第42号 2023年6月

研究ノート

軽水と重水を分離可能な多孔性配位高分子				
	大竹研一,	北川	進 …	3
磁場と圧力が誘起するスピン三重項超伝導状態				
		金城克	ェ樹 …	11

運営状況

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	18
寒剤供給関係業務担当者,ヘリウムガス回収中継所責任者	20
環境安全保健機構低温物質管理部門併任教員	21
環境安全保健機構低温物質専門委員会委員	22
投稿案内·····	23
編集後記・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	24

Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) Number 42, JUNE 2023

Table of Contents

Research Reports

Separation of Water and Heavy water using		
Porous Coordination Polymers/Metal-Organic	e Frameworks	
	Ken-ichi Otake and Su	sumu Kitagawa … 3
Spin-triplet superconductivity induced by m	agnetic field and pressur	re
		Katsuki Kinjo … 11

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus
Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations
20 Concurrent Staffs of the LTM ·····21 Member of the Committee ····22

Call for Manuscript		 	23
Editor's Note	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	 	24

研究ノート

軽水と重水を分離可能な多孔性配位高分子

Separation of Water and Heavy water using Porous Coordination Polymers/Metal-Organic Frameworks

大竹研一,北川 進 京都大学高等研究院物質―細胞統合システム拠点 Ken-ichi Otake and Susumu Kitagawa Institute for Cell-Materials Integrated Systems (iCeMS), Kyoto University Institute for Advanced Study (KUIAS), Kyoto University

Heavy water contains deuterium (D), an isotope of hydrogen (H) essential to modern society. Small amounts of heavy water can also be found in the natural water we are familiar with. However, separating heavy water (HDO, D_2O) from its mixture with light water (H₂O) is challenging. The production of heavy water requires enormous energy and cost. This paper presents research on developing porous materials that separate isotopologue water mixtures.

1. はじめに

水素(H)の同位体である重水素(D)を含んだ水である重水は,現代社会には欠かせない重要 な物質である.重水は,我々が身近に触れている水にも極微量に含まれている.一方で,軽水 (H2O)と重水(HDO, D2O)とを分離するのは非常に困難であり,重水の製造には莫大なエネル ギーやコストがかかっている.本稿では,軽水と重水を分離する性質を示す多孔性材料の開発 研究について紹介する.

2. 水の同位体置換体

同位体は、原子番号が同じでありながら、中性子数の違いにより質量数が異なる原子のことを指す.水素(H;プロチウム)の同位体には、重水素(D;デューテリウム)と三重水素(T;トリチウム)がある.水素は、電子1つと陽子1つから構成されているが、重水素は電子1つと陽子1つに加えて中性子を1つ含んでいる.三重水素は、中性子を2つ含んでいる.天然存在比でみると、水素が99.985%を占めるのに対して、重水素は0.015%だけであり、一方、半減期12.32年の放射性原子でもある三重水素は自然にはほとんど存在しない(天然存在比10⁻¹⁸)[1].地球上では重水素は殆どが"水"の形で存在している.

分子の一部が同位体に置き換わったものを同位体置換体(アイソトポログ)と呼ぶ.水のア イソトポログが重水である.重水は、同位体を含んでいることが原因で、水(以下、重水と区 別して"軽水"と呼ぶ)よりも比重が重い.軽水は、H2Oという組成式の表記からも分かるよう に、その分子は水素原子2個と酸素原子1個からできている.水素が重水素に置き換わった水 分子のアイソトポログには、半重水(HDO)と重水(D2O)がある(図1).自然界の水には軽水 だけでなく半重水と重水が含まれて いる.水分子は,他の水分子と水素 を素早く交換をする性質があり,軽 水と重水間での水素の交換反応は $H_2O + D_2O \leq 2HDO$ のように書ける が,この交換反応における平衡定 数は室温(298 K)において $[HDO]^2/$ $\{[H_2O] \cdot [D_2O]\} = 3.85$ である.こうし た水素の交換反応のために,水中の 重水はほぼ半重水の形で存在してい る.1Lの水には約0.3 mLの半重水

H H H H			D 0
		, up o	D.C.
	H ₂ O	HDO	D_2O
動的半径(Å)	2.641	2.641	2.641
融点 (°C)	0.00	2.04	3.82
沸点 (°C)	· 100.0 ·	100.7	· 101.4 ·
O-H(D) 結合距離 (Å)	1.01	-	0.98
O-H(D) 結合エネルギー (kJ mol ⁻¹ bond ⁻¹)	· 458.9 ·	- ·	· 466.4 ·

図1 水分子のアイソトポログの分子構造と性質

と約 0.00003 mL の重水が含まれることが知られている. なお,酸素にも安定な同位体があり, 大部分を占める ¹⁶O (天然存在比 99.762%)の他に,¹⁷O (天然存在比 0.038%)と ¹⁸O (天然存在比 0.205%)がある.酸素の同位体を含む水のアイソトポログも存在し,広義にはそれらも"重水" である.特に自然界の氷中や海洋中の ¹⁸O/¹⁶O の同位体存在比率は,気候や環境の影響を反映し ていることが知られてため,過去の気候変動に関する研究において ¹⁸O を含んだ"重水"は重宝 されている.これは,¹⁸O を含む水のアイソトポログが水よりも蒸発しにくいので,気候によっ て海洋中の ¹⁸O の比率が変動するためである.但し,狭義には,重水と言うと D₂O のみのこと を指すことが多い.本稿でも以下,酸素の同位体を含んだ水のアイソトポログについては考慮 せず,半重水 (HDO)と重水 (D₂O)として,それらについてのみ述べる.

軽水,半重水,重水はどれも大きさを含めてほぼ同じであるが,物理的性質には極微小な差異がある.これは主に重水素原子による同位体効果であり,O-D 結合解離エネルギーはO-H 結合解離エネルギーと比べて,7.5 kJ mol⁻¹ bond⁻¹ ほど大きい(図 1).これを反映して沸点も, 軽水(100.0 ℃)と半重水(100.7 ℃)と重水(101.4 ℃)と,それぞれ小さな差があることが知られている [2].

実は、重水は現代社会においては欠かせない重要な化学物質であり、原子炉、医療、宇宙開発、科学研究の現場において利用されている。特に原子力利用は重水の最大の用途である。中 性子が重水中の重水素に吸収されずに衝突して速度を落とすことが出来るため、減速材として 大量に使用され、原子炉や、減速中性子を用いる放射線治療において大量に使用されている [3,4]. ニュートリノ検出器における利用といった研究の場でも重要であり、重水を用いた検出器を有 するニュートリノ天文台(カナダ)はニュートリノ振動発見に貢献した(2015年のノーベル物理 学賞).また、化学の研究で用いられる核磁気共鳴(NMR)測定では、試料の軽水素由来のシグ ナルを妨害しないために、重水もしくは重水を原料に合成される重溶媒が多用されている。し かしながら、重水は非常に高価である。次項で説明するように、重水の生産には非常に大がか りな設備が必要であり、莫大な消費エネルギーや電力消費を伴なっており、生産コストが大き いことが長年の課題となっている.

