

# 目 次

第 21 号 2012 年 12 月

## 研究ノート

空気中の水分が誘起する金表面に弱く吸着した分子種の赤外分光法による  
配向ダイナミクス解析..... 下赤卓史, 伊藤雄樹, 長谷川 健...3

鉄カルコゲナイト超伝導体における反強磁性揺らぎ..... 道岡千城, 吉村一良...10

鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  におけるネマティック秩序..... 笠原 成...16

センターセミナー報告.....25

## 運営委員会より

寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス .....26

専任教員名簿.....28

投稿案内.....29

編集後記.....30

Table of Contents

**Research Reports**

Dynamic Rearrangement of Adsorbed Molecules on a Gold Surface Induced by  
Ambient Water Vapor Analyzed by Infrared Spectroscopy  
..... Takafumi Shimoaka, Yuki Itoh and Takeshi Hasegawa ...3

Antiferromagnetic Spin Fluctuations in Iron Chalcogenide Superconductors  
.....C. Michioka, K. Yoshimura ...10

Nematic Ordering observed in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  Iron-based Superconductors  
..... Shigeru Kasahara ...16

**LTM Center Seminars**.....25

**From Organizing Committee**

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus ....26

Research staffs of the LTM center .....28

**Call for Manuscript**.....29

**Editor's Note**.....30

# 空気中の水分が誘起する金表面に弱く吸着した分子種の 赤外分光法による配向ダイナミクス解析

## Dynamic Rearrangement of Adsorbed Molecules on a Gold Surface Induced by Ambient Water Vapor Analyzed by Infrared Spectroscopy

下赤卓史<sup>1</sup>, 伊藤雄樹<sup>2</sup>, 長谷川健<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京都大学化学研究所, <sup>2</sup>東京工業大学大学院理工学研究科

Takafumi Shimoaka,<sup>1</sup> Yuki Itoh<sup>2</sup> and Takeshi Hasegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University,

<sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Stearic acid molecules incorporated in an imperfect Langmuir-Blodgett (LB) film on a gold surface is found to exhibit dynamic molecular rearrangement when the humidity around the sample is changed. The dynamic molecular rearrangement is pursued by a combination technique of infrared reflection-absorption (RA) technique and polarization-modulation infrared reflection-absorption spectrometry (PM-IRRAS). The analysis of absorption bands of hydronium ion proved that the irreversible orientation changes are induced by ambient water molecules adsorbed on the lying stearic acid molecules.

### 1. はじめに

赤外反射吸収 (RA) 法[1]は, 金属表面に吸着した分子を高感度に測定できる方法として有用であると同時に, 膜面に垂直な遷移モーメントを選択的に観測できる表面選択律によって, 官能基単位で分子配向解析ができる点でも優れた分光分析法である. 原理的にあらゆる金属表面が使える点も特筆すべきだが, 実際には化学的に安定な金がよく用いられる.

一般に金属は高い表面エネルギーをもつことから, 理屈の上ではすべての金属は高い親水性を示す. しかし, 実際に金の表面に水を垂らすと水滴は丸くなり, むしろ疎水性が強い印象がある. この点は古くから議論され, 1980 年ころに理論と実験両面から一つの結論に達した[2-4]. すなわち, 完璧にクリーンな表面は親水性を示すが, わずかにコンタミが付いただけで親水性が急激に低下する. 実際, 金基板は電気化学的に酸化還元サイクルを与えたり, 炎で焼いたり, 強い酸化剤によって表面を化学処理するなど, 厳しく清浄化した直後だけ親水性を示す. 一般によく用いられる, 有機溶媒を用いた超音波洗浄程度では, 疎水性表面になる.

金基板を Langmuir-Blodgett (LB) 膜の基板として用い, 水面上に展開した単分子膜を垂直法で引き上げると, この疎水性が災いして, きわめて低い転写率しか得られない場合がある. これまで, 転写率の悪い LB 膜を研究した報告例はほとんどなく, 疎水性表面での吸着分子の挙動は全くわかっていなかった.

本稿では, 著者らがこの複雑な系に対して行った測定と解析の結果を紹介する. 本研究では, 疎水的な金表面に弱く吸着したステアリン酸分子が, 空気中の水分に影響を受けて大きな配向変化を示す様子を, 赤外 RA 法に加えて偏光変調赤外反射吸収分光法 (PM-IRRAS) を組み合わせることで解析

した[5].

## 2. 疎水性金基板へのL膜転写

ステアリン酸（オクタデカン酸）は  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  の化学構造を持つ飽和脂肪酸で、典型的な両親媒性化合物である。クロロホルムなどの揮発性溶媒に溶かして水面上に展開すると、カルボキシル基を水相に向け、炭化水素鎖を空気層側に向けて配向し、単分子の厚さを保ったまま2次的に広がる。これを単分子膜（monolayer film）という。水面への Langmuir 吸着と見立てて Langmuir 膜（L 膜）ともいう。これを圧縮バーを使って膜面積を減らして分子密度を高めると、2次元結晶にすることができ、そこでは炭化水素鎖のコンフォメーションが all-trans zigzag になることが実験的に確かめられる[6].

そこで、結晶化させたステアリン酸の L 膜を固体板上に転写すれば、2次元結晶の LB 膜が得られると期待される。実際、ステアリン酸の金属塩（カドミウム塩が典型的[7]) は簡単に転写できる。ところが、有機溶媒で表面を洗浄した金基板上にステアリン酸（free acid）の L 膜を転写したところ、図 1 に示すような結果が得られた。

疎水性が比較的高いゲルマニウム表面に転写するとき比べて、金基板上では転写による L 膜の面積減少が明らかに少ない。実際、転写後に L 膜の面積減少の基板表面面積に対する比（転写率; Tr）を計算すると、65%しか転写されていない。金基板の裏面はガラスで、ここには転写率 102%であることを考慮すると、金表面にはわずか 14%しかついていないことになる。これはすなわち、もはや LB 膜というよりは分子付着というべきものである。

実際、転写中に水面を見ると、金表面でのメニスカスは基板に垂直になっていて、親水性がほとんどないことがわかる。これが、低い転写率の原因であろう。そこで、この金表面の親水性の低さを考慮に入れて、赤外分光法で解析してみよう。

## 3. 金表面での異常な配向吸着

転写率が 14%しかないステアリン酸付着金基板を、赤外 RA 法で測定した結果を、図 2 に示す。FT-IR の試料室は乾燥空気で置換してあるので、これは乾燥条件下での測定結果である。

付着量が sub-monolayer レベルであるにもかかわらず、非常に品質の良いスペクトルが得られ、RA 法の高感度な特徴がよく出ている。しかし、このスペクトルは際立って珍しい特徴を備えている。図 3 に、ゲルマニウム基板上に転写率 102%でほぼ理想的に作製した、ステアリン酸 1 層膜の赤外 MAIRS スペクトルを示す。赤外 MAIRS 分光法は、一つの薄膜試料について透過・RA スペクトルに相当する 2つのスペクトルを一度に与えることのできる測定法である。[8-10]. 透過および RA 法が、それぞれ膜面に平行および垂直な遷移モーメントを測定する方法であることから、対応する MAIRS スペクトルはそれぞれ IP (in-plane) および OP (out-of-plane) スペクトルと呼ぶ。

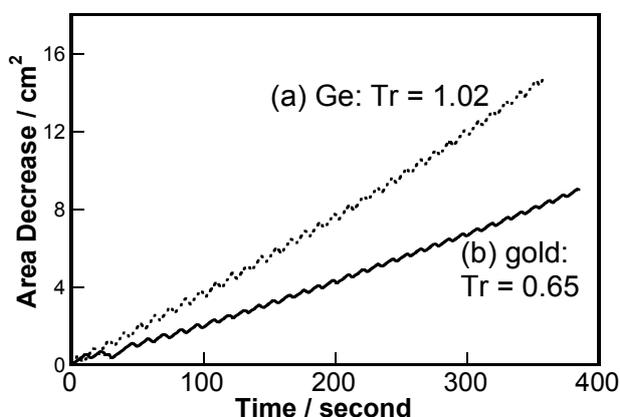


図 1 (a)ゲルマニウム基板、および(b)金基板上に LB 膜を作製する際の L 膜の面積減少. Tr は最終的な転写率を表す.

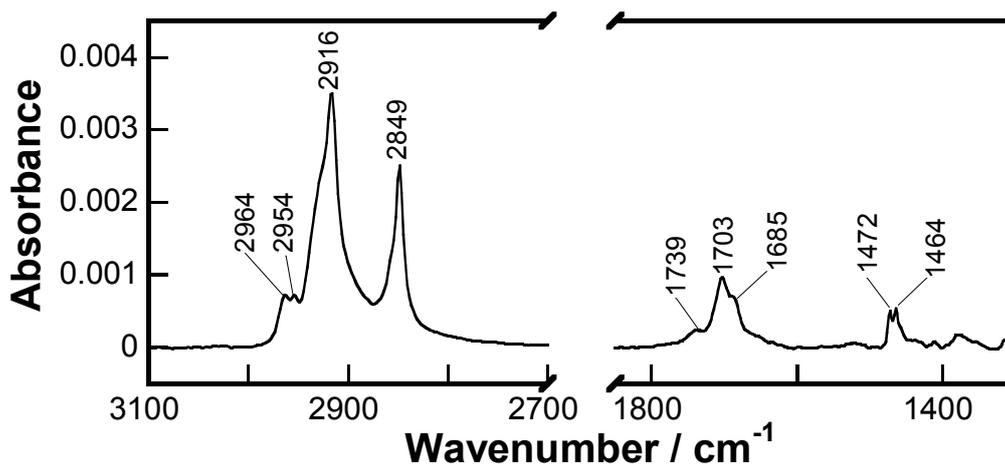


図2 金板に転写率14%で付着したステアリン酸の赤外RAスペクトル

理想的に作製したステアリン酸LB膜は、過去に非常によく調べられており、高い結晶化度、高度に整ったコンフォメーション、分子軸が垂直配向といった特徴が知られている[11]. 実際、図3を見ると、CH<sub>2</sub>対称( $\nu_s(\text{CH}_2)$ )および逆対称伸縮振動( $\nu_a(\text{CH}_2)$ )バンド(それぞれ2849および2917 cm<sup>-1</sup>)がOPスペクトルに弱く、IPスペクトルに強く表れており、膜面に対して垂直配向していることを端的に表している。

RAスペクトルは、薄膜の誘電率のLO関数( $\text{Im}(-1/\epsilon_z)$ )を反映するという表面選択律[1]は、MAIRS-OPスペクトルに対応する。にもかかわらず、図2の結果はMAIRS-IPスペクトルの特徴を示している。このことから、金基板上では分子軸が大きく倒れていることが示唆される。

ただし、RA法の表面選択律を考慮すると、炭化水素鎖のジグザグ面が基板に平行になっているとすると、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ バンドに比べて $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドが極端に弱くなる必要があるので、図2は分子面がランダムな状態で膜面に大きく倒れた配向であることを物語る。

一方、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドの波数位置は、炭化水素鎖がall-trans zigzagコンフォメーションをもち、高度に結晶化していることを示している。さらに、CH<sub>2</sub>はさみ振動バンドが1472および1464 cm<sup>-1</sup>に分裂して現れており、分子パッキングが斜方晶系のサブセルをもつことも示しており[11]、総じてきわめて結晶化度が高いと結論できる。

さらに、C=O伸縮振動バンド(~1700 cm<sup>-1</sup>)がRAスペクトルに明瞭に表れていることも注目に値する。分子軸が垂直に配向していれば、C=O結合は膜面に平行に近くなり、通常、RAスペクトルには現れない。このことも、分子鎖軸が大きく倒れていることを支持している。以上のことから、図4の左端(dried)に示すように、微結晶が横倒しになった状態になっている絵を描くことができる。これは、分子と金表面の相互作用が非常に弱く、分子間の結晶化力が強いことによると考えられる。

さて、この図が正しいとすると、横倒しになった微結晶は、親水基(カルボキシル基)を空気中にむき出しにすることになる。この実験では、金基板が疎水性だからこの図は理解できるが、大気にさ

