫	理・化 学	3 0 2 9	miki@kuchem
"	藤吉 好則	理・生 物 科 学	4 1 2 5	yoshi@biophys
"	吉村 一良	理・化 学	3 9 8 9	kyhv@kuchem
"	百瀬 孝昌	理・化 学	4 0 4 8	momose@kuchem
"	星野 勉	工・電 気 工 学	5 2 9 3	hoshino@asl.kuee
"	和田 裕文	工・材 料 工 学	5 4 7 1	wada@magma.mtl
"	小山田 明	人・環・文化・地域環境学	2 9 4 2	f52017@sakura.kudpc
"	前野 悦輝	IIC・創 造 部 門	3752/9150	maeno@scphys
幹 事	鴨嶋 武忠	理・事 務 長	3 6 0 2	jimch05@mail.adm

（注）1. 電子メールアドレスは各自のアドレスのあとに.kyoto-u.ac.jp がつきます。

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (LTM センター誌)」への投稿の  
お誘い並びに原稿の作成要領  
Call for Manuscripts for  
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

水崎隆雄<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 京都大学低温物質科学研究センター  
Takao Mizusaki<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyoto University,  
<sup>2</sup> Research Center for Materials Sciences, Kyoto University

## 1. はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌 (通称: LTM センター誌, 英文名: Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では, 低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」, 「技術ノート」, 「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は, 編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては, 印刷原稿に電子ファイルを添えて, 下記+宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので, 以下第2章を御参考のうえ可能なかぎり MS-Word を用いてカメラレディー的に作成してください。なお, 編集委員会からの原稿依頼も行いますので, 依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます。

## 2. 原稿の作成要領

A4 用紙の上下左右に 25 mm ずつマージンをとって, 和文表題, 英文表題, 和文著者・所属, 英文著者・所属, 本文, 参考文献の順に記述してください。本文は 1 行あたり全角 45 文字, 1 ページあたり 40 行を基準にしてください。漢字・かな・カナには MS 明朝, 英字・数字には Times New Roman, 本文中の見出しには MS ゴシック(またはこれらに準じる書体)を使用してください。表題は 14 point, 著者・所属は 12 point, 本文は 10.5 point, 図・表のキャプションは 10 point の文字を用いてください。表題の前に空行を 3 行入れてください。本文中, 物理記号を表す記号は斜体(イタリック), 単位記号は立体(ローマン)で表記し, 物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを 1 個入れてください。また, 章の間にもスペースを 1 行設けてください。参考文献の引用スタイルは各分野の慣習に従っていただいて結構です。句読点は「.,」に統一してください。図は本文中に貼り付けてください。一旦印画紙に落としますので, 高解像度のものを使用してください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については, 本稿ならびに下記 Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。多数の投稿をお待ちしております。

## 参 考 文 献

- [1] 原 公彦, 京都大学低温物質科学研究センター誌 2, 3 (2003).
- [2] K. Yoshimura, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) 2, 16 (2003).



## 編集後記

京都大学の正門を入ると時計台と共に、大きなクスノキがある。このクスノキは非常に大きく、樹齢も古く、京大のシンボルマークとなっている。その正門横に、最近新しくカフェレストラン「カンフォーラ」がオープンした。レストランの名前は公募で選んだようで、イタリア語でクスノキを意味するカンフォーロから取ってきているようだ。このカフェレストランなかなかのもので、内装はきれいで、おしゃれで、しかもリーズナブルな値段で、朝昼夜とおいしいイタリアンが頂ける。ワインの品揃えも豊富で、外国人研究者などを招いた場合でも使える非常にすばらしいレストランであると思う。ケーキやデザートもあり、女性にも喜ばれるものと思われる。またこのエスプレッソもおいしく、筆者はイタリアでの留学経験があるのだが、そのころを思い出させてくれる。既に夕方でも、学生や留学生たちでいっぱい、京大の新しい名所になっている。皆さんも京大に来られた際には是非、寄られてみてはいかが？

北所 健悟

創刊号の51ページ下段に掲載した写真および事務職員の説明の補足、訂正：

当低温物質科学研究センターの事務は、理学部等事務部および、当センターが独自に雇用した若干名の事務補佐員が担当している。写真は関係事務職員のうち、2002年度第6回センター運営委員会に陪席した職員である。紛らわしい記述がありましたこととお詫びし、訂正致します。

(編集委員長)

### 京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature Materials Sciences  
(Kyoto University)

第2号 2003年9月 Volume 2, September 2003

編集委員会：前野 悦輝(編集委員長)、水崎 隆雄、  
鈴木 実、壬生 攻、吉村 一良、  
和田 裕文、小山田 明、北所 健悟

事務局：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町  
京都大学 低温物質科学研究センター  
TEL&FAX: 075-753-4057

E-mail: [shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp](mailto:shibata@rigaku.kyoto-u.ac.jp) (柴田晶子)

印刷：糺書房