3. 重水生産の歴史

1931 年にアメリカの Harold C. Urey が分光学的手法から水素の同位体の重水素の存在を証明し、その酸化物である重水の存在が明らかとなった [5]. その後、Urey の博士課程学生時代の指

導教官でもあった Gilbert N. Lewis が, 重水が軽水よりも僅かに電気分解されにくいことを見出 して、大量の水の電気分解を繰り返すことで重水の作成に初めて成功した [6]. 重水が原子力の 利用に重要であることが知られていたため、Lewisの報告から間もなく重水の大規模な生産法の 開発が当時の先進国間で盛んに行われた. 商業的な重水生産は、1934年に始まっている. ノル ウェーの企業ノルスク・ハイドロが電解法を用いた工場を建設し、年間約2トンの重水を製造を した [7]. 電解法は,軽水と重水の電気分解のされやすさの差を利用した生産方法であるが,莫 大な電力の供給が必要であり、生産規模を拡大することが難しかった. 1940年中頃には、アメ リカで蒸留法による年間10トンを超える重水生産がされるようになった[7].蒸留法は,軽水と 重水の沸点の微小な差を利用して、重水を生産する方法である.蒸留法では、蒸留工程を何度 も繰り返す必要があり、非常に大掛かりな設備が必要で、大量の燃料が必要であった、年間百 トンを超す重水生産は、1943年に Karl-Hermann Geib と Jerome S. Spevack がそれぞれ二重温度 交換硫化法 (GS 法として知られる)を開発して可能となった [7.8]. GS 法は, H₂O + HDS ≠ HDO +H₂Sという水と硫化水素間における重水素交換反応の平衡定数(K)が温度により異なることを 利用した分離手法である. この重水素交換反応は K の値が、30 ℃で 2.33, 130 ℃で 1.82 という ように、低温では重水素が硫化水素から水に移りやすく、高温では重水素が水から硫化水素に 移りやすくなる.このサイクルを低温塔と高温塔を接続したプラントをいくつも経由すること で、水に含まれる重水素の割合を高めることが出来る.実際の重水製造プラントでは、上記の 蒸留法や電解法と GS 法を組み合わせて使用されていることも多い [8]. しかし,これらの分離 方法は、いずれも分離係数が低く、重水生産のための工程数は非常に多くなり(図2)、その結果、 大型の設備や大量の燃料・電力消費が必要となる. 資源が豊富でない日本では独自の重水の生 産がされておらず、完全に輸入に頼っている現状であり、安全保障上の課題ともなっている.

一般にエネルギー消費が小さな分離精製の手法として、物理吸着を用いた"吸着分離法"が知られている。物理吸着というのは、ゲスト分子と吸着剤の細孔表面との間に働く分子間力(ファンデルワールス力)により吸着する現象であり、加熱・減圧等の操作によって容易に脱着が出来るという特徴がある。この対比として、イオン結合や共有結合等の強い相互作用により生じる吸着現象は化学吸着と呼ばれる。物理吸着による吸着分離法は、多孔性材料の細孔とゲスト分子の親和性の違いを利用して、混合物から狙ったゲスト分子を吸着して分離する精製手法である。もしも軽水と重水を区別して吸着挙動に差が生じるような多孔性材料を開発することができれ



図2 重水の製造方法(従来法).分離係数とは,分離後の2成分の比を分離前のもので割った数値であり,分離が全く起きていない場合に分離係数は1となる.

ば,低いエネルギーコストで軽水と重水の分離が達成が可能となる.しかし,非常に性質が似通っ た軽水と重水を分離する多孔性材料は知られておらず,それを目指した研究開発自体も報告が 無かった.著者らを含む研究グループは,誰も成しえなかった軽水と重水の分離が可能な多孔 性材料の開発に挑んだ.

4. 多孔性配位高分子

多孔性材料とは、ナノレベルの 大きさの穴を数多く有する材料で あり、活性炭やシリカゲル、軽 石、ゼオライトなどの例が挙げら れる. こうした多孔性材料自体 は古くから知られた材料であり、 身近なところで多く活用されてい る. そのナノサイズの細孔で外部 物質を捕捉することが可能である ため、浄水処理や、脱臭剤、乾燥 剤、ガス分離材料、触媒の担体な



図3 PCP/MOF の合成の模式図. PCP/MOF は金属イオンと 配位子が連結したネットワーク構造を持ち,その構成要素 の組み合わせから多様な構造を構築可能である.

ど、様々な場面で幅広く利用されている.しかしながら、こうした従来の多孔性材料の合成に は、多くの場合で高温や高圧などが必要であり、細孔構造を分子レベルでデザインしたり制御 することが困難であった.一方で、1990年の後半より、細孔構造や化学的な性質をデザインし て合成することが可能な、多孔性配位高分子と呼ばれる新しい多孔性材料が知られるようになっ た (図 3) [9,10]. 多孔性配位高分子は, "Porous Coordination Polymer"の頭文字から PCP, もしく は、"Metal-Organic Framework"の頭文字から MOF と呼称される. PCP/MOF は有機分子と金属イ オンを構成要素とした繰り返し構造を持つ結晶性の化合物であり、無数のナノメートルサイズ の穴が規則正しく整然と並んだ構造を持っている.本稿の著者は、この PCP/MOF が気体を可逆 的に吸脱着を行う有用な材料であることを世界に先駆けて見出し[11], 今や PCP/MOF はガスの 分離・貯蔵を含む様々な応用において世界中から注目される材料として知られるようになった [10,12]. 1990年後半までに合成・報告された配位結合ネットワークはゲストを抜くと構造が壊 れる不安定なものであった(第1世代型)のに対して,吸着材としての応用が可能な剛直で強固 な骨格を有する PCP/MOF (第2世代型)は、従来の活性炭やゼオライトなどの多孔性材料に対比 して考えることができる. PCP/MOFは、構成要素(金属イオン種や有機配位子など)や合成条件 の調整で、細孔の構造やサイズを分子レベルで設計して、ある程度自在に制御できるという強 みがある. すなわち, ゲスト分子と細孔壁との間に働く分子間相互作用の制御が可能であるた め、特定の分子に特化した吸着・分離特性を付与させることも可能である.しかし、形状やサ イズ,物理的性質が酷似した化学種同士の認識,分離には細孔構造が固い材料では限界があった. 著者は、この PCP/MOF はゼオライトとは区別しうる、柔らかい結晶としての新規な性質を持つ ことを早くから見出していた [13]. こうした性質を持つ PCP/MOF をソフトな多孔性結晶 (Soft Porous Crystal) と名付け [14], 第三世代型 PCP/MOF として開発を進めた. 第三世代型 PCP/MOF はゲストの吸脱着に選択的に応答して構造を変化させる性質がある.これにより,一酸化炭素 と窒素のように極めて分離の困難な混合気体からも高い選択性を持って分離が可能であること

を実証した[15]. この成果を基盤として, さらに認識, 分離が困難な混合系への挑戦に乗り出 すことになった.