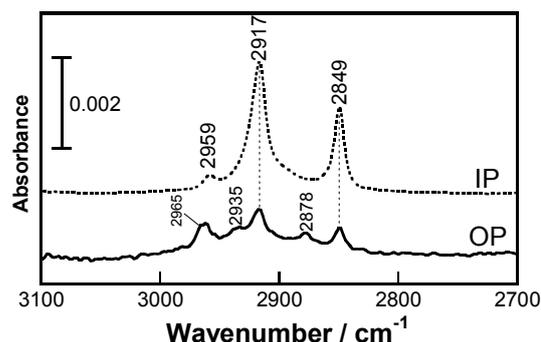


図3 ゲルマニウム上に作製したステアリン酸1層LB膜の赤外MAIRSスペクトル

らせば、すぐに水蒸気が近付いてきてもおかしくない。つぎに、これを調べた。

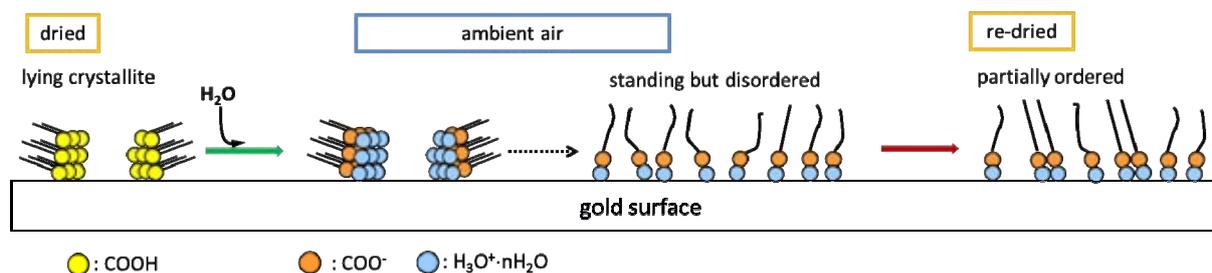


図4 疎水性金表面でのステアリン酸吸着物の分子集合構造の変化

#### 4. 大気中での分子配向変化

大気中で赤外スペクトルを測定するのは、水蒸気回転準位に起因する多数のピークに邪魔されて、一般的には非常に困難である。そこで、ここではPM-IRRAS法[12,13]を利用した。PM-IRRASは、FT-IRの干渉計から出力される変調赤外光を光弾性変調器（PEM）に通して偏光に変調をかける2重変調を利用した測定法である。MCT検出器から出力される変調信号を、電子回路によるバンドパスフィルターに通すと、DC項およびAC項の二つに分けることができるが、もともとは一つの信号なので、この両者には同じタイミングで同じ割合の水蒸気吸収による吸収の寄与がある。そこで、AC項の振動成分を復調器で取り除いた後、比を計算すると、バルクの水蒸気の寄与をキャンセルすることができる。そこで、PM-IRRASスペクトルはratio spectrumと呼ばれるつぎの量で定義する。

$$S(d) \equiv \frac{I_{AC}}{I_{DC}}$$

ただし、 $d$ は厚さ $d$ の試料の付いた界面であることを示す。このパラメーターの中身は、Buffeteauらによって電磁気学的に定式化されており、スペクトル全体にわたる大きなゆがみは、ベッセル関数を含むためであることがわかっている[12]。また、PEMという素子は、素子の厚みを利用しているため、最適波長は一か所しかない。これらを考慮して、比較的狭い波数範囲で測定を行い、ベースラインは一次補正で取り除ける範囲で議論する。

図2の測定が終了した後、分光器（乾燥条件）から取り出した試料を大気中で測定したPM-IRRASスペクトルを図5に示す。図5aは、大気中に出してわずか15分後の結果であるにもかかわらず、図2と大きな違いを示している。すなわち、 $\nu_a(\text{CH}_2)$ および $\nu_s(\text{CH}_2)$ バンドの波数位置は、*gauche*コンフォメーションに対応する2854および2925  $\text{cm}^{-1}$ に表れている。さらに、80分後の結果（図5b）を見ると、*all-trans*の成分がほぼ消失し、*gauche*コンフォマーのみになっている。すなわち、大気中に出ただけで、ステアリン酸吸着物が結晶性を大きく失ったことを示している。

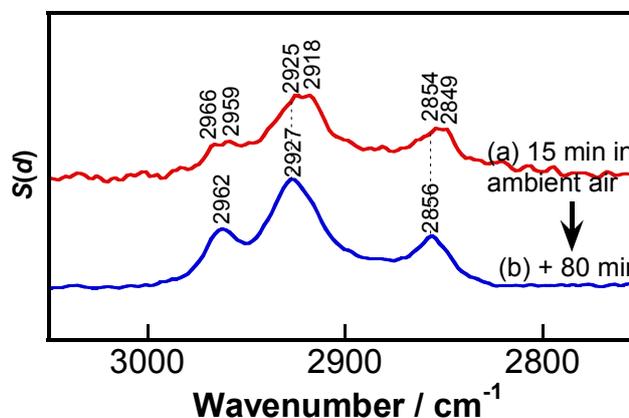


図5 図2のスペクトルを与えた試料を大気中に出してPM-IRRAS法で続けて測定した結果。

さらに、 $\text{CH}_3$  非対称伸縮振動バンド ( $2960 \text{ cm}^{-1}$  付近) に対する  $\nu_a(\text{CH}_2)$  バンドの相対強度に着目すると、図 2 では 5.1 であるのに対し、図 5a では 2.3 に減少している。RA も PM-IRRAS も同じ表面選択律をもつので、こうした相対強度は互いに比較することができる。つまり、図 2 で横たわっていた分子が、図 5 では立ち上がってきていることを意味する。このイメージを、図 4 の中ほどに示してある。図 2 と図 5 は測定中の湿度環境以外は共通しているので、このような大規模な配向変化が起こったのは、大気中の水分および二酸化炭素に原因が求められそうである。

## 5. 再び乾燥過程を追跡

水蒸気が配向変化の鍵である気配が強まったので、再び試料を FT-IR の試料室に戻して、乾燥過程を追跡した。変化が比較的ゆっくりとしていたため、8 日間にわたって測定をした結果を図 6 に示す。比較がしやすいように、図 2 のスペクトルを図 6 の一番上に“dried”として再掲する。

“1st day”とあるのは、図 5 の大気中での測定を終えたあと、すぐに RA スペクトルを測定した結果である。したがって、このスペクトルは必然的に図 5b に似ている。

図 6 の高波数側のスペクトル変化を見ると、*gauche* コンフォーマーを示すバンドが徐々に減衰し、8 日後には *all-trans* のバンドとほぼ同程度にまで変化している。このことから、1) 1 分子の中に *trans* と *gauche* コンフォーマーが混ざっている、および 2) *trans* と *gauche* のドメインが混在している、といふ二つの可能性が考えられる。*All-trans* コンフォメーションのとき、16 個のメチレン基それぞれの  $\text{CH}_2$  縦揺れ振動が *in-phase* で結合して、等間隔のピーク群 (バンドプログレッション) が  $1200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れることが知られている。しかし、図 6 にはまったく見えていないことから、*trans* のドメインが存在するとは考えにくく、モデル 1) が妥当と考えられる。

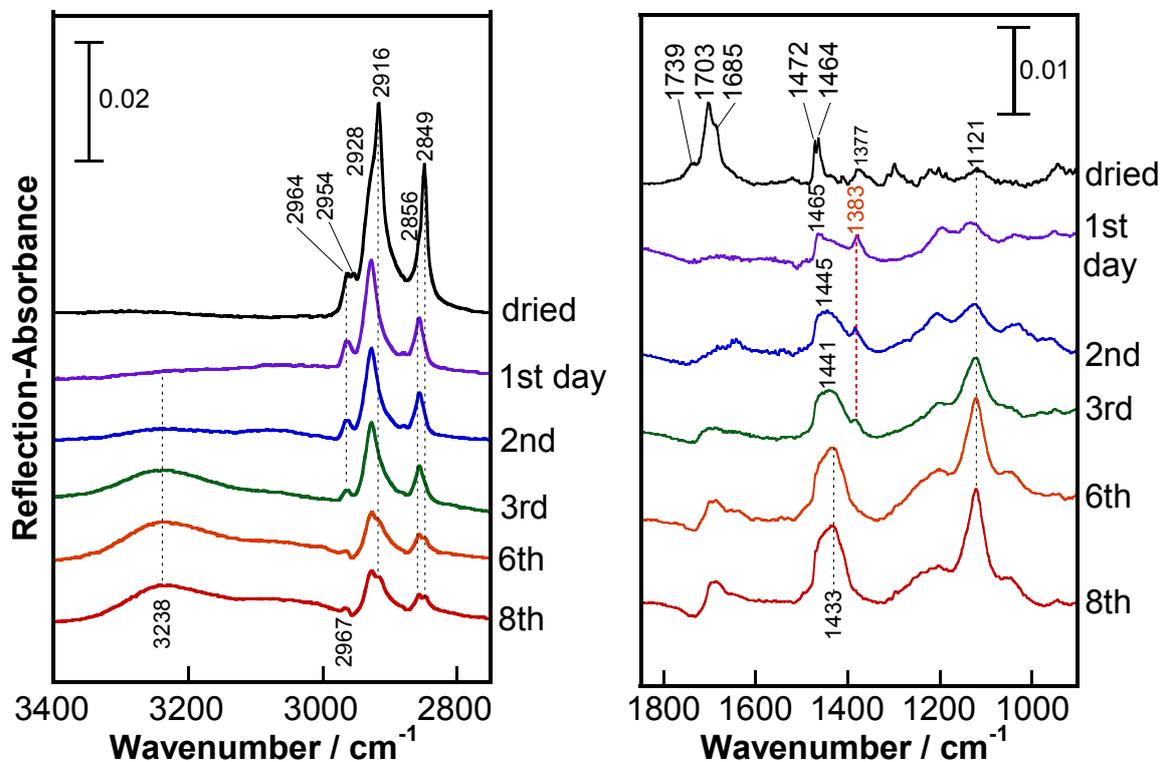


図 6 疎水性金表面でのステアリン酸吸着物の分子集合構造の変化

この低波数領域には、きわめて顕著な変化が C=O 伸縮振動 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) バンドに見られる。dried 状態で強く出ていたこのバンドは、1st day スペクトルではすでに消失している。これほど見事に消失する原因を配向変化に求めるのは無理で、それよりはカルボキシル基に大気中から水分子が結合して  $-\text{COO}^-$  イオンに変わり、C=O 伸縮振動バンドが消失したと考える方が自然である。

この推察の考察は、Bokij による解析結果[13]が役立つ。因子群解析による詳細な解析によると、水が酸に結合してできるヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) は、水和水の数に依存したブロードな  $\text{H}_3\text{O}^+$  対称変角振動 ( $\delta_s(\text{OH}_3)$ ) バンドをおよそ  $1430 \text{ cm}^{-1}$  に与える。図 6 を見ると、 $\nu(\text{C}=\text{O})$  バンドの消失とともに  $1440 \text{ cm}^{-1}$  付近に新たなバンドが出現している。さらに、ヒドロニウムイオンの非対称変角振動 ( $\delta_a(\text{OH}_3)$ ) が理論的に  $1720 \text{ cm}^{-1}$  付近に出ると予想されているが、図 6 には時間とともに  $1720 \text{ cm}^{-1}$  あたりにバンドが出現していることから、ヒドロニウムイオンが基板に対して  $C_{3v}$  軸をほぼ垂直配向した状態にあるとよい。これは、 $\nu_a(\text{OH}_3)$  モードが点群  $C_{3v}$  の規約表現  $E$  に属することから、その振動遷移モーメントが  $C_{3v}$  軸に沿うからである。

$\delta_a(\text{OH}_3)$  と  $\delta_s(\text{OH}_3)$  バンドが相対強度をほとんど一定に保ったまま強度を強めているのは、ヒドロニウムイオンが結合して一種の塩になったステアリン酸が微結晶を離れて基板表面に徐々に立ち上がってくることでよく符合する。

この議論が正しければ、変角振動だけでなく、伸縮振動についても同様のことが成り立つはずである。高波数領域を見ると、実際、変角振動バンドの増強に伴って  $3238 \text{ cm}^{-1}$  に  $\nu_s(\text{OH}_3)$  バンドが出現している。この結果、図 4 のイラストは、より確かなモデルとなった。

このほかには、 $1383 \text{ cm}^{-1}$  のバンドが注目される。波数位置から、メチル基の対称変角振動版の可能性もあるが、KBr 錠剤スペクトルなどから、このバンドの吸光係数は  $\nu_s(\text{CH}_3)$  バンドとほとんど同程度である。図 6 の高波数領域に  $\nu_s(\text{CH}_3)$  バンドがほとんど見えていないことから、対称変角振動に帰属するのはおかしい。

Bellamy による[15]と、炭酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) にある  $\text{COO}^-$  対称伸縮振動 ( $\nu_s(\text{COO}^-)$ ) が  $1385 \text{ cm}^{-1}$  にピークを与える。これを実験的に確かめるため、再び PM-IRRAS 法を用いた。すなわち、完全に乾燥させた金基板のスペクトルを  $S(0)$  とし、水が乾ききっていない状態の金基板のスペクトルを  $S(d)$  とすると

$$\frac{\Delta S}{S(0)} = \frac{S(d) - S(0)}{S(0)}$$

によってベッセル関数も取り除いた PM-IRRAS スペクトルとすることができる。

測定結果を図 7 に示す。炭化水素鎖に由来するピークは一切なく、 $1385 \text{ cm}^{-1}$  のピークだけを再現させることができた。金基板表面に吸着しうるのは水と二酸化炭素だけなので、炭酸イオン由来のピークと考えるのが妥当で、Bellamy の帰属を受け入れることができる。