5. 分子ゲート機構の発見

著者(北川)の研究チームは,第三世代型 PCP/MOF の概念を発展させて,局所的な柔軟性に着 目した.PCP/MOF 細孔内に「ゲート(扉)」となる分子を意図的に組み込むことで,細孔内を通 過するガス分子の速度や種類をコントロールできることを発見し,2019年に発表すると大きな 注目を集めた[16].細孔内に組み込まれた分子ゲートは,その分子運動の緩急に対応し,温度 によって開閉が制御される.低温では分子運動が鈍くなるのでゲートが閉じるが,温度が高く なるにつれ分子運動が盛んになりゲートが開くことになる.一方で,一般に温度が高くなるに つれて,吸着は起こりにくくなる.このため,分子ゲートを組み込んだ PCP/MOF では吸着量が 温度に対して山を描くようにして変化する.この際,この分子ゲートを通過しやすい温度帯が ガス種によって有意な差が生じることが分かった.これによって,細孔内を通過するガス分子 の流量(拡散速度)の調整や,ガスの種類の選別を可能となった.この新しい分離メカニズムを 利用すると,性質が非常に似通ったガス分子でさえも分離が出来る.実際に,分子サイズと沸 点が似ていて分離が難しい組み合わせとして知られる,酸素とアルゴン,エチレンとエタンと いったガスの組み合わせからも高効率な分離が達成されることが実証された.このゲートの仕 組みをさらに発展させることで(図4),分離が最も困難とされる軽水と重水の分離を目指して, 4年に渡る研究開発に取り組んだ.

図4 PCP/MOF の合成の模式図. PCP/MOF は金属イオンと配位子が連結したネットワーク構造 を持ち、その構成要素の組み合わせから多様な構造を構築可能である.

6. 軽水と重水を分離可能な PCP/MOF の開発

室温において分子運動を示す多数の分子ゲート候補を設計して PCP/MOF に組み込み,スク リーニングを行なったところ,研究チームはついに軽水と重水の分離が可能な PCP/MOF を見出 した [17]. この PCP/MOF ではイソフタル酸 (ipa) と 2,2- イミノジベンジル (IDB) から作成した トンボの様な形をした配位子 (トンボ型配位子, IDB-ipa と示す)をゲート分子の構成要素として 用いている. IDB-ipa を銅イオンと反応させることによって,目的の PCP/MOF が緑色の微結晶 として得られた (図 5 (a) 真ん中) 得られた単結晶を用いた X 線回折測定の結果から,この試料 の構造が詳細に決定できた.この PCP/MOF は,1 nm くらいの大きさの穴同士が水分子の大き さよりも少し小さいチャネルによって連結したような細孔構造を持っている(図 5 (a) 右).この チャネルの部分には、トンボ型配位子が分子ゲートとして位置している.この分子ゲートは室

図5(a)トンボ型分子 IDB-ipa の分子構造(左)と得られた PCP の結晶の写真(真ん中),及びその結晶構造(右),(b)開発した PCP や他の多孔性材料における軽水(黒丸)と重水(赤丸)の吸着量の時間変化.開発した PCP では,軽水分子と重水分子で材料に取り込まれるまでの時間に大きな差が生じた.一方で,ゼオライト,ZIF-7 (PCP/MOF の代表例)においては,差が見られない.

温で、トンボが羽根を動かすようにペコペコ振動(flip-flop 運動)していて、その振動に連動して チャネルの開口サイズが大きくなったり小さくなったりする性質がある.この開閉する分子ゲー トにおいて、通過する分子と骨格との相互作用の強さの微妙な差が生じて、ゲートの通過速度 に異なる分子間で変化を生じることが出来る.そのため、この PCP/MOF 中では、軽水と重水が 拡散する際の速度に差が生じ(図5(b)),水分子の方が重水分子よりも2倍以上早く拡散できる ことが実験的に分かった.同様の細孔径を有しているゼオライトや,ZIF-7 (PCP/MOFの代表例) に対しても同じ実験を行ったところ、軽水と重水の吸着速度間に差が生じなかった。この結果 も分子ゲートによる軽水と重水の分離機構を支持している.実際に、軽水と重水の混合物(H2O) : HDO: D₂O = 49.3: 41.4: 9.3) 中にこの試料を7日間浸漬した後に, PCP/MOF に吸着された混 合物の組成を分析すると吸着材中で軽水が濃縮されていることが分かった(H2O:HDO:D2O= 63.9:32.2:3.9). さらに、この多孔性材料に軽水と重水の両方を含む蒸気にさらすと、軽水分 子が優先的に細孔中に入っていき、このときの分離係数を見積もると最大 212 にまで到達した. 軽水と重水を区別する吸着材の開発は、史上初であり、また従来法における分離係数に比べて 100 倍近く大きな値となった.この成果により、非常に分離が困難で、従来法では精製のために 莫大なエネルギーやコストがかかっていた分子を、エネルギー消費を抑えて効率よく分離する ための技術開発の実現に大きく近づいた.

7. まとめ

本稿では、軽水と重水を分離することに初めて成功した多孔性材料の開発研究について紹介し

た.開発した PCP/MOF は,結晶中で細孔の間を分子ゲートが繋いでおり,この分子ゲートが室 温で分子運動(flip-flop 運動)によって開口サイズが変動しており,軽水と重水の細孔中での拡散 速度に差を生じさせている.実験的な吸着測定や蒸気分離測定から,軽水と重水を分離できる ことを初めて実証することができた.また量子化学的な計算からも軽水と重水が分子ゲートを 通過する速度に差が生じていることを支持している.しかし,分子ゲートを用いた分離の機構 については未だに未解明なところもあり,分子ゲートにおける軽水分子と重水分子で生じる速 度差の詳細な起源は明らかに出来ていない.水分子は量子トンネル効果(微小な物体がある確率 で障壁を通り抜けるという量子力学の現象)が生じるには重すぎる.また,D2OはH2Oよりも 拡散しやすいと考えられるため,量子ふるい分け効果といった点からも説明がつかない[18]. 分離性能のさらなる向上を目指すためには,より詳細な解析や検討を必要としており,現在より 詳細な機構解明に取り組んでいる.

本研究は、従来不可能だと考えられていた多孔性材料による軽水と重水の分離を実現したも ので、重水生産のための新たな方法を開拓できることが期待される.また分子ゲートを利用し た分離機構は、細孔サイズや分子ゲートの調整によって、他の低分子化合物の分離にも応用で きる可能性を大いに秘めており、エネルギー効率の良い分離技術の開発の実現のためにさらなる 研究を進めている.

謝辞

本研究は、京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点の堀毛悟史准教授(現・京都大 学大学院理学研究科,教授),華南理工大学(中国)の博士課程学生のSu Yan 氏とGu Chen 教 授,及び国立ナノ科学技術センター(中国)のJiajia Zhen 助教らとの共同研究の成果である.ま た本研究は、JSPS 科学研究費補助金(JP18H05262, JP22H05005)の助成を受けて行った.また本 研究における X線回折測定は、SPring-8のBL02B1/02B2において、高輝度光科学研究センター (JASRI)のご協力のもと行われた(課題番号 2020A0649, 2020A1469, 2020A0617, 2021A1104).

参考文献

- [1] I. Friedman, Geochm. Cosmochim. Acta, 4, 89 (1953).
- [2] F. Steckel, S. Szapiro, Trans. Faraday Soc., 59, 331 (1963).
- [3] M. P. Malkov, Sov. At. Energy, 7, 613 (1961).
- [4] S. Kawabata, S. Miyatake, N. Nonoguchi, et al., Appl. Radiat. Isot. 67, S15 (2009).
- [5] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, Phys. Rev. 39, 164 (1932).
- [6] G. N. Lewis, R. T. Macdonald, J. Chem. Phys. 1, 341 (1933).
- [7] C. Waltham, Phys. Can. 49, 81 (1993).
- [8] H. K. Rae, Sep. Hydro. Isotopes, 68, 1 (1978).
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed., 43, 2334 (2004).
- [10] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, Chem. Soc. Rev. 38, 1284 (2009).
- [11] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed., 35, 1725 (1997).
- [12] M. Yao, K. Otake, Z. Xue, S. Kitagawa, Faraday Discuss., 231, 397 (2021).
- [13] S. Kitagawa and M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 1739 (1998).
- [14] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Nature Chem. 1, 695 (2009).
- [15] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, Science, 339, 193 (2013).

- [16] C. Gu, N. Hosono, J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka, S. Sakaki, S. Kitagawa, Science, 363, 387 (2019).
- [17] Y. Su, K. Otake, J. Zhang, S. Horike, S. Kitagawa, C. Gu, Nature, 611, 289 (2022).

[18] T. Heine, R. Q. Snurr, Nature, 611, 243 (2022).

著者略歴

大竹研一(Ken-ichi Otake) 京都大学理学部卒業 2011年3月 2012 年 1-2 日 カルガリー大学(カナダ) 化学専攻 訪問研究員 員

2012 平1 5 万	カルカリ 八十(カノク) 化十号仪 の同切九頁
2016年9月	京都大学理学研究科 博士課程 修了
2016年10月	ノースウェスタン大学(アメリカ)化学専攻 博士研究
2018年8月	京都大学 高等研究院 物質―細胞統合システム拠点
	特定助教
北川 進(Susu	umu Kitagawa)

- 京都大学工学部卒業 1974年3月
- 1979年3月 京都大学工学研究科 博士課程 修了
- 1979年4月 近畿大学 助教授
- 近畿大学 講師 1983年4月
- 1986-1987 年 テキサスA&M大学(アメリカ)化学専攻 訪問研究員
- 1988年4月 近畿大学 准教授
- 1992年4月 東京都立大学 教授
- 京都大学 工学研究科 合成生物化学専攻 教授 1998年4月
- 2007年4月 京都大学 高等研究院 物質―細胞統合システム拠点 副拠点長
- 2013年4月 京都大学 高等研究院 物質―細胞統合システム拠点 拠点長
- 京都大学 高等研究院 特別教授 2017年4月

磁場と圧力が誘起するスピン三重項超伝導状態

Spin-triplet superconductivity induced by magnetic field and pressure

金城克樹 京都大学大学院理学研究科 Katsuki Kinjo Department of Physics, Kyoto University

In spin-triplet superconducting (SC) states, the wavefunction of the Cooper pair has nontrivial spin degrees of freedom. Under such a situation, SC multiple phases, which consist of SC states with different characters, can be realized with tuning parameters. In this article, we show the results of nuclear magnetic resonance (NMR) measurements that investigated what kind of superconductivity is realized in the SC multiple phases in UTe₂. UTe₂ is a recently discovered spin-triplet superconductor. It was reported that the transition temperature becomes minimum at about 15 T for the field along the *b* axis and that field-enhanced superconductivity occurs. In addition, it was also reported that pressure changes the SC character in UTe₂. We have performed NMR measurements in the multiple SC phases induced by field and pressure. We unveiled that the high-field (pressure-induced) SC state of UTe₂ is a spin-triplet SC state with a different spin state from that at zero fields (ambient pressure). We pointed out that the SC characters of the high-field and high-pressure SC phases are similar. Furthermore, at lower-temperature SC phase under pressure, we found that superconductivity is intrinsically inhomogeneous. Although the origin is still unclear, we consider that this inhomogeneity is induced by the competition and/or interference of two distinct order parameters. These findings suggest that UTe₂ is a valuable platform for studying the physics of spin-triplet multiple SC phases.

超伝導のスピン状態

超伝導は電気抵抗ゼロと完全反磁性 (マイスナー効果) を示す巨視的な量子現象です. 超伝導 は電子 2 つのペアであるクーパー対が凝縮することで実現します. クーパー対は, 軌道とスピ ンの自由度を持ちます. クーパー対のスピンは, もともとの電子がスピン 1/2 でしたので, *S* = 0 のスピン一重項状態と, *S* = 1 のスピン三重項状態の 2 つに分けられます(図 1). スピン自由 度が 2*S* + 1 で書けることを思い出すと, スピン一重項超伝導状態は名の通り, スピン自由度を 持たず, スピン三重項超伝導状態では三重のスピン自由度を持つことが分かります. 超伝導波

動関数のスピン自由度は,超伝導状 態の磁場効果が特異的になるなど, スピン一重項では見られなかった 様々な現象が理論的に予測されてお り,基礎研究として非常に魅力的な 研究対象です.しかし,このスピン 三重項対はヘリウム3の超流動状態

図1 スピン一重項状態とスピン三重項状態のイメージ図.

では実現していることが知られているものの,固体における超伝導では実現例がほとんどなかった.これまでにスピン三重項超伝導の実現が期待されている物質は手で数えられる程度であり, 例えば、トポロジカル超伝導候補物質 Cu_xBi₂Se₃ [1] や U 系の超伝導体 UPt₃ [2] などが挙げられ ますが、次に述べる強磁性超伝導体はまさにスピン三重項が実現していると考えられています.

強磁性超伝導体

強磁性超伝導体とは、名の通り強磁性状態と超伝導状態が共存する、不思議な超伝導物質の ことです.強磁性状態ではスピンがそろっており、その状態のまま超伝導になるので、スピン の方向がそろった超伝導状態が実現している、つまり、強磁性超伝導体ではスピン三重項が実 現していると強く期待できます.さらに、超伝導は磁場によって破壊されますが、強磁性超伝 導体では磁場に対する超伝導転移温度の振る舞いも特異的です.図2(a)に示す通り、スピン一 重項超伝導体U₆Coでは、磁場をかけると超伝導転移温度は単調に減少します[3]が、強磁性超 伝導体UCoGe [4] では磁場によって超伝導は増強され(図2(b))、URhGe [5] においては磁場中 に超伝導が誘起される(図2(c))など、スピン一重項超伝導では説明できないような興味深い現 象が発見されています.

このように、非常に興味深い物性を示す強磁性超伝導体ですが、スピン三重項超伝導を研究 する上で困難な点がありました.1点目は超伝導転移温度が低い点です.発見されている中で 最高の転移温度を持つUCoGeでさえ、超伝導転移温度は0.6 K程度であり、様々な測定をする うえで非常に厳しい転移温度です.もう1点は強磁性と共存する点です.強磁性との共存はス ピン三重項超伝導を確約するという点では非常にありがたい特徴ですが、強磁性の存在のため、 物性のうちどの現象が強磁性由来なのか、超伝導由来なのか、はたまた2つが共存するために 発現する特異な現象なのかという分類が非常に煩雑になってしまいます.そのため、転移温度 の高い、"Pure"なスピン三重項超伝導体が望まれていました.

図2 (a) スピン一重項超伝導体 U₆Co の転移温度の磁場依存性. 強磁性超伝導体 UCoGe(b) URhGe(c) の 転移温度の磁場依存性. データはそれぞれ共著者の方々からいただきました.

UTe₂: 強磁性ではない強磁性超伝導体

そうした背景の中, UTe₂の超伝導が 2018 年の末に報告されました [6]. UTe₂の超伝導転移温 度は当初 1.6 K でしたが,最近では結晶育成方法の改善によって 2.1 K まで上昇しています [7]. UTe₂ は磁化率の異方性や,超伝導転移温度の磁場依存性(図 3(a))など,強磁性超伝導体と非常 に似た性質を持ちます.しかしながら,UTe₂ は常圧では磁性を示しません.これらの事実は, UTe₂においてスピン三重項超伝導が実現しており,強磁性超伝導体群の中で最も高い超伝導転 移温度を持ち,かつ常圧では 磁性を示さないという,まさ に理想的な物質が見つかっ たということになります.