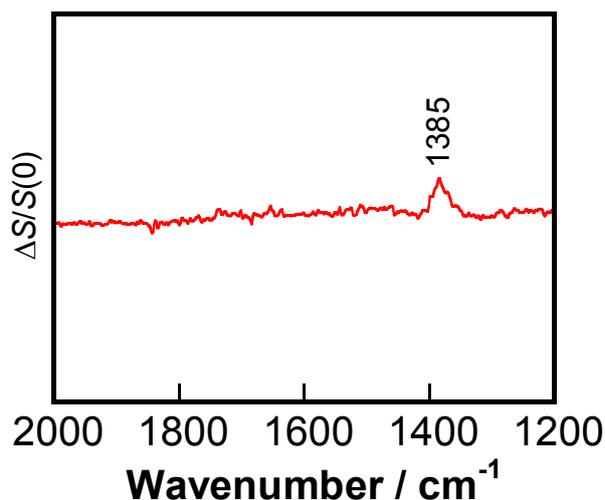


図 7 金基板に水を付着させて大気下で測定した PM-IRRAS スペクトル。

## 6. まとめ

親水性が大きく低下した金基板にステアリン酸を LB 法で付着させると、乾燥過程で微結晶形成と

自己配向を起こし、乾燥条件下では横倒しになって転がっていることがわかった。

この試料を大気下に出すと、むき出しになっているカルボキシル基に大気中の水が結合して一種の塩になり、これが基板との相互作用の元となって大きな配向変化が生じることがわかった。このとき、水だけでなく、二酸化炭素が溶け込んで生じる炭酸イオンも基板表面に結合し、親水化に一役買っている可能性も示唆された。

### 参考文献

- [1] V. P. Tolstoy, I. V. Chernyshova and V. A. Skryshevsky, "Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films" (John Wiley, Chichester, 2003).
- [2] J. R. Gardner, R. J. Woods, *Electroanal. Chem.* **81**, 285 (1977).
- [3] T. J. Smith, *Colloid Int. Sci.* **75**, 51 (1980).
- [4] M. E. Schrader, *J. Colloid Int. Sci.* **100**, 372 (1984).
- [5] T. Shimoaka, Y. Itoh, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. C* **116**, 17142 (2012).
- [6] M. Muro, Y. Itoh, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **114**, 11496 (2010).
- [7] T. Hasegawa, T. Kamata, J. Umemura, T. Takenaka, *Chem. Lett.* **9**, 1543 (1990).
- [8] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem.* **106**, 4112 (2002).
- [9] T. Hasegawa, *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 7 (2007).
- [10] T. Hasegawa, *Appl. Spectrosc. Rev.* **43**, 181 (2008).
- [11] T. Hasegawa, S. Takeda, A. Kawaguchi, J. Umemura, *Langmuir* **11**, 1236 (1995).
- [12] T. Buffeteau, B. Desbat, J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.* **45**, 380 (1991).
- [13] D. Blaudez, J. M. Turlet, J. Dufourcq, D. Bard, T. Buffeteau, B. Desbat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 525 (1996).
- [14] G. B. Bokij, D. K. Arkhipenko, *Phys. Chem. Minerals.* **1**, 233 (1977).
- [15] Bellamy, L. J., "The Infrared Spectra of Complex Molecules vol. 1 3rd ed." (Chapman and Hall, Norfolk, 1975).

### 著者略歴



長谷川 健 (Takeshi HASEGAWA)

京都大学化学研究所 教授

1993年 神戸薬科大学 助手

2001年 神戸薬科大学 講師

2003年 日本大学生産工学部応用分子化学科 助教授

2004年 JST さきがけ「構造機能と計測分析」(兼任)

2006年 東京工業大学大学院理工学研究科 准教授

2011年 現職

## 鉄カルコゲナイド超伝導体における反強磁性揺らぎ

### Antiferromagnetic Spin Fluctuations in Iron Chalcogenide Superconductors

道岡千城, 吉村一良

京都大学大学院理学研究科

C. Michioka, K. Yoshimura

Graduate School of Science, Kyoto University

Macroscopic and microscopic physical properties of  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  were investigated from magnetic susceptibility, electrical resistivity, heat capacity and nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. The mother compound  $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$  shows an antiferromagnetic phase transition accompanied by structural change at 61.5 K. The magnetic transition temperature in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  decreases with increasing  $x$ , then a bulk superconductivity appears below  $x = 0.3$ . The superconductivity with clean limit occurs when  $\delta$  is small. In such compounds, the temperature dependence of the nuclear spin–lattice relaxation rate and the electron contributed specific heat reveal the presence of the nodal superconducting gap structure, indicating that the superconductivity is an unconventional one. From the systematic investigations in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ , the nuclear spin–lattice relaxation rate reveals that the antiferromagnetic quantum critical point lies at  $x \sim 0.03$ . The superconductivity occurs in the vicinity of the antiferromagnetic quantum critical point, suggesting that the superconductivity of  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  is attributed to the antiferromagnetic spin fluctuations.

#### 1. はじめに

近年、鉄系超伝導体の発見以来[1], 多くの物質系が開拓されその物性が研究されている。実際、この京都大学低温物質科学センター誌においても第 16 号において中井氏が  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  (いわゆる 1111 系),  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$  (122 系) における NMR を用いた研究, 第 17 号において笠原氏が  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$  における輸送物性の研究, 第 18 号において中野氏が  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  の高圧下における NMR 研究について紹介されており、凝縮系物理の中でひとつのホットトピックとなっている。このような盛んな研究の中で新しく発表される研究について、ブレークスルーとなるような高い超伝導転移温度をもつ物質の発見は報告されず、現在では研究の中心はその超伝導および磁性発現メカニズムが大きな割合を占めている。しかしながら多くの理論的実験的アプローチがありながら、今のところこの超伝導について統一的な解釈は得られていない。銅系高温超伝導体の研究は、超伝導メカニズムを研究する様々な手法に大きな進歩を与えてくれたにも関わらず、鉄系のメカニズムが明らかにならないのは以下のような事情による。まず、シングルバンドの描像が適切な銅系に比べて、マルチバンドであることが疑いようのない鉄系は磁性、伝導性を担うバンド構造が複雑である。また銅系同様に反強磁性が近くに寄り添っているが、同時に反強磁性転移の近くで構造相転移があることが多くそれが一次相転移になることも磁氣的相互作用と超伝導の関係を調べる上で不利である。さらに鉄を含む化合物ということで微量な鉄の不純物の混入は、X 線回折などで検出されない程度であっても巨視的な磁化の本質を隠すことが多いことも鉄系超伝導のメカニズム解明の障害となっている。しかしそのような状況は銅系

との違い、特に非常に磁性の強い"鉄"の化合物において、磁性を嫌う超伝導が発現する、という興味深い側面と表裏一体である。

## 2. 積層カルコゲナイド

積層カルコゲナイド、FeTe, FeSe は図 1 で示したように鉄原子がカルコゲンによって四面体配位されていて、そのユニットから出来る FeX 層 (X= カルコゲン) が他の原子層の挿入なしに積層した構造を有する。従って近年発見された鉄系超伝導体の中でもっとも単純な構造を有し、超伝導発現の本質に迫る極めて理想的な物質である。Fe と Se の二元系の相図によると、Se 組成が 49% より少ないときは正方晶の  $\alpha$  相となり、多い場合には  $\alpha$  相と六方晶の  $\beta$  相の混晶となる[2]。  $\beta$  相はフェリ磁性体となるが[2]、常磁性体である  $\alpha$  相において、 $T_c = 8$  K の超伝導が発見された[3]。LaFeAsO $_{1-x}$ F $_x$  のフェルミ面がほとんど鉄の軌道のみから形成されていることから、同じような構造を有する FeSe の超伝導は As と Se の違いにあまり関わらず同様な発現機構を有していることが予想される。一方、 $\alpha$  相の FeTe は図 1 に示したように、正方格子の FeTe 層が  $c$  軸方向に積層した、FeSe と同じ構造を有し、65 K で反強磁性秩序を起こすことが知られている[4]。また興味深いことに FeTe と FeSe は全域固溶し、FeTe $_{0.6}$ Se $_{0.4}$  において FeSe より高い約 14 K で超伝導転移を示す[4]。格子定数の組成依存性から、この超伝導は FeSe の化学圧力効果ではなく、反強磁性体 FeTe の Te を Se に置換することにより、反強磁性秩序が抑えられた結果起きていると考えられる。以上のことから、FeTe $_{1-x}$ Se $_x$  の物性を明らかにし、超伝導と磁性の関係を明らかにすることは興味深いと考えられるが、FeTe $_{1-x}$ Se $_x$  の巨視的な物性、特に磁化率の温度依存性がいくつかの公開されたデータで統一されていない。それは図 1 の左図に示されるある Te 層における Te と Te の真ん中のサイト (Fe(II) サイト) に余分な鉄が挿入され、実際には Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$  という組成の化合物となり、余分な鉄は局在磁性に近い強いモーメントを発生すること、微量な不純物として混入したマグネタイト Fe $_3$ O $_4$  の 130 K 付近の Verwey 転移が磁化に強く寄与することに起因する。筆者らはこれまで、合成時において酸素が混じらないように注意することによりマグネタイトの混じらない Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$  の単結晶の育成に成功し、NMR のナイトシフトと比べることにより、余分な鉄は局在性の強いキュリー項を発生し、遍歴磁性の Fe(I) サイトに起因する磁化率は低温で減少することを明らかにした。しかしこういった非化学量論的な側面は、もっとも単純な構造を有する 11 系にその超伝導の発現機構の解明を求めた立場からは不利な事実であり、そのあたりの正しい物質の同定を行い物性を照らし合わせていくことが本研究において重要なポイントになっている。

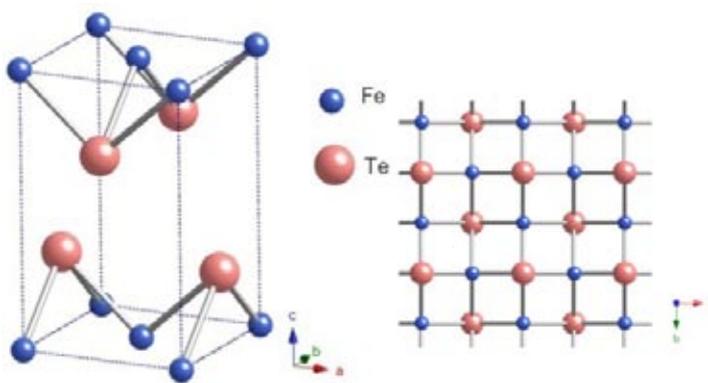


図 1 FeTe の積層構造と面内構造。

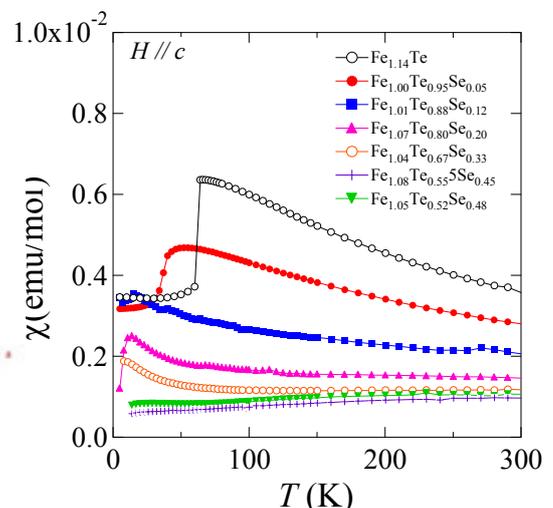


図 2 Fe $_{1+\delta}$ Te $_{1-x}$ Se $_x$  の磁化率の温度変化。

### 3. 巨視的物性

図2に  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  の磁化率の温度変化を示す。反強磁性体,  $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$  の Te サイトに Se を置換していくと反強磁性転移温度が徐々に低くなり, 反強磁性を示さなくなり, ある濃度からバルクの超伝導が発現する[5,6]。超伝導がこのような反強磁性体の近傍で発現することは鉄系超伝導の普遍的な性質である。しかし比熱測定から明らかのように,  $\text{Fe}_{1.14}\text{Te}$  の反強磁性秩序は構造相転移を同時に起こし一次相転移となるため, 決して超伝導と陸続きになることはありえない。つまり帯磁率など巨視的物性に見られる反強磁性転移温度の減少は, 陸続きの物質状態になんらかの量子相転移を起こすパラメータを変えていったものではなく, 一次相転移の崖を切り崩していったもので超伝導と反強磁性を結びつけるものではない。従って筆者らは後述のように, NMR 測定からミクロスコピックなスピンドYNAMIXSを検討し, この物質系における反強磁性揺らぎと超伝導の関係を明らかにすることを試みた。次に前述の化学量論比を崩す余分な鉄について検証する。図3(a)に二つの試料の電気抵抗率の温度変化を示す。余分な鉄の量が少ない  $\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$  は低温で金属的に電気抵抗が減少し超伝導を示すことと対照的に, 余分な鉄の量が多い  $\text{Fe}_{1.12}\text{Te}_{0.72}\text{Se}_{0.28}$  では低温で  $\log T$  に従うような(図3(b)), 緩やかな電気抵抗の増加を示した後に超伝導を発現する。これは余分な鉄が磁性不純物として伝導電子をトラップする不純物近藤効果の典型的な挙動であると考えられる。また図3(c)に示したように磁場下では超伝導転移温度の低下は余分な鉄の量が多い方が激しく, 余分な鉄は超伝導に対して磁束芯として働き, 超伝導上部臨界磁場を低下させる働きがあると考えられる。