UTe2の魅力はこれだけに とどまりません.スピン三 重項超伝導状態ではスピン の自由度があるということ を上で述べましたが,そう した自由度がある系では理

図 3 UTe2 で観測された超伝導多重相図. それぞれ 磁場 (a), 圧 カ下の相図 (b). データは共著者の方々より頂きました [8,9].

論的に超伝導多重相の実現が予言されます.超伝導多重相は、名の通り、異なる超伝導状態が 隣接する特異な状態であり、わずかなチューニングパラメータの違いによって超伝導のキャラ クターが切り替わることが期待されます.現在までにこのような現象を示すモデル物質は無かっ たため、実験的な進展があまりありませんでしたが、UTe2 はその性質も併せ持つことが近年の 研究によって明らかになってきました[図 3(b)][8,9].以下では、UTe2 における磁場と圧力の効 果に分けて、核磁気共鳴法からみた超伝導状態について議論していきます.

核磁気共鳴法:NMR ナイトシフト

ここで,我々の測定手法である核磁気共鳴法(NMR),及び測定量であるNMR ナイトシフト について説明します.NMR では,核スピンの共鳴現象を用い原子核位置の微小な磁場を検出し ます.NMR を測定する際,対象物質に外部磁場を加えます.その際,核スピンはその磁場に対 して Zeeman 効果によってエネルギーが分裂し,そのエネルギーに対応する周波数の電磁波の共 鳴吸収を見るのが NMR です.孤立した原子核だと,その周波数は外部磁場に比例するのですが, 固体中など,電子がある状態だと電子のスピンによって原子核位置に微小な磁場が作られます. この磁場による周波数のずれをナイトシフトと呼びます.超伝導状態では,ナイトシフトによっ て超伝導状態における局所スピン磁化率を観測できるため,現状スピン三重項を研究する上で 非常に重要な測定量となっています.ここで,スピン三重項超伝導のスピンと磁場が平行な場合, ナイトシフトは減少せず,平行でない場合,ナイトシフトが減少することに注意してください. このように,NMR ナイトシフトの測定から超伝導対のスピンの方向を知ることが出来ます.

UTe2の超伝導に対するb軸磁場の効果

b 軸磁場によって UTe₂ の超伝導性がどのように変化していくのかを明らかにするため, b 軸磁 場下の NMR 測定を行いました [10]. 図 3(a) に示す通り, UTe₂ では b 軸の H_{c2} が非常に特異的な 振る舞いを示します.このような強い超伝導の増強は,低磁場と高磁場で超伝導のキャラクター が異なることに由来すると考えられてきました.それをあらわにするために,従来よりも高磁場 での NMR 測定を行いました.15 T 以上の高磁場は研究室レベルでは到達するのが難しいため, 測定は東北大学金属材料研究所にある 25T 無冷媒超伝導磁石と³He 冷凍機を用いて行いました.

磁場方向は2軸回転装置を用いて合わせました.上で述べたように、ナイトシフトは磁化率に 比例します.非磁性の物質では、磁化率は結晶軸方向に対して極小・極大を取りますが、UTe₂ においても例にもれず, b軸では極小を取ります.そこで, NMR スペクトルの角度変化を測定し、 その共鳴周波数が極小となる 磁場方向をb軸としました.

図4に我々が測定した様々 な磁場と2.5 K以下でのNMR スペクトル,またナイトシフト の温度依存性を示します.図 4(a)は低磁場での測定であり, 明確に超伝導転移によってス ペクトルの位置,つまりナイト シフトが減少していることが 分かります.一方,図4(b)で は2ピーク構造が見えるもの の,メインピークのナイトシフ

図4 高磁場の NMR 測定の結果. (a) 比較のための低磁場の測 定結果. (b) 24 T でのスペクトル. それぞれピーク位置をナイ トシフトとして解析しています. (c) それぞれの磁場でのナイ トシフトの温度依存性. 挿入図は超伝導転移による変化を取り 出したもの. 図は Ref. [10] より引用.

トに明確な異常は見られません. 図 4(c) はそれぞれの得られたスペクトルからピーク位置のナイトシフトをプロットしたものです. これにより,低磁場領域では明確なナイトシフトの減少が見られる一方で,高磁場領域ではこのような減少が見られていないことが分かります. これらの結果は, b 軸の強磁場によって超伝導のスピンが b 方向に揃った状態になったことを示しています.

超伝導に対する圧力効果

続いて, 圧力効果について見ていきます [11].常圧では 1.6 K の超伝導転移温度は, 圧力印加によって 3 K まで上昇します.ま た,比熱や上部臨界磁場の振る舞いから, 1.6 K の超伝導と, 圧力下の 3 K の超伝導は異 なるキャラクターを持つことが指摘されて います [8].今回は,圧力下で超伝導転移温 度が最大となる, 1.2 GPa (1.2 万気圧)での 測定に着目します.高磁場相との関連も研 究対象であるため, b 軸磁場を用いた NMR 測定を行いました. 1.2 GPa での NMR スペ クトルの温度依存性を図 5(a) に示します. 常圧でも僅かに見られましたが,転移温度

図 5 (a) UTe2 の圧力下の NMR スペクトル. (b) 上から,スペクトルの半値全幅,ナイトシフト, 交流磁化率の温度依存性. 図は Ref. [11] より引用.

直上で非常に強い温度依存性を示します. このままでは,ナイトシフトの温度依存性が分かり にくいため,図 5(b) 中央に NMR ナイトシフトの温度依存性を示しています. 常伝導状態の温度 依存性を考えると,超伝導転移によりナイトシフトは減少していないことが分かります. 一方で, スペクトルの半値全幅 (FWHM) は明瞭に3 K から増大を示しており,確かに超伝導転移してい ることが分かります. これらの結果は,圧力下において,常圧のものとは性質の異なるスピン三 重項超伝導の発現を強く示唆しています.

さらに温度を下げると、0.5 K以下でナイトシフトと線幅に異常が見られました.0.5 K は比熱で見られた超伝導 - 超伝導転移の温度と一致しており、この結果は超伝導 - 超伝導転移を微視

的測定からも観測したことを示唆します.特に,超伝導相内でのナイトシフトの減少は異なる 性質をもつ超伝導状態の実現を示唆しており, *b*軸でナイトシフトが減少する振る舞いは,常圧 のものと一致します.これらの結果は,超伝導 - 超伝導転移を世界で初めて NMR 測定から明ら かにした結果となっています.

次に、共鳴線の半値幅 (FWHM)の振る舞いにつ いて議論します.3Kでの FWHMの上昇は通常の超伝 導転移で見られる現象です. 一方で、0.5K以下の線幅の 広がりは通常の超伝導では 説明できません.この線幅 の起源に迫るために、磁場 を変えて測定した結果が図6 です.図6(a)下から明らか なように、ナイトシフトに は磁場の影響がほとんどあ りません.一方で、磁化率 の分布に相当する線幅を磁

図 6 (a) 0.8 T, 1.0 T, 2.5 T での FWHM/ $\mu_0 H$ とナイトシフトの変化 分の温度依存性.ナイトシフトには大きな影響はないが, FWHM/ $\mu_0 H$ は非常に大きく磁場依存があることが分かる.(b) SC2 に由来 する FWHM/ $\mu_0 H$ の増大を取り出したもの.磁場によって増大は 抑制される.(c) SC3 による FWHM/ $\mu_0 H$ の増大の磁場依存性.こ ちらはほとんど磁場に依存しない.図は Ref.[11]より引用.

場で割ったもの FWHM/µ₀H は SC2 では磁場に依存することが分かりました. 図 6(b) では SC2 に由来する磁化率の分布, 図 6 (c) では SC3 に由来する磁化率の分布を取り出しています. 図 6(b) では明確に磁場によって増大が抑制されていることが分かります. これは, 通常の超伝導 に見られる超伝導反磁性効果による線幅の広がりとコンシステントな結果です. 一方, 図 6(c) では磁化率の分布は磁場に依存しないことが分かりました. この結果は SC3 ではスピン磁化率 は減少するものの,磁化率に分布を持った異常なスピン状態を持つ超伝導状態が実現している と考えられます.

超伝導状態の線幅の 上昇の由来を考えるた めに,より詳しくNMR スペクトルを見ていき ます.超伝導状態におけ る線幅の広がりとして, 試料内の不均一性や磁 束の影響が考えられま す.しかし,温度磁場 相図から期待される軌 道対破壊磁場は70T程

図 7 (a) 0 GPa での SC1 と Normal のスペクトルの比較. (b) 1.2 GPa で の SC3 と SC2 のスペクトルの比較. SC1 とは異なり, SC3 では大き く広がっており,一部 SC2 よりも高シフト側へ広がっている.

度と非常に大きく、今回の測定の場合磁束の占める割合は1%程度となり、磁束の線幅への影響は小さいと考えられます.また、磁束の影響だと磁場依存性が見えることも期待されますが、 実験的にはSC3の広がりは磁場に依存しません(図6(c)).よって、磁束の影響とは考えにくい です.図7にSC1とSC3におけるスペクトルの比較を示します.SC1相ではスペクトルがすべて低シフト側へと移動しています.一方,SC3相では有意に高シフト側の信号が残っていることが分かります.試料の不均一性によって線幅が広がる場合,線幅の原因はSC3相内に残留するSC2相の信号と考えられるため、スペクトルは低シフト側のみに広がることが期待できます.しかし、実際はSC2相での信号よりも高シフト側にシグナルが観測されたため、SC3相の異常な広がりはSC2相の信号によるものではなく、SC3相の本質的な性質と考えられます.このことより、SC3相では磁気的に不均一な超伝導相が実現していることが分かります.SC3相で新たな相転移を伴う超伝導の変化を示唆する比熱の結果を考慮すると、SC3相では2つの異なる超伝導秩序変数の共存状態が実現し、この共存によって上記の異常な空間不均一性が引き起こされたのではないかと考えています.事実,理論研究から異なる超伝導状態の共存によるスピン密度波(SDW)状態の出現は指摘されていますが[12]、この同定にはさらなる研究が必要です.

最後に、磁場と圧力の類似点を考察します. 高磁場超伝導, 圧力下超伝導共に b 軸のナイト シフトが減少しないという振る舞いが明らかになりました. さらに圧力下の b 軸磁場下の超伝 導相図が図 8 のようになっていることが報告されています. 0.2 GPa では、くの字型の上部臨界 磁場が観測されていますが、これは 0.7 GPa 程度では消え、圧力下超伝導が現れます. このよう に、相図の圧力・磁場依存性を見ると、磁場誘起超伝導と圧力誘起超伝導がスムーズにつながっ ているとみることが出来ます. 実際、これら 2 つの超伝導状態は b 軸のナイトシフトが減らな いという共通点がありました. また超伝導直上の b 軸方向の磁化率には、磁場・圧力印加に伴 い増大する傾向にあることも知られています. 我々は、b 軸方向のスピン磁化率の増大が UTe₂ の超伝導を研究する上で1 つの重要なキーパラメータだと考えています.

図8様々な圧力でのUTe2のb軸磁場下の相図.

まとめ

スピン三重項超伝導の研究は長らく行われてきていますが,近年のUTe2の発見によってその 理解は著しく進みつつあります.その中でも今回は,複数の超伝導が近いチューニングパラメー タで発現する,超伝導多重相というテーマに絞って研究を行ってきました.UTe2においては高 磁場,高圧で超伝導特性が変化することが期待されていましたが,今回は実験的にそれを明ら かにしました.さらに,SC3相において異常なNMRスペクトルの線幅の上昇を確認しました. このことから,異なる超伝導相の混成という全く新たな超伝導状態の実現を提案しました.こ れらの結果は,スピン三重項超伝導,超伝導多重相の理解につながるだけでなく,新奇な超伝 導の発現として、より注目されていくこととなると期待しています.

謝辞

本研究に用いた単結晶試料は東北大学金属材料研究所の仲村愛助教,清水悠晴助教,本間佳 哉助教, Dexin Li 助教,および青木大教授,また,九州大学アイソトープセンターの本多史憲 教授から提供を受けました.また,NMR 測定を行うにあたって,日本原子力研究機構先端基礎 研究センターの酒井宏典氏,神戸振作氏,徳永陽氏,京都大学理学研究科の修士学生松村拓輝氏, 藤林裕己氏,北川俊作助教,石田憲二教授に協力していただきました.高磁場の測定では,東 北大学金属材料研究所の木俣基准教授,佐々木孝彦教授,福島県立医科大学の開康一教授にお 世話になりました.共同研究者の方々に感謝申し上げます.

当研究室の米澤進吾准教授,前野悦輝豊田理研-京都大学連携拠点教授とは日ごろの議論から有益なコメントをいただいております.京都大学理学研究科の笠原裕一准教授,松田祐司教授, 柳瀬陽一教授には非常に有意義な議論を交わさせていただきました.感謝申し上げます.

本研究は、JSPS 科研費 JP19K03726、JP19K14657、JP19H04696、JP19H00646、JP20H00130、 JP20KK0061、and JP21K18600の助成を受けたものです. 東北大学での共同研究では、No. 202012-HMKPB-0012、No. 202112-IRKAC-0023、and No. 202112-HMKPB-0008の助成をいただき ました. 著者は JST SPRING (JPMJSP2110)、および湯川記念財団望月基金の助成を受けました. 最後に、すべての実験で不可欠な寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々にこ の場を借りて厚く御礼申し上げます.

参考文献

- [1] K. Matano, et al., Nat. Phys. 12, 852 (2016).
- [2] R. Joynt and L. Taillefer, Rev. Mod. Phys. 74, 235 (2002).
- [3] D. Aoki et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 073713 (2016).
- [4] N. T. Huy et al., Phys. Rev. Lett. 99, 067006 (2007).
- [5] D. Aoki et al., Nature 413, 613-616 (2001).
- [6] S. Ran et al., Science 365, 684-687 (2019).
- [7] H. Sakai et al., Phys. Rev. Materials, 6, 073401 (2022).
- [8] D. Aoki et al., J. Phys.: Condens. Matter 34, 243002 (2022).
- [9] K. Kinjo et al., Phys. Rev. B 105, L140502 (2022).
- [10] K. Kinjo et al., Phys. Rev. B 107, L060502 (2023).
- [11] K. Kinjo et al., in preparation.
- [12] G. E. Volvik and L. P. Gor'kov, JETP Lett., 39 677 (1984).