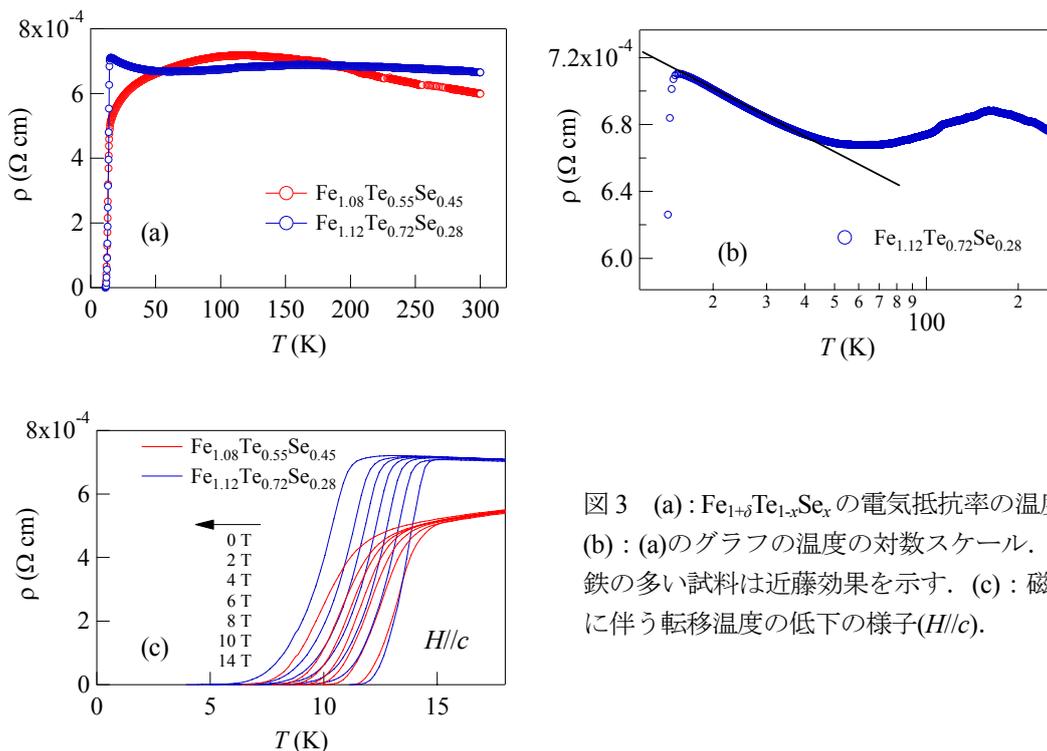


図3 (a):  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  の電気抵抗率の温度変化。(b): (a)のグラフの温度の対数スケール。余分な鉄の多い試料は近藤効果を示す。(c): 磁場印加に伴う転移温度の低下の様子( $H//c$ )。

### 4. 核磁気共鳴法を用いた微視的物性研究 1 : ナイトシフトによる静的磁化率

図4に超伝導転移温度が 14 K である  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$  のナイトシフトの温度変化を示す。磁場を積層方向である  $c$  軸と平行に印加した場合,  $a$  軸に印加した場合, 両方の条件で  $^{125}\text{Te}$  NMR によるナイトシフトは温度減少とともに減少する。また  $^{77}\text{Se}$  核においても同様の温度変化を示す。これは後に示す, 核スピン-格子緩和率の温度変化とあわせて考えると, 遍歴反強磁性体に見られる, 有限の  $\chi(\mathbf{q})$  の発達

により  $\chi(0)$  が抑制された結果であると考えられる. 図 5 に  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$  のナイトシフトを縦軸に, 横軸にその帯磁率をあてた, いわゆる  $K$ - $\chi$  プロットと呼ばれるグラフを示す.  $^{125}\text{Te}$  核,  $^{77}\text{Se}$  核どちらの場合についても  $K$ - $\chi$  プロットはよい直線性を示す. これは測定を行った 100 K 以下において, 帯磁率を決定しているバンドが主の一つであるか, 複数のバンドが寄与していたとしても, Te 核, Se 核との結合定数が似通っていることを示している.  $K$ - $\chi$  プロットの傾きから結合定数は,  $H//a$ ,  $^{125}\text{Te}$  核の場合,  $^{125}A = 36.3 \text{ KOe}/\mu_B$ ,  $H//c$  の場合  $^{125}\text{Te}$  核で,  $^{125}A = 48.8 \text{ KOe}/\mu_B$ ,  $^{77}\text{Se}$  核で,  $^{77}A = 28.5 \text{ KOe}/\mu_B$  と見積もられる. 絶縁体において経験的に同じサイトにある Te 核と Se 核のケミカルシフトはファクター 2 ~ 2.5 の割合にあることが知られている. 図中に示したような帯磁率に寄与する内殻の核の反磁性とそのファクターを考慮した場合, 帯磁率に寄与する温度変化をしない軌道部分は  $5 \times 10^4 \text{ emu/mol}$  程度に見積もられる. このようにして辻褃が合うように決められたケミカルシフトは Te 核と Se 核の場合それぞれ, 0.25%, 0.1% 程度と見積もられる. 図 4 のナイトシフトの温度変化に立ち戻り, 超伝導状態を考察する. 超伝導状態ではナイトシフトはさらに減少する. そして基底状態で行きつく先は,  $K$ - $\chi$  プロットから見積もられたケミカルシフトの値に外挿されると考えられる. このことは超伝導状態の基底状態でスピン帯磁率は完全に抑えられており, スピン一重項超伝導体であることを示している. 本稿では詳しい結果は述べないが, ナイトシフトの研究に加えて, 比熱, および核スピン-格子緩和率の研究から, この物質は単純な s 波超伝導体ではなく, おそらく超伝導ギャップにノードのある非通常型超伝導体であると考えられる[5].

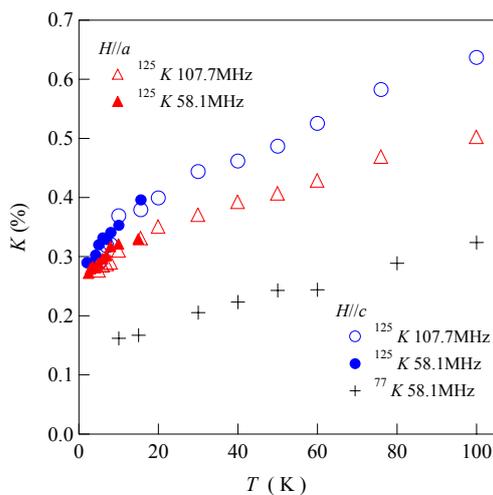


図 4  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$  のナイトシフトの温度変化. ナイトシフトは帯磁率同様に温度低下とともに減少する.

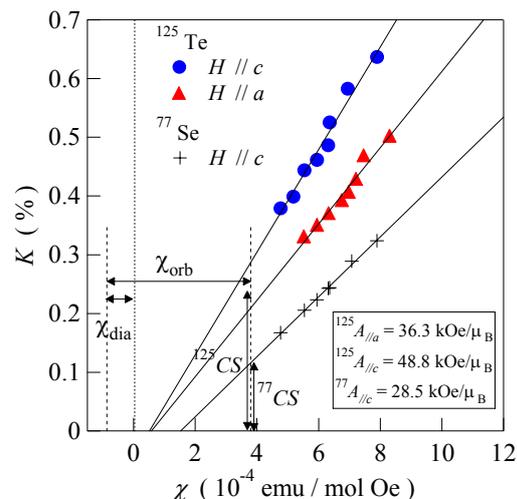


図 5  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$  の  $K$ - $\chi$  プロット.

## 5. 核磁気共鳴法を用いた微視的物性研究 2 : 核スピン-格子緩和率によるスピンドायナミクスの観測

図 6 に  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$  における核スピン-格子緩和率を温度で割った  $1/T_1T$  の温度変化を示す. 緩和時間は二つの成分があり, 長い成分, 短い成分をそれぞれ図中に short, long で示した. 緩和曲線の 90% 以上は短い成分から説明され, 系の本質をとらえていると考えられる. 磁場印加方向に依存する異方性は,  $K$ - $\chi$  プロットから求めた超微細結合定数の異方性で定性的に説明できる. このことからスピン揺らぎそのものは, ほとんど異方性をもっていないと考えられる.  $1/T_1T$  は  $q$  空間における動的スピン帯磁率の総和をあらわしている. 常磁性状態において  $1/T_1T$  が温度の低下とともに増強されるのは,

減少するナイトシフトの温度変化とは対照的であり、有限の $q$ における動的スピン帯磁率が増加する、つまり反強磁性揺らぎが発達していることを示している。この反強磁性揺らぎは超伝導と深いかわりを持ち、高温超伝導体同様、クーパー対形成の起源となっていると考えられる。

図7に $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ の $x=0, 0.05, 0.1, 0.32$ の試料における核スピン-格子緩和時間と温度をかけたものの温度変化を示す。先ほど $1/T_1T$ は $q$ 空間における動的スピン帯磁率の総和をあらわしていることを述べた。二次元反強磁性に関するスピン揺らぎの自己無撞着(SCR)理論によると $T_1T$ は $T_1T=C^{-1}(T-\Theta)$ (式1)とキュリーワイス的な温度変化をすることが予想されている[7]。このときのワイス温度 $\Theta$ は $-\gamma_0T_0$ というSCRパラメータに比例している。 $\gamma_0$ は量子臨界点からの相互作用空間における距離に対応していて、このワイス温度が0となるところが反強磁性量子臨界点に対応している[7]。図8にこのワイス温度とキュリー一定数の $x$ 依存性を示す。 $x$ の小さい領域でワイス温度はほぼ $x$ に比例し、 $x=0.02$ において0になる。このことから $x=0.02$ に反強磁性量子臨界点が存在していると考えられる。つまり一次相転移により地続きな相図ではないが、スピン揺らぎの立場からみると、 $x=0$ の物質では構造相転移がなくても低温で磁気秩序を示すであろうし、Seの置換量を増やしていくと、構造相転移を抑え、 $x=0$ の物質の相転移温度以上に見られるスピン揺らぎと地続きであろう揺らぎのパラメータを変化させ、量子臨界点を示す、と考えられる。 $x=0.05$ の試料は一樣磁化率で40 K付近から異常を示すが、これはバルクの反強磁性ではなく、またフラクショナルな超伝導を示すことはあってもバルクの超伝導は示さない。つまり巨視的な物性では、Se置換は一次相転移の壊れ方に対応したバルクの物性では

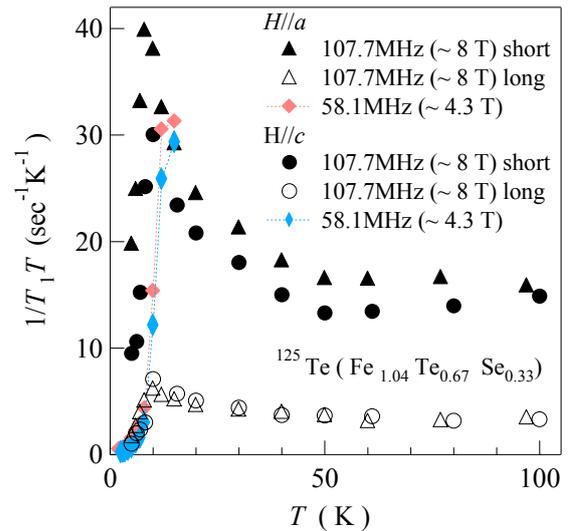


図6  $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{0.67}\text{Se}_{0.33}$ におけるスピン-格子緩和率を温度で割った $1/T_1T$ の温度変化。低温で増強される $1/T_1T$ は反強磁性揺らぎの発達を意味している。