著者略歴

金城克樹 (Katsuki Kinjo)

2018 年 京都大学理学部卒

2020年 京都大学大学院理学研究科 修士課程修了

2023 年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

2023 年一 東北大学多元物質科学研究所 助教

運営状況

寒剤供給状況

吉田キャンパス

令和4年度

液体ヘリウム供給量

単位:リットル

	10月	11 月	12 月	1月	2 月	3月	合計
理学研究科・物理学第一	5,060	4,760	4,546	4,807	5,047	5,548	29,768
理学研究科・化学	704	150	380	422	279	89	2,024
理学研究科・その他	59	0	0	0	0	64	123
医学研究科	86	0	0	85	0	0	171
医学部附属病院	392	292	600	400	293	400	2,377
薬学研究科	0	0	167	0	0	55	222
工学研究科	58	56	0	0	0	0	114
農学研究科	59	0	0	0	0	0	59
人間・環境学研究科	177	664	474	0	0	0	1,315
高等研究院	88	179	73	103	0	0	443
環境安全保健機構・低温物質管理部門	1,423	1,526	2,065	2,113	1,514	2,153	10,794
合 計	8,106	7,627	8,305	7,930	7,133	8,309	47,410

液体窒素供給量

	十王示い						
令和4年度						単位:	リットル
	10月	11 月	12 月	1月	2 月	3月	合計
理学研究科・物理学第一	2,107	2,050	2,000	2,189	1,714	1,583	11,643
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	4,405	4,365	5,090	3,461	4,105	3,846	25,272
理学研究科・その他	721	687	756	650	619	937	4,370
医学研究科	810	809	771	772	588	910	4,660
医学部附属病院	205	208	250	168	230	77	1,138
工学研究科	765	479	580	277	402	407	2,910
農学研究科	2,548	2,305	2,706	2,263	2,195	2,246	14,263
人間・環境学研究科	726	340	556	244	477	357	2,700
エネルギー科学研究科	525	277	607	376	199	164	2,148
生命科学研究科	912	930	798	825	697	824	4,986
地球環境学堂	77	38	32	30	42	86	305
ウイルス・再生医科学研究所	2,158	1,752	2,364	1,847	1,735	1,996	11,852
放射性同位元素総合センター	195	208	207	177	176	216	1,179
国際高等教育院	63	33	65	0	0	0	161
高等研究院	0	57	6	0	0	0	63
フィールド科学教育研究センター	0	0	0	0	8	5	13
物質-細胞統合システム拠点	858	634	668	600	649	294	3,703
環境安全保健機構・低温物質管理部門	0	0	10	11	17	18	56
総合生存学館	498	428	393	616	507	621	3,063
合 計	17,573	15,600	17,859	14,506	14,360	14,587	94,485

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

	~ ~						
令和4年度						単位:	リットル
部局	10 月	11 月	12 月	1月	2月	3月	合計
エネルギー理工学研究所	121	156	341	211	361	225	1,415
産官学連携本部	81	138	90	143	62	122	636
化学研究所	1,417	1,355	1,445	1,307	1,301	1,296	8,121
生存圈研究所	0	69	0	138	81	0	288
合 計	1,619	1,718	1,876	1,799	1805	1643	10460

液体窒素供給量

令和4年度

令和4年度						単位:	リットル
部局	10月	11 月	12 月	1月	2 月	3月	合計
農学研究科・農学部	379	424	437	195	465	559	2,459
工学研究科・工学部	664	139	174	27	185	179	1,368
エネルギー理工学研究所	1,787	1,554	1,529	1,145	1,120	1,530	8,665
産官学連携本部	60	120	42	39	108	74	443
化学研究所	2,021	2,203	2,080	1,718	1,686	1,755	11,463
生存圈研究所	188	166	205	139	130	178	1,006
合 計	5,099	4,606	4,467	3263	3,694	4,275	25,404

桂キャンパス

令和4年度

令和4年度

液体ヘリウム供給量

単位:リットル

	10 月	11 月	12 月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・電気工学	0	0	0	160	100	0	260
工学研究科・電子工学	661	626	874	853	687	698	4,399
工学研究科・材料化学	275	237	367	471	454	68	1,872
工学研究科・物質エネルギー化学	398	475	449	400	350	417	2,489
工学研究科・分子工学	85	121	260	276	228	179	1,149
工学研究科・高分子化学	45	19	38	17	35	21	175
工学研究科・合成・生物化学	92	59	79	91	55	77	453
合 計	1,556	1,537	2,067	2,268	1,909	1,460	10,797

液体窒素供給量

令和4年度						単位:	リットル
	10月	11 月	12 月	1月	2月	3月	合計
工学研究科・都市環境工学	23	70	47	36	9	46	231
工学研究科・機械理工学専攻	22	44	85	37	6	8	202
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	41	93	57	28	51	67	337
工学研究科・電気工学	1,353	426	509	445	2,091	624	5,448
工学研究科・電子工学	15,349	14,248	17,069	14,436	14,522	14,152	89,776
工学研究科・材料化学	1,051	1,711	1,474	1,417	1,654	1,215	8,522
工学研究科・物質エネルギー化学	964	1,153	934	908	822	857	5,638
工学研究科・分子工学	447	424	444	575	563	363	2,816
工学研究科・高分子化学	213	207	197	266	205	126	1,214
工学研究科・合成・生物化学	1,027	1,137	1,150	1,057	776	935	6,082
工学研究科・化学工学	296	201	252	289	255	128	1,421
地球環境学堂	158	208	207	302	273	161	1,309
合計	20,944	19,922	22,425	19,796	21,227	18,682	122,996

キャンパ	ペス	施設設置場所 担当者 (電話)
吉	田	北部構内・極低温寒剤 供給施設 佐々木豊(3755)、大塚晃弘(4062,4055,4058) 石川 学、五十嵐 聡、伊藤 薫、横山 幸治(4055,4058) 寒剤配送トラック 090-5128-6769
		北部構内・理学部 6 号館 CE 化学専攻事務室(3965)、中濱 治和(7664)
宇	治	極低温物性化学実験室 玉野 健一(宇治 17-4551)、市川 能也(宇治 17-4550)
桂		A クラスター・液体窒素 CE西崎 修司(桂 14-7407, 15-2136)B クラスター・極低温施設多田 康平(桂 14-2881, 15-2136)、掛谷 一弘(桂 15-2265)C クラスター・液体窒素 CE中村 武恒(桂 14-7353)、高津 浩(桂 15-2513)

寒剤供給関係業務 担当者

吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2023年4月現在)