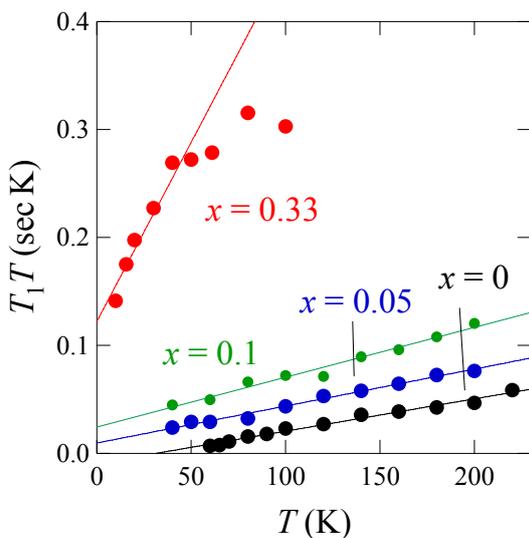


図7  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ における $T_1T$ の温度依存性。

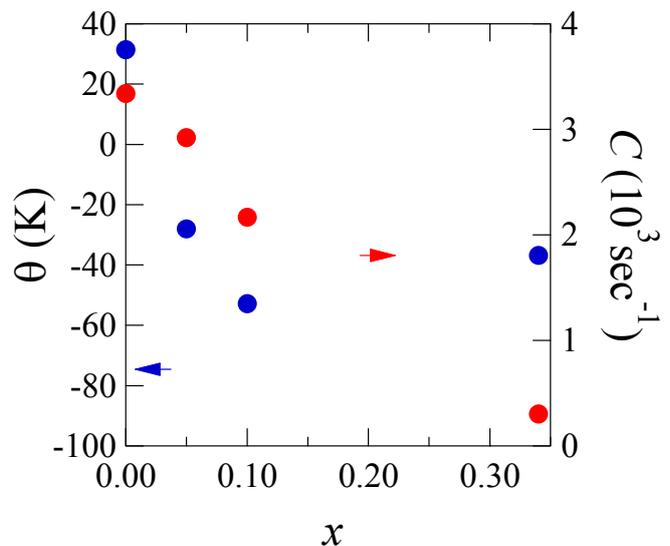


図8 図7のデータを式1から解析したもの。二次元反強磁性SCRのパラメータに対応する。

ないもの、特に母体の反強磁性の残り物に引っ張られて系の本質が見づらくなっていたが、NMR を用いた微視的な研究から、構造相転移がなかった場合に存在するであろう隠れた量子臨界点を明らかにすることが出来た。また超伝導がこのような反強磁性揺らぎを強くもつ量子臨界点近傍で起きていることが明らかになった。

## 6. まとめ

$\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  の物性を巨視的、微視的に観測し、その超伝導が反強磁性体の近傍で起きていることを明らかにした。またスピンドYNAMIKSの観測から、超伝導の発現に反強磁性揺らぎが深く関与し、非通常型のスピン-重項超伝導体であることを明らかにした。

## 参考文献

- [1] Y. Kamihara, *et. al.*, J. Am. Chem. Soc., **130**, 3297 (2008).
- [2] T. Hirone, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **11**, 666 (1956).
- [3] F. C. Hsu, *et. al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **105**, 14262 (2008).
- [4] M. H. Fang, *et. al.*, Phys. Rev. **B78**, 224503 (2008).
- [5] J. Yang, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 074704 (2010).
- [6] C. Michioka, *et. al.*, Phys. Rev. **B82**, 064506 (2010).
- [7] T. Moriya, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **18**, 516 (1963).

## 著者略歴



道岡 千城 (Chishiro MICHIOKA)  
京都大学大学院理学研究科 助教

- 2000 ~ 2003 横浜国立大学工学研究科人工環境システム学専攻 博士課程後期
- 2003 ~ 2004 京都大学大学院理学研究科 リサーチフェロー
- 2004 ~ 2007 京都大学大学院理学研究科 助手
- 2007 ~ 現職



吉村 一良 (Kazuyoshi YOSHIMURA)  
京都大学大学院理学研究科 教授

- 1983 ~ 1986 京都大学大学院工学研究科 博士後期課程
- 1986 ~ 1988 福井大学応用物理学科 助手
- 1988 ~ 1993 京都大学理学部化学科 助手
- 1993 ~ 2002 京都大学大学院理学研究科 助教授
- 2002 ~ 現職

# 鉄系超伝導体 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ におけるネマティック秩序

## Nematic Ordering observed in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ Iron-based Superconductors

笠原 成<sup>1,2</sup>

京都大学大学院理学研究科<sup>1</sup>,  
京都大学低温物質科学研究センター<sup>2</sup>

S. Kasahara

Department of Physics, Kyoto University<sup>1</sup>,  
Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University<sup>2</sup>

Strongly interacting electrons can exhibit novel collective phases. Among them the electronic nematic phase is perhaps the most surprising as it is a unidirectional self-organized state that breaks the rotational symmetry of the underlying lattice. Here we provide evidence for the electronic nematic ordering in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  — one of the cleanest iron-based superconductors, by highly sensitive in-plane torque magnetometry and complementary synchrotron X-ray diffraction measurements. Our results show that the nematicity develops well above the tetragonal-orthorhombic transition temperature ( $T_S$ ) and even persists to the nonmagnetic superconducting regime.

### 1. はじめに

近年、強相関電子系の電子状態を「電子液晶」(Electronic Liquid Crystal)という概念から、系の対称性に基づいて理解する試みがなされている[1,2]. 本稿で紹介する電子ネマティック相は、このような秩序相の一つであり“実在のネマティック液晶”に由来して名付けられたものになる. ネマティック液晶においては、図1のように棒状分子が回転対称性を破りながら方向の秩序を保った状態を持ち、スメクティック液晶では分子が層状に配列し、回転対称性に加えて並進対称性も破った状態を形成している. これに対して、電子系のネマティック秩序とは、広くは結晶格子から期待される回転対称性を電子系が自発的に破るような非自明な状態を呼んでいる. 最も単純な例は正方晶のように、結晶格子が面内で4回対称性 ( $C_4$  対称性) を持つ場合であり、電子ネマティック相では結晶の  $C_4$  対称性を破った  $C_2$  対称性を持つ. このような  $C_4$  対称性の破れた電子ネマティック相は、当初、モット絶縁体へのキャリアドーピングに対して考案され[1], これまで銅酸化物高温超伝導体の擬ギャップ相で見出されてきた[3-8]. 一方、最近では、重い電子系超伝導体  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序相や[9-11],  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  の量子臨界点近傍[12,13]など、様々な強相関電子系において議論されており、電子間の強いクーロン斥力に加えて、スピンや多軌道自由度のもたらす新奇な秩序相ということが出来る. 本稿では、新しい高温超伝導体系である鉄系超伝導体の常伝導相において、電子ネマティック

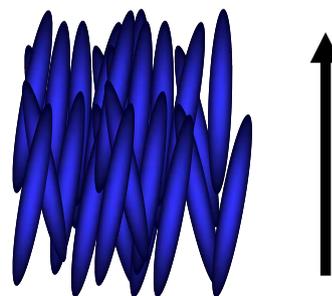


図1 ネマティック液晶における分子配列. 回転対称性は破れているが、ダイレクターによって表される方向の秩序を持つ.

相が広く存在していることを、磁気トルクによる高感度の異方性測定、並びに放射光 X 線を用いた構造評価の結果に基づいて紹介したい[14].

## 2. 鉄系超伝導体

鉄系超伝導体は、鉄オキシニクタイト  $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$  における超伝導発見を端とする新しい高温超伝導体系である[15-17]. この系の高い超伝導転移温度( $T_c$ )での電子対媒介について、大別して、スピン揺らぎに基づく機構[17-19]と軌道揺らぎに基づく機構[20,21]が提案されており、現在でも実験と理論の両面から多くの議論がなされている. 鉄系超伝導体の電子対形成の起源を理解するためには、スピンや軌道の自由度に起因して現れる異常物性を実験的に見出し、超伝導発現との関係を明らかにすることが重要と考えられる.

図2に鉄系超伝導体の母物質の一つ  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ [22] の結晶構造と低温相での磁気構造を示した. この物質は  $T_S = T_N \sim 140 \text{ K}$  において正方晶から斜方晶への構造相転移を示し、これと同時にストライプ型の磁気秩序をもった反強磁性的スピン密度波 (SDW) 状態へと転移する“対称性の低下”を示す[22,23]. 構造・磁気相転移は元素置換や圧力印加などによって抑制され、これに伴って超伝導が出現する[24-28]. 図3は本稿で紹介する  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の  $T$ - $x$  相図である[2,26,29,30]. この系では量子振動が観測されるほどの純良な単結晶が広い元素置換範囲で得られ[31], 構造・磁気相転移の消失する近傍において、非フェルミ液体的な電子輸送現象や[29], 量子振動から見積もられる電子の有効質量の増大[31], 核磁気共鳴測定にみられる反強磁性揺らぎの増大[32], 更には超伝導状態における磁場侵入長の発散[33]など、様々な物性測定において磁気量子臨界点の存在を示す特異な振る舞いが見られ、超伝導との関連が議論されている.

一方、鉄系超伝導では、隣接する反強磁性-斜方晶相について、最近、一軸圧力により非双晶化した単結晶での電気抵抗率測定や光学伝導度、角度分解光電子分光の測定が行われ、顕著な面内異方性が報告されている[34-42]. 興味深いことにこの異方性は、これまで常磁性-正方晶相と考えられてきた  $T > T_S$  の温度域においても存在しており、結晶の  $C_4$  対称性が破れた状態、即ちネマティック状態が実現している可能性が示唆される. これまで鉄系超伝導体では幾つかの実験からネマティック状態が指摘されているが、これらはいずれもすでに対称性の低下した低温の反強磁性-斜方晶相や、一軸圧力による非双晶化の下で行われている[43,44]. しかし、この

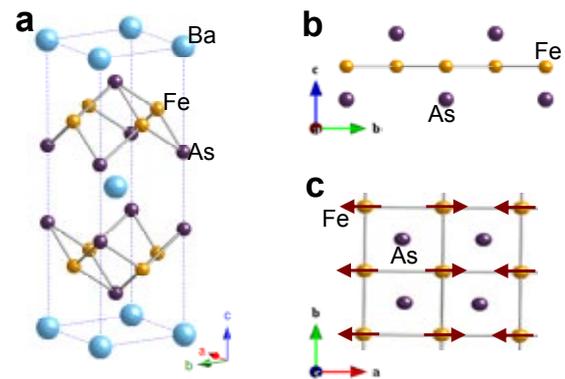


図2  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  における (a)高温の常磁性-正方晶相での結晶構造, (b)2次元 Fe 面, および(c)低温の反強磁性-斜方晶相における c 軸方向からみた FeAs 層の模式図. 2次元 Fe 平面において、ストライプ型の磁気構造を示す.

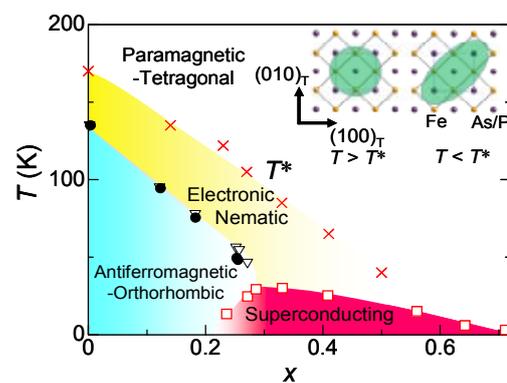


図3  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の  $T$ - $x$  相図.  $T_S(\nabla)$ ,  $T_N(\bullet)$  はそれぞれ構造相転移温度, 磁気相転移温度を示す. 最大  $T_c(\square)$  で 31K をもった超伝導相が  $0.2 < x < 0.7$  の広い元素置換範囲で出現する.  $T^*(\times)$  は磁気トルク及び放射光 X 線回折により見出されたネマティック転移温度を示す.