No.	部 局	中 継 所 名	設置場所	責任者	所 属電 話
1	大学院理学研究科	理学部5号館	5 号館地階 南西隅	北川 俊作	物理学・宇宙物理学 3752
2	放射性同位元素 総合センター	RIセンター	R I センター 分館地階	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 S-014室	寺本 好邦	森林科学 6 2 5 7
4	大学院理学研究科	理学部6号館	6号館南校舎 地階B08室	道岡 千城	化学 3991
5	大学院理学研究科	総合研究5号館	総合研究5号館 地下B04室	佐々木 豊	物理学・宇宙物理学 3755
6	大学院理学研究科	構 造 生 理 学	電気第一分館地階 A-002室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
7	大学院工学研究科	材料工学	工学部総合校舎地階 008号室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
8	大学院工学研究科	物理工学	物理系校舎 地階015室	和氣 剛	材料工学 5 4 8 6
9	工学部	工 学 部 R I 研 究 実 験 棟	1 階ヘリウム回収室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
10	大学院人間・ 環境学研究科	吉田南3号館	地階南端階段下	渡邊 雅之	物質科学 6797
11	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1日02室	大槻 太毅	物質科学 6 7 9 5
12	大学院人間・ 環境学研究科	人間・環境学研究科棟	地階東端階段下	小山田 明	物質科学 2916
13	大学院医学研究科	脳機能総合研究 センター	第3臨床研究棟 1階ガスバッグ室	稼働休止中	環境安全保健機構 低温物質管理部門 4055
14	物質-細胞統合 システム拠点	iCeMS 研究棟 Complex2	iCeMS 研究棟 地階009号室	辻本 将彦	iCeMS 解析センター 9772
15	大学院薬学研究科	医薬系総合研究棟	地下1階B116 ヘリウム回収室	井貫 晋輔	医薬創成情報科学 9268
16	大学院医学研究科	MEG検査室	中央診療棟 地下1階MEG室	松橋 眞生	てんかん・運動異常 生理学講座(病)3320

環境安全保健機構 低温物質管理部門 併任教員名簿

令和5年4月1日

	氏	名		職	部屋番号	所属・連絡先
H: P	→ ★		曲		公 公研	TEL 3755
ή <u>τ</u> .^	< //>		豆.	我 1文		sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
土	山白	土	<i>↓</i> →		公公研究 5 早館 407	TEL 9521
4	門局	子	1_	教 坟	稻石柳九3万昭407	terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
+/\	匠		HН	准教坛	淡入 江 定 5 旦始 211	TEL 3787
Ϋ́Δ	炋		助	作的方	稻百研先3万晤311	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
+-	坛	⊟	71	准教坛	※ 今 年 定 5 月 約 402	TEL 4062
入	啄	76	54	作我们交	稻石4/17九3万昭403	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
rt-1	田式	主	HН	时,我	淡入 江 定 5 马給 210	TEL 4061
4	野	我	叻	助教	稻百柳九3万昭310	nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
٦Þ	111	劤	化二	时,封	田学研究到5号館140	TEL 3752
리니	ויק	夜	ΊĒ	り 教	埋子刎九科 3 万郎 140	kitagawa.shunsaku.8u@kyoto-u.ac.jp

環境安全保健機構 低温物質専門委員会委員名簿

令和5年4月1日

	委員	員名		所 属	TEL	連 絡 先
佐	木		豊	理学/LTM 1号委員	3755	sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
寺	嶋	孝	仁	理学/LTM 2号委員	9521	terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松	原		明	理学/LTM 2号委員	3787	akira@scphys.kyoto-u.ac.jp
大	塚	晃	弘	理学/LTM 2号委員	4062	otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
松	田	祐	司	理学 3号委員	3790	matsuda@scphys.kyoto-u.ac.jp
石	田	憲	<u> </u>	理学 3号委員	3752	kishida@scphys.kyoto-u.ac.jp
奥	Ш		弘	理学 3号委員	3977	hokuyama@kuchem.kyoto-u.ac.jp
植	田	浩	明	理学 3号委員	3991	weda@kuchem.kyoto-u.ac.jp
杤	尾	豪	人	理学 3号委員	4215	tochio@mb.biophys.kyoto-u.ac.jp
渡	邊	_	也	理学 3号委員	4047	kw@kuchem.kyoto-u.ac.jp
武	田	和	行	理学 3号委員	4011	takezo@kuchem.kyoto-u.ac.jp
松	橋	眞	生	医学 3号委員	19-4346	matuhasi@kuhp.kyoto-u.ac.jp
白	石	誠	司	工学 3号委員	15-2272	mshiraishi@kuee.kyoto-u.ac.jp
陰	山		洋	工学 3号委員	15-2506	kage@scl.kyoto-u.ac.jp
中	村	裕	之	工学 3号委員	5440	nakamura.hiroyuki.2w@kyoto-u.ac.jp
掛	谷	_	弘	工学 3号委員	15-2265	kakeya@kuee.kyoto-u.ac.jp
谷		幸	雄	農学 3号委員	6331	tyukio@kais.kyoto-u.ac.jp
藤	原	直	樹	人環 3号委員	6786	naoki@fujiwara.h.kyoto-u.ac.jp
土.	井	俊	哉	エネ科 3号委員	4725	doi@energy.kyoto-u.ac.jp
小	野	輝	男	化研 3号委員	17-3103	ono@scl.kyoto-u.ac.jp
島	Ш	祐		化研 3号委員	17-3110	shimak@scl.kyoto-u.ac.jp
新	保	昌	人	施設部長 4号委員	2301	shimbo.masato.3v@kyoto-u.ac.jp

令和5年4月1日~令和6年3月31日

「京都大学低温物質科学」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)"

寺嶋孝仁^{1,2}, 編集委員会²

1京都大学大学院理学研究科,2京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門

Takahito Terashima^{1,2} and Editorial Committee²

¹ Graduate School of Science, Kyoto University,

²Low Temperature and Material Sciences Division, Agency for Health, Safety and Environment, 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(通称:LTM誌,英文名:Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University))」では、環境安全保健機構低温物質管理部門が提供する寒剤・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.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 のファイルでも結構です.また、pdf ファイルも併せてお送りください.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(レターサイズではありません)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.1ページ目は、必ず上から5 cm程度余白を空けて表題を書いてください.本文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・数字には必ず 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にしてください、ボールドは避けてください.)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.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.<u>句読点は「.,」</u>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,<u>できるだけ</u> 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, 30,70 (2017).

- [2] T. Terashima, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University), 27, 50 (2015).
- † 京都大学低温物質科学編集委員会,〒606-8501京都市左京区吉田本町, TEL:075-753-9521, FAX:075-753-9521, E-mail:<u>terashim@scl.kyoto-u.ac.jp</u>(寺嶋孝仁).

編集後記

本誌は現在の寒剤供給を担っている環境安全保健機構・低温物質管理部門の前身の低温物質科 学研究センターが発足した 2002 年度に創刊され,以来本学における低温科学,物質科学の最前 線の成果を発信してきました.この間,桂,宇治,吉田の各キャンパスでヘリウム液化装置が新 設あるいは更新され,寒剤供給のための環境が整備されてきました.本誌もその情報提供の一端 を担ってこられたかと思います.

本誌が創刊された当時から寒剤供給に関わってきたメンバーの多くは順に停年を迎えています. 今後,次の世代で、中核になって学内の寒剤供給、低温物質科学研究の発展に寄与していただけ る方々の活躍を期待しています.

Т. Т.

京都大学低温物質科学(LTM誌) Low Temperature and Materials Sciences
(Kyoto University)
第42号 2023年6月 Volume 42, June 2023
編集委員会:寺嶋 孝仁(編集委員長),石田 憲二,
中村 裕之, 笠原 裕一, 藤原 直樹,
前里 光彦, 藤田 晃司
事 務 局:〒606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学環境安全保健機構 低温物質管理部門
Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521
E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp(寺嶋孝仁)
印 刷:創文堂印刷株式会社