系において自発的な  $C_4$  対称性の破れであるネマティック秩序が形成されているのか否かを明らかにするには、 $T > T_S$ において一軸圧力による非双晶化を行わずに自発的な対称性の破れを調べなければならない。さらには、 $C_4$  対称性の破れが相転移現象として理解されるのか、また、超伝導発現とどのように関係するのかを明らかにする必要性があり、これには熱力学的な物理量を通じた相図上の広い範囲に渡る系統的实验が必要になる。このような目的に適合する実験手法として、筆者らは高精度の磁気トルクによる面内異方性測定と、放射光 X 線を用いた単結晶構造評価に着目した[9,14]。これまで低温相における双晶ドメインは数 $\mu\text{m}$  から数十 $\mu\text{m}$  程度の大きさであることが報告されており[45]、双晶形成による異方性の打ち消しが不完全な微小単結晶試料を用いて磁気トルク測定を行うことで、非双晶化を行わずとも自発的な回転対称性の破れが観測可能となる。また電子系における異方性は、格子との有限の結合が存在することによって、僅かな格子歪みを誘起する。これは高精度の構造評価を行うことで観測することができる。

### 3. 磁気トルクにおける面内異方性と放射光 X 線回折にみられる微小斜方晶歪み

磁気トルクは、磁場  $H$  と磁化  $M$  の外積を用いて  $\tau = \mu_0 M \times H$  のように定義される熱力学量である。磁化の面内成分は帯磁率テンソル  $\chi_{ij}$  を用いて  $M_i = \sum \chi_{ij} H_j$  ( $i, j = a, b$ ) で与えられるので、図 4(a), (b) のように外部磁場を  $ab$  面内で回転させた場合、 $a$  軸からの面内角度  $\phi$  に対して、磁気トルク  $\tau$  は次のような 2 回対称の形を持つ。

$$\tau_{2\phi} = 1/2 \mu_0 H^2 V [(\chi_{aa} - \chi_{bb}) \sin 2\phi - 2 \chi_{ab} \cos 2\phi] \quad (1)$$

系の対称性が正方晶から期待される  $C_4$  対称性を持つ場合、 $\chi_{aa} = \chi_{bb}$ ,  $\chi_{ab} = 0$  である。従って式(1)により  $\tau_{2\phi}$  はゼロとなる。一方で電子あるいは磁気状態が自発的に  $C_4$  対称性を破るような場合、 $\chi_{aa} \neq \chi_{bb}$  あるいは  $\chi_{ab} \neq 0$  であり、磁気トルクの面内角度依存性には、対称性の破れの方角に応じた 2 回対称の振動が観測されることになる。このように磁気トルクの面内異方性測定は、系の回転対称性の破れを調べる上で非常に強力な手段である[9,14]。

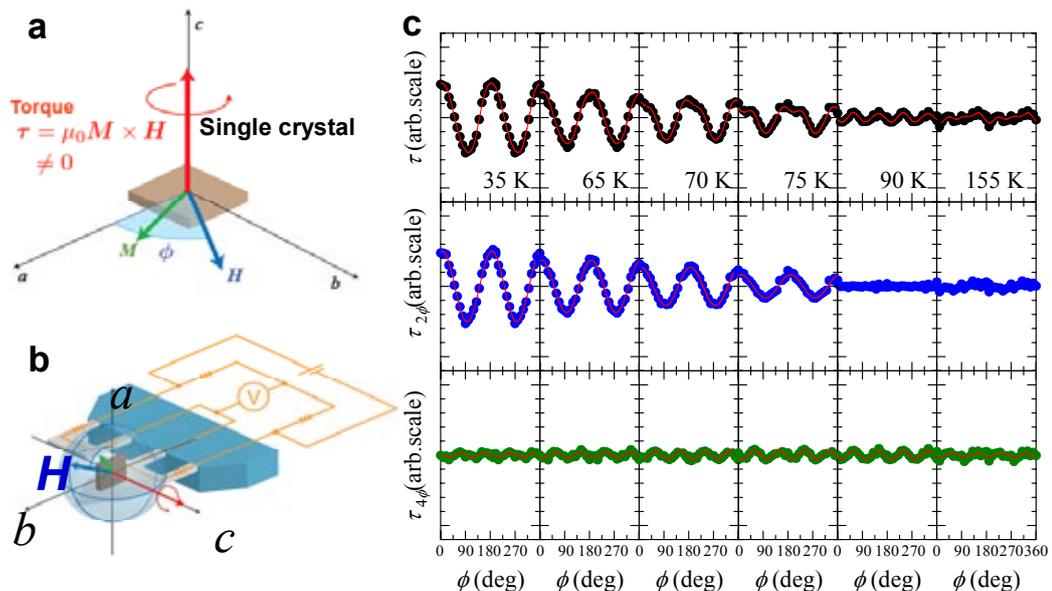


図 4 (a),(b) 微小カンチレバーを用いた磁気トルク測定による面内異方性測定の模式図。(c)  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の最適置換試料 ( $x=0.33$ ) における磁気トルクの面内角度依存性。上段は磁気トルクの実データ、中段、下段はそれぞれ 2 回対称成分と 4 回対称成分の面内角度依存性を表す。

実際の測定例として、図 4(c)に、 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  の最適組成近傍試料 ( $x=0.33$ ) における結果を示す。上段は磁場 4T における各温度でのトルクの面内角度依存性  $\tau(\phi)$  であり、中段及び下段には、フーリエ解析によって分離した磁気トルクの 2 回対称成分、及び 4 回対称成分を示している。上段の磁気トルクの角度依存性は高温と低温で異なっており、低温では 2 回対称成分が大きくなっている。2 回対称振動の振幅について、図 5(a) 上段に温度依存性を示した。高温ではゼロであった 2 回対称成分が  $T^* \sim 85$  K 以下の温度域において有限の値を示し、低温で発達している。図 4(c) において 2 回対称成分の振動は  $\tau = A_{2\phi} \cos 2\phi$  の形をもっている。式(1)より、これは有限の  $\chi_{ab}$ 、即ち、図 3 挿入図に示すような  $[110]_{\Gamma}$  方向への異方性が  $T^*$  以下において発達していることを意味する。図 5(a) 下段に示した電気抵抗率測定にみられるように、この組成の試料では、いわゆる構造・磁気相転移が既に抑制されていることに注意したい。つまり、磁気トルクの 2 回対称振動の発達、これまで何も無いと考えられていた超伝導相の高温側において、 $C_4$  対称性の破れた熱力学的な相が存在していることを示している。

磁気トルクで観測された異方性の出現は、格子系との有限の結合が存在することにより、放射光 X 線回折におけるブラッグスポットのブロードニングとして観測される。図 5(a) 中段に高次のブラッグ回折ピークの半値全幅 (FWHM) とピーク強度の温度変化を示した。まず半値全幅の温度変化に注目すると、磁気トルクにおいて 2 回対称成分が出現する  $T^* \sim 85$  K にキンク的な振る舞いを示し、 $T < T^*$  での半値全幅の温度依存性が  $T > T^*$  でのものよりも大きく、低温ほどより広がっている。キンク的な振る舞いはピーク強度の温度依存性にも同時にみられ、ピーク強度が強くなる傾向が  $T^*$  以下で抑えられている。母物質や低ドーピング域の試料においては、 $T = T_S$  において正方晶から斜方晶への構造相転移が起こると、異なる斜方晶ドメインが形成されることによって回折ピークが分裂することが知られているが、ここで観測された回折ピークのブロードニングは、 $T^*$  において、既にわずかな構造歪みが発生していることを意味している。これは電子系が  $C_4$  対称性を破るネマティック秩序を形成することで格子系にも影響を及ぼしていると解釈できる。

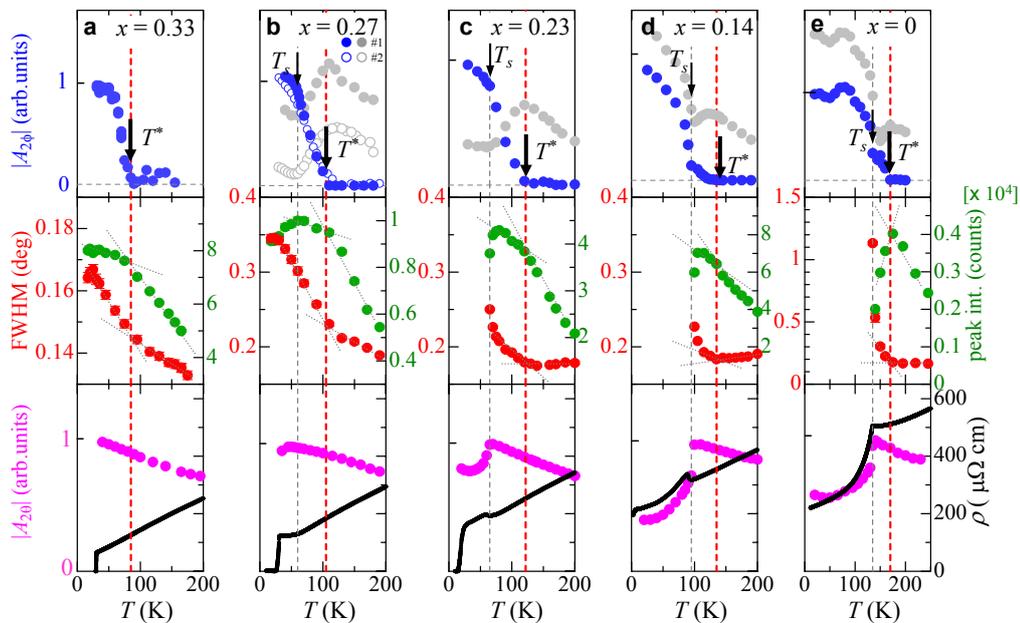


図 5 (a)-(e) 上段:  $[110]_{\Gamma}$  方向の位相を持った磁気トルクの 2 回対称振動における振幅  $|A_{2\phi}|$  (●) の温度依存性。中段: 放射光単結晶 X 線回折におけるブラッグピークの半値全幅 (●), 及び強度 (●) の温度依存性。下段: 面間方向の磁気異方性を調べる ac スキャンにおける 2 回対称振動の振幅  $|A_{2\phi}|$  (●), ならびに電気抵抗率 (●) の温度依存性。

さて、 $T^*$ における異常が試料組成に対してどのように変化するかを見ていきたい。図 5(b)-(e)に、 $x = 0.27, 0.23, 0.14, 0$  の構造磁気相転移を示す試料における磁気トルクの 2 回対称成分（各上段）と回折ピーク（各中段）の温度変化を示した。何れの組成においても、 $T_S$  よりも高温において、回折ピークの半値幅が増大するキックが観測され、同時に、ピーク強度においても温度依存性が抑制される振る舞いが観測された。これらの結果は、これまで考えられていた構造相転移温度  $T_S$  よりも高温から、わずかな構造歪みが発達していることを示している。一方、磁気トルクの 2 回対称成分に注目すると、これらの試料では灰色で示したような有限の 2 回対称成分が高温でも観測され、 $T^*$ においてキックをもつような振る舞いを示した。これらの  $T^* > T_S$  以上での有限の 2 回対称成分は、（恐らくごくわずかな不純物、或いは結晶成長時に誘起される歪みなどに起因した） $[110]_T$  方向の位相を持たない非本質的な異方性であり、 $\tau_{2\phi}(\phi) = A_{2\phi}^{nem} \cos 2\phi + B_{2\phi}^{ext} \sin(2\phi - \phi_{ext})$  のように  $[110]_T$  方向の位相のみをもった 2 回対称振動と、 $\phi_{ext}$  という試料に大きく依存した非本質的な位相をもった振動の重ね合わせとして、それぞれの温度変化を分離することができる[14]。第一項は  $\chi_{ab}$  の存在を示すもの、第二項は、結晶構造の対称性から要請されるものとは異なる非本質的な 2 回対称成分になる。実際の  $A_{2\phi}^{nem}$  の温度依存性を青色データで示した。どの組成においても、 $T^*$  以下において有限の  $\chi_{ab}$  を示す  $A_{2\phi}^{nem}$  が発達し、 $T_S$  以上の温度域から 4 回対称性が破れた状態が実現されている。尚、図 5(a)-(e)の下段に示すように、面間方向の磁気異方性を調べる  $\tau_{ac}(\theta) = A_{2\phi} \sin 2\theta$  においては、 $T^*$  において異常がみられず  $T_S$  でのみ大きな変化が観測される。このことは  $T^*$  以下での  $A_{2\phi}^{nem}$  の発達が面内の  $C_4$  対称性の破れを捉えていることを強く支持している。これらの一連の異常を温度-組成相図上にまとめると、図 3 のように母物質での  $T^* \sim 170$  K から系統的な変化をしていることが分かる。これらの磁気トルク、及び、放射光 X 線回折の実験では、一軸圧力の印加を行っておらず、 $T^*$  によって特徴づけられる面内 4 回対称性の破れたネマティックな状態が、“熱力学的な相”として反強磁性-斜方晶相と超伝導相を覆うように広がっていることを支持するものである。

#### 4. 現象論的な理解 – ネマティック及びメタネマティック転移

面内の 4 回対称性を破るような相転移は、温度軸に対して一度のみ起こっていると考えるのが自然である。磁気トルクの実験は、 $T^* (> T_S)$  において有限の面内異方性が現れることを示しており、これが 4 回対称性を破る相転移と考えられる。それでは、 $T_S$  における構造の変化はどのように理解すべきか。実はこれは斜方晶歪み  $\delta = (a-b)/(a+b)$  と、電子系のネマティック秩序変数  $\psi \propto A_{2\phi}$  という二つの秩序変数を自由エネルギーに導入した以下のような形を考えることで理解可能となる。

$$F[\delta, \psi] = [t_s \delta^2 - u \delta^4 + v \delta^6] + [t_p \psi^2 + w \psi^4 + O(\psi^6)] - g \psi \delta \quad (2)$$

右辺の第一項は一次の構造相転移を、第二項は二次のネマティック転移を記述する自由エネルギーになる。第三項はネマティック秩序変数と構造歪みとのカップリングを与えている。 $u, w$  は相転移を記述するランダウ現象論における係数、 $g$  は二つの秩序変数の結合の強さを与える。この結合が存在することによって、 $\delta, \psi$  の秩序変数が両者ともに  $T^*$  以下で有限の値をもつ。 $C_4$  対称性は  $T^*$  ですでに破れているため  $T_S$  は相転移点ではないが、 $\delta, \psi$  ともにこの温度で有限の跳びを示す。 $T_S$  における秩序変数の跳びは、一種のメタ転移（メタネマティック転移）として考えることができる。

実際、放射光 X 線回折において回折ピークのブロードニングがみられた温度域について、回折ピークが 2 つのピーク構造が重なっているとして解析をすると、図 6(a) のような斜方晶歪み  $\delta$  の温度変化が得られ、 $T_S < T < T^*$  の温度範囲においても、わずかな構造歪みが存在していると見ることが出来る。こ

の温度変化は式(2)により記述されるモデルで非常によく再現され、図 6(b)のようにネマティック秩序変数  $\psi \propto A_{2\phi}$  についても同じパラメータを用いて同時に再現することができる。尚、最近これに類似した僅かな斜方晶歪みの発達が  $\text{SmFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  の粉末 X 線回折においても見出され報告がされている[46].

鉄系超伝導体におけるこのような  $C_4$  対称性の破れの起源として、現在までに、スピンネマティックといわれるものと [47-50], 軌道秩序によるもの [51-55] が提案されている。実際には軌道とスピンの両者には有限の結合が存在し、どちらも  $C_4$  対称性の破れに寄与していると考えるのが自然であるが、仮にスピンネマティックなモデルを出発点とする場合、これは磁気秩序相の高温側の熱的スピン揺らぎにより誘起されると考えられており、基本的に長距離磁気秩序の存在する  $x < 0.3$  の組成域での  $C_4$  対称性の破れを与える。一方で実際の測定結果は、図 3 の相図にみられるように  $T^*$  で特徴づけられるネマティック相が磁気秩序の消失した超伝導相の上まで広がっている。

この領域でも量子臨界点近傍の量子スピン揺らぎがスピンネマティック状態を誘起する可能性も考えられるが、相図上にネマティック相が広く存在していることから、別の機構によって  $T^*$  がもたらされると考える方がより自然である。特に、 $T^*$  で Fe 原子の  $d_{xz}$  軌道と  $d_{yz}$  軌道の占有に不均衡が生じるような軌道秩序が起きていると考えるならば、今回観測された電子系のネマティック転移との整合性は良い。軌道秩序が電子ネマティック相の起源とする考えは、最近の角度分解光電子分光 [35] や核四重極共鳴の測定 [56] で異常が観測されていることから支持される。何れにしても、式(2)のランダウモデルは現象論的なものであり、 $C_4$  対称性の破れをもたらす微視的な起源には依存しない一般的なモデルである。

特に最近の研究から、鉄系超伝導体において、軌道とスピンの複合した自由度が新奇な電子状態をもたらしているとする報告が増えている。本研究で明らかになった  $T$ - $x$  相図では、反強磁性相の抑制によって高温超伝導が出現する点や、電子ネマティック相が磁気秩序相と超伝導相の高温側に存在している点など、銅酸化物高温超伝導体の相図と非常に良く似た特徴を持っている。最近の光学伝導度スペクトル測定からは、最適置換組成の  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  において、100 K 以下の温度域から擬ギャップ的な振る舞いが現れることが明らかになっている [57]。また、ポイントコンタクト分光測定や [58], 角度分解光電子分光 [59] から、同じ温度域において擬ギャップが開くことが明らかになっている。鉄系超伝導体における電子ネマティック相と擬ギャップの形成がどのように関連付けられるのか、他の強相関電子系とどのような共通の物理が存在するのか、今後の研究が一層重要になると考えられる。

## 5. おわりに

本稿では、純良な単結晶試料が得られる等原子価置換の鉄系超伝導体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  を舞台として、電子ネマティック相という  $C_4$  対称性の破れた非自明な秩序相が、これまで何も無いと考えられていた領域に存在していることを紹介した。ただし、同じ  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  を母物質にもつ電子ドーブ系  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  や、ホールドーブ系  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  においても同様に電子ネマティック相が存在してい

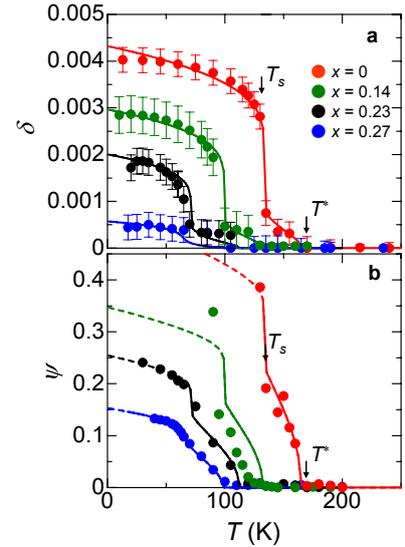


図 6 (a)斜方晶歪み  $\delta = (a-b)/(a+b)$ , 及び(b)ネマティック秩序変数  $\psi \propto |A_{2\phi}|$ . 実線(破線)は式(2)のランダウモデルによるフィットを示す。

るのか、また、LaFeAsOなどの他の鉄系超伝導体ではどのようになっているのかなど、明らかにしなくてはいけない点が山積している。ネマティック秩序の微視的起源を含め、今後その理解が進み、鉄系超伝導の機構解明、更には新奇な物性物理の舞台の発掘へと繋がることを期待したい。

## 謝辞

本研究は、H. J. Shi, 橋本顕一郎, 利根川翔, 水上雄太, 芝内孝禎, 杉本邦久, 福田竜夫, 寺嶋孝仁, A. H. Nevidomskyy, 松田祐司の各氏をはじめとして、多くの大学院生との共同研究に基づくものです。また、前野悦輝, 矢持秀起, 陰山洋の各先生方には実験面における多くのサポートを賜っております。J. G. Analytis, A. Q. R. Baron, E. Bascones, A. Carrington, A. V. Chubukov, R. M. Fernandes, I. Fischer, 池田浩章, 石田憲二, 紺谷浩, 岡崎竜二, J. Schmalian の皆様には貴重な議論を多々して頂きました。本研究は、低温物質科学研究センターの共同利用機器であるグローブボックスや4軸X線回折装置、そして安定かつ多量の寒剤供給の御尽力の上に成り立っております。ここに深く感謝致します。

## 参考文献

- [1] S. A. Kivelson, E. Fradkin and V. J. Emery, *Nature* **393**, 550-553 (1998).
- [2] E. Fradkin, S. A. Kivelson, M. J. Lawler, J. P. Eisenstein and A. Mackenzie, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 153-178 (2010).
- [3] Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and J. C. Davis, *Science* **315**, 1380-1385 (2007).
- [4] M. J. Lawler, K. Fujita, Jinhwan Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, Chung Koo Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna and Eun-Ah Kim, *Nature* **466**, 347-351 (2010).
- [5] V. Hinkov, D. Haug, B. Fauqué, P. Bourges, Y. Sidis, A. Ivanov, C. Bernhard, C. T. Lin and B. Keimer, *Science* **319**, 597-600 (2008).
- [6] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiyama, and A. N. Lavrov, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137005 (2002).
- [7] R. Daou, J. Chang, David LeBoeuf, Olivier Cyr-Choinière, Francis Laliberté, Nicolas Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, Ruixing Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy and Louis Taillefer, *Nature* **463**, 519-522 (2010).
- [8] A. Damascelli, Z. Hussain and Z. -X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473-541 (2003).
- [9] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, and Y. Matsuda, *Science* **331**, 439-442 (2011).
- [10] S. Tonegawa, K. Hashimoto, K. Ikada, Y. -H. Lin, H. Shishido, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda, Y. Matsuda, and T. Shibauchi, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 036401 (2012).
- [11] H. Ikeda, M. -T. Suzuki, R. Arita, T. Takimoto, T. Shibauchi and Y. Matsuda, *Nature Physics* **8**, 528-533 (2012).
- [12] R. A. Borzi, S. A. Grigera, J. Farrell, R. S. Perry, S. J. S. Lister, S. L. Lee, D. A. Tennant, Y. Maeno and A. P. Mackenzie, *Science* **315**, 214-217 (2007).
- [13] Y. Ohno, M. Tsuchiizu, S. Onari, H. Kontani, arXiv:1209.3629 (unpublished).
- [14] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda, *Nature* **486**, 382 (2012).
- [15] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [16] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
- [17] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
- [18] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [19] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [20] H. Kontani and S. Onari, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [21] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, Y. Ōno, *Phys. Rev. B* **81**, 054518 (2010).

- [22] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, *Phys. Rev. B* **78**, 020503(R) (2008).
- [23] Q. Huang, Y. Qiu, Wei Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257003 (2008)
- [24] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [25] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 117004 (2008).
- [26] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 382203 (2009).
- [27] S. Sharma, A. Bharathi, S. Chandra, V. R. Reddy, S. Paulraj, A. T. Satya, V. S. Sastry, A. Gupta, and C. S. Sundar, *Phys. Rev. B* **81**, 174512 (2010).
- [28] P. L. Alireza, Y. T. Chris Ko, J. Gillett, C. M. Petrone, J. M. Cole, G. G. Lonzarich and S. E. Sebastian, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 012208 (2009).
- [29] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **81**, 184519 (2010).
- [30] A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, H. v. Löhneysen, C. Meingast, H. K. Mak, R. Lortz, S. Kasahara, T. Terashima, T. Shibauchi, and Y. Matsuda, *Phys. Rev. B* **86**, 094521 (2012).
- [31] H. Shishido, A. F. Bangura, A. I. Coldea, S. Tonegawa, K. Hashimoto, S. Kasahara, P. M. C. Rourke, H. Ikeda, T. Terashima, R. Settai, Y. Onuki, D. Vignolles, C. Proust, B. Vignolle, A. McCollam, Y. Matsuda, T. Shibauchi, and A. Carrington, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057008 (2010).
- [32] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, H. Ikeda, S. Kasahara, H. Shishido, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 107003 (2010).
- [33] K. Hashimoto, K. Cho, T. Shibauchi, S. Kasahara, Y. Mizukami, R. Katsumata, Y. Tsuruhara, T. Terashima, H. Ikeda, M. A. Tanatar, H. Kitano, P. Walmsley, A. Carrington, R. Prozorov, and Y. Matsuda *Science* **336**, 1554-1557 (2012).
- [34] Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Kristiaan De Greve, Peter L. McMahon, Zahirul Islam, Yoshihisa Yamamoto, Ian R. Fisher, *Science* **329**, 824-826 (2010).
- [35] Ming Yi, Donghui Lu, Jiun-Haw Chu, James G. Analytis, Adam P. Sorini, Alexander F. Kemper, Brian Moritz, Sung-Kwan Mo, Rob G. Moore, Makoto Hashimoto, Wei-Sheng Lee, Zahid Hussain, Thomas P. Devereaux, Ian R. Fisher, and Zhi-Xun Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 6878-6883 (2011).
- [36] M. A. Tanatar, E. C. Blomberg, A. Kreyssig, M. G. Kim, N. Ni, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, I. I. Mazin, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **81**, 184508 (2010).
- [37] M. Nakajima T. Liang, S. Ishida, Y. Tomioka, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, T. Ito, and S. Uchida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 12238-12242 (2011).
- [38] A. Dusza, A. Lucarelli, F. Pfuner, J. -H. Chu, I. R. Fisher and L. Degiorgi, *EPL* **93**, 37002 (2011).
- [39] Chetan Dhital, Z. Yamani, Wei Tian, J. Zeretisky, A. S. Sefat, Ziqiang Wang, R. J. Birgeneau, Stephen D. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087001 (2012).
- [40] E. C. Blomberg, A. Kreyssig, M. A. Tanatar, R. M. Fernandes, M. G. Kim, A. Thaler, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **85**, 144509 (2012).
- [41] S. Ishida, M. Nakajima, T. Liang, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Kakeshita, Y. Tomioka, T. Ito, S. Uchida, arXiv:1208.1575 (unpublished).
- [42] H. -H. Kuo, James G. Analytis, J. -H. Chu, R. M. Fernandes, J. Schmalian, and I. R. Fisher, *Phys. Rev. B* **86**, 134507 (2012).
- [43] Jun Zhao, D. T. Adroja, Dao-Xin Yao, R. Bewley, Shiliang Li, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen, Jiangping Hu and Pengcheng Dai, *Nature Physics* **5**, 555-560 (2009).
- [44] T. -M. Chuang, M. P. Allan, Jinho Lee, Yang Xie, Ni Ni, S. L. Bud'ko, G. S. Boebinger, P. C. Canfield, J. C. Davis, *Science* **327**, 181-184 (2010).
- [45] M. A. Tanatar, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **79**, 180508(R) (2009).

- [46] A. Martinelli, A. Palenzona, M. Tropeano, M. Putti, C. Ferdeghini, G. Profeta, and E. Emerich, Phys. Rev. Lett. **106**, 227001 (2011).
- [47] C. Fang, H. Yao, W. -F. Tsai, J. P. Hu, and S. A. Kivelson, Phys. Rev. B **77**, 224509 (2008).
- [48] Cenke Xu, Markus Müller, and Subir Sachdev, Phys. Rev. B **78**, 020501(R) (2008).
- [49] R. M. Fernandes, L. H. VanBebber, S. Bhattacharya, P. Chandra, V. Keppens, D. Mandrus, M. A. McGuire, B. C. Sales, A. S. Sefat, and J. Schmalian, Phys. Rev. Lett. **105**, 157003 (2010).
- [50] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, Phys. Rev. B **85**, 024534 (2012).
- [51] Rajiv R. P. Singh, arXiv:0903. 4408 (unpublished).
- [52] Chi-Cheng Lee, Wei-Guo Yin, and Wei Ku, Phys. Rev. Lett. **103**, 267001 (2009).
- [53] Weicheng Lv, Jiansheng Wu, and Philip Phillips, Phys. Rev. B **80**, 224506 (2009).
- [54] C. -C. Chen, J. Maciejko, A. P. Sorini, B. Moritz, R. R. P. Singh, and T. P. Devereaux, Phys. Rev. B **82**, 100504(R) (2010).
- [55] Andriy H. Nevidomskyy, arXiv:1104. 1747 (unpublished).
- [56] G. Lang, H. -J. Grafe, D. Paar, F. Hammerath, K. Manthey, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, Phys. Rev. Lett. **104**, 097001 (2010).
- [57] S. J. Moon, A. A. Schafgans, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M. A. Tanatar, R. Prozorov, A. Thaler, P. C. Canfield, A. S. Sefat, D. Mandrus, and D. N. Basov, Phys. Rev. Lett. **109**, 027006 (2012).
- [58] H. Z. Arham, C. R. Hunt, W. K. Park, J. Gillett, S. D. Das, S. E. Sebastian, Z. J. Xu, J. S. Wen, Z. W. Lin, Q. Li, G. Gu, A. Thaler, S. Ran, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, and L. H. Greene, Phys. Rev. B **85**, 214515 (2012).
- [59] T. Shimojima *et al.* , (unpublished).

## 著者略歴

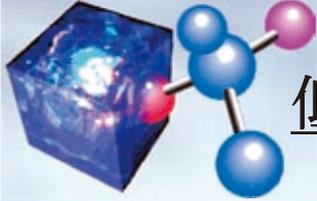


笠原 成 (Shigeru KASAHARA)

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

1975年生.

1998年 東邦大学理学部物理学科卒業. 2003年 同大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了 博士(理学). 同年 東京大学大学院工学系研究科 学術研究支援員. 2004年 東京大学大学院工学系研究科 研究機関研究員, 2005年 独立行政法人物質・材料研究機構 特別研究員. 2008年 京都大学低温物質科学研究センター 研究員(研究機関), 2011年 京都大学低温物質科学研究センター 特任助教. 2012年 10月より 京都大学大学院理学研究科 助教(現職).



低温物質科学研究センター セミナー  
(平成 24 年度 第 1 回)

## Electrons surfing on a sound wave: On-demand single electron transfer

講演者 **Christopher Bäuerle** 博士  
(Institut Neel – CNRS and Université Joseph Fourier,  
38042 Grenoble, France)

日時 : 2012 年 4 月 5 日 (木曜) 11:00-

**April 5, Thursday, 11:00-**

場所 : 理学研究科 5 号館 413 号室

**Room 413, Grad. School of Science Bldg. No.5**

要旨 : Single-electron circuitry is a promising route for quantum information processing, but requires a mechanism to transport single electrons from one functional part of the circuit to another. In quantum dots - small electronic islands, which can contain as little as a single electron-, this was only possible between quantum dots, which are spaced extremely closely. Indeed, when bringing two such quantum dots next to each other, quantum manipulations using the spin of the electrons can be performed. Up to now, highly controlled quantum operations between neighboring quantum dots have been achieved. For distances greater than a few hundred nanometers, however, this has stayed a challenge. Here we show that when propelled with a sound wave, a single electron can be transferred between two distant quantum dots, with very high fidelity [1,2]. This opens new avenues in the field of quantum computing with electrons.

[1] S. Hermelin, S. Takada, M. Yamamoto, S. Tarucha, A. D. Wieck, L. Saminadayar, C. Bäuerle, and T. Meunier, *Nature* **477**, 7365 (2011)

[2] R. Mc Nail *et al.*, *Nature* **477**, 7369 (2011)

世話人 佐々木豊 (内線 3755)  
Contact : SASAKI, Yutaka (ext. 3755)

運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成24年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	1,107	1,133	1,458	1,274	1,199	652	6,823
理学研究科・物理学第一	6,378	7,457	7,514	7,781	7,203	4,907	41,240
理学研究科・その他	253	38	167	37	0	0	495
人間・環境学研究科	2,468	2,350	2,076	2,000	2,047	805	11,746
工学研究科	436	389	348	349	458	290	2,270
医学研究科	603	666	444	445	435	453	3,046
農学研究科	40	59	114	0	64	30	307
物質－細胞統合システム拠点	254	366	244	331	366	300	1,861
低温物質科学研究センター・研究部門	2,298	2,842	2,382	2,973	4,090	3,481	18,066
同センター・共同利用装置	947	1,219	988	791	1,286	722	5,953
合計	14,784	16,519	15,735	15,981	17,148	11,640	91,807

液体窒素供給量

平成24年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	6,023	6,296	6,134	4,919	4,399	5,785	33,556
理学研究科・物理学第一	1,311	1,573	1,571	1,545	1,730	1,505	9,235
理学研究科・その他	2,076	1,192	1,362	1,373	1,130	721	7,854
人間・環境学研究科	1,054	1,036	986	1,029	741	739	5,585
工学研究科	1,230	1,307	1,508	1,649	1,942	2,196	9,832
医学研究科	812	764	688	731	795	713	4,503
農学研究科	2,307	2,255	2,352	2,803	2,357	2,198	14,272
エネルギー科学研究科	230	331	573	205	381	165	1,885
アジア・アフリカ地域研究研究科	0	0	5	0	0	0	5
情報学研究科	10	10	0	0	0	0	20
生命科学研究科	1,101	821	1,128	932	1,019	801	5,802
再生医科学研究所	289	169	229	248	226	276	1,437
ウイルス研究所	1,476	1,227	1,582	1,313	1,189	1,445	8,232
iPS細胞研究所	0	16	0	0	0	0	16
総合博物館	0	0	0	0	0	10	10
高等教育研究開発推進機構	111	0	105	0	115	228	559
環境科学センター	0	0	0	0	10	15	25
放射性同位元素総合センター	210	306	227	239	260	231	1,473
健康科学センター	5	0	0	0	0	0	5
物質－細胞統合システム拠点	829	934	975	927	992	898	5,555
低温物質科学研究センター・研究部門	599	701	1,097	1,022	831	610	4,860
同センター・共同利用装置	55	383	288	404	443	308	1,881
合計	19,728	19,321	20,810	19,339	18,560	18,844	116,602

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成24年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2,827	2,958	2,731	2,995	3,175	2,583	17,269
エネルギー理工学研究所	324	808	199	240	472	387	2,430
生存圏研究所	34	60	0	0	50	0	144
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	69	74	87	56	76	67	429
合計	3,254	3,900	3,017	3,291	3,773	3,037	20,272

液体窒素供給量

平成24年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	3,398	3,953	4,374	4,332	3,831	3,904	23,792
エネルギー理工学研究所	1,407	1,521	1,049	1,264	1,248	1,170	7,659
生存圏研究所	361	160	248	293	197	420	1,679
農学研究科	206	366	223	354	258	351	1,758
工学研究科	61	123	288	499	515	358	1,844
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携センター	106	73	38	16	18	32	283
合計	5,539	6,196	6,220	6,758	6,067	6,235	37,015

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成24年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・電子工学	655	707	575	551	552	625	3,665
工学研究科・材料化学	77	74	83	0	122	30	386
工学研究科・物質エネルギー化学	396	374	381	407	611	360	2,529
工学研究科・分子工学	0	0	77	54	0	98	229
工学研究科・高分子化学	50	0	110	0	62	77	299
工学研究科・合成・生物化学	79	167	87	60	296	0	689
工学研究科・化学工学	36	0	0	36	0	0	72
合計	1,293	1,322	1,313	1,108	1,643	1,190	7,869

液体窒素供給量

平成24年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・都市環境工学	58	31	55	69	45	30	288
工学研究科・電気工学	1,201	571	2,305	2,113	2,558	2,429	11,177
工学研究科・電子工学	9,344	8,803	7,042	5,281	13,029	5,180	48,679
工学研究科・材料化学	1,202	1,713	1,574	1,437	1,244	1,842	9,012
工学研究科・物質エネルギー化学	444	1,159	1,300	1,056	782	881	5,622
工学研究科・分子工学	727	552	620	637	346	497	3,379
工学研究科・高分子化学	1,084	1,409	1,265	1,166	1,303	977	7,204
工学研究科・合成・生物化学	1,896	2,085	2,622	2,214	2,346	1,807	12,970
工学研究科・化学工学	102	190	186	259	154	147	1,038
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	66	153	152	222	355	238	1,186
学際融合教育研究推進センター・先端理工学研究ユニット	87	112	35	125	37	43	439
地球環境学堂	143	191	157	156	191	154	992
合計	16,354	16,969	17,313	14,735	22,390	14,225	101,986

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成24年4月1日

氏名	職	連絡先
澤田安樹	教授	T E L 9520 sawada@ltm.kyoto-u.ac.jp
矢持秀起	教授	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋孝仁	教授	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
佐々木 豊	教授	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	T E L 3787 akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	T E L 7755 sbsato@em.biophys.kyoto-u.ac.jp
大塚晃弘	助教	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野義明	助教	T E L 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井 昇	助手	T E L 4068 kasugain@scphys.kyoto-u.ac.jp

「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)"

前川 覚<sup>1,2</sup>, 編集委員会<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院人間・環境学研究科, <sup>2</sup>京都大学低温物質科学研究センター  
S. Maegawa<sup>1,2</sup> and Editorial Committee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,  
<sup>2</sup>Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行, 英文で書いてください.

## 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, 電子ファイルを下記†宛にお送りください. また, 併せて印刷原稿も†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章を御参照のうえMS-Wordを用いて作成してください. InDesignまたはQuarkXPressのファイルでも結構です. 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, アブストラクト (英文), 本文, 参考文献, 著者写真 (35mm (幅) ×40mm (高さ)), 著者略歴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. 句読点は「.,」に統一してください.

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください. カラー印刷が可能ですので, できるだけカラーの図を使用してください. 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.

## 参 考 文 献

[引用番号] 著者名, 雑誌名, 巻数, 最初のページ番号, 年の順でお願いします.

例)

[1] 寺嶋孝仁, 京都大学低温物質科学研究センター誌 **8**, 26 (2005).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

† 京都大学低温物質科学研究センター誌編集委員会, 〒606-8501京都市左京区吉田本町,

Tel:075-753-9521 Fax: 075-753-9521 E-mail:[terashim@scl.kyoto-u.ac.jp](mailto:terashim@scl.kyoto-u.ac.jp)(寺嶋孝仁)

東日本大震災，政府財源の窮乏，少子化等により，政府の予算削減，人員削減の嵐が大学へも押し寄せ，ご承知のように既に2年前からLTMセンターに対しても京大本部から厳しい組織改革が求められています。センター専任教員，協議員，運営委員，学内関係教員が一丸となって，現センターの組織体制が低温物質科学研究にとって極めて良好なものであることを主張し，何とか持ちこたえてきましたが，先般，全部局を対象とした組織改革のための本部の新たな委員会が立ち上がり，第2波が押し寄せて来る状況です。大学予算の削減という状況ではあるものの，大学の本来の役目，国民が期待しているものは高度な研究と次を担う若者への教育です。ところが交渉を通じて感じることは，組織管理・運営の観点からのみの改革であり，研究・教育の向上が全くと言っていいほど考慮されていないことです。「研究と教育が第一なんて，それは理想ですよ。」との言葉が返ってきたときには，啞然としました。これでは予算削減と共に研究・教育も衰退してしまうでしょう。研究・教育のレベルを保持・向上させながら，経費削減の工夫に知恵を出すべきでしょう。

10年前に理学部付属の極低温研究室から独立部局のセンター化が実現して以来，寒剤供給はセンター教職員の努力と学内関係教員の協力により，大きく発展し，日本一安価・安全・便利な寒剤供給が実現してきました。ネットによる申込，回収モニター設備，寒剤配送等，センター化なくしては実現しなかった恩恵は多岐にわたります。同時にこれらによりヘリウム回収率の向上，故障の減少，故障への適切な対応等，大幅な経費削減が実現しています。これらはセンター専任教員が自らの研究と関係分野教員への利便性を両立させ，また業務を適切に分担，協力し合っているおかげです。このセンターの体制が学内関係研究分野の教員から支持・信頼され，支援を得，好循環を生み出しているのだと思います。センター誌が毎回順調に発行され，関係領域の最先端の研究の紹介誌として機能しているのもその1例だと思います。

「角を矯めて牛を殺す」ことが無き様，大学のあるべき姿を忘れない改革であって欲しいものです。

前川 覚

京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第21号 2012年12月 Volume 21, December 2012

編集委員会：寺嶋 孝仁（編集委員長），前川 覚，  
矢持 秀起，石田 憲二，中村 裕之，  
芝内 孝禎，藤原 直樹，前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町  
京都大学 低温物質科学研究センター  
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp(寺嶋孝仁)

印刷：創文堂印刷