

# 目 次

第7号 2005年11月

## 研究ノート

- 超高速・高効率光誘起転移系, (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 開拓の経緯 .....矢持 秀起... 3  
ボルテックスマター .....松田 裕司...12  
磁性強誘電体ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト .....東 正樹...19

## 技術ノート

- 光ピンセット .....西山 雅祥, 岡本 憲二...26

## 短信

- 藤吉好則理学研究科教授が第10回慶應医学賞を受賞 .....水崎 隆雄...32

センターセミナー報告.....33

## センター紹介

- センター新専任教員紹介 .....36  
センターPDF紹介 .....37

## 運営委員会より

- (吉田キャンパス) 液体ヘリウム申し込みの新システムについて .....38  
寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス .....39  
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 .....41

消息欄.....42

投稿案内.....43

編集後記.....44

# Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)

Number 7, November 2005

## Table of Contents

### Research Reports

- The Way to the Ultra-Fast Highly Efficient Photo-Induced Phase Transition System,  $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$   
.....Hideki Yamochi··· 3
- Vortex Matter.....Yuji Matsuda···12
- Bi, Pb-3d Transition Metal Perovskites as Magnetic Ferroelectrics .....Masaki Azuma···19

### Technical Note

- Optical Tweezers .....Masahiro Nishiyama and Kenji Okamoto···26

### Short Letter

- Keio Medical Science Award to Prof. Y. Fujiyoshi .....Takao Mizusaki ···32

### LTM Center Seminars .....33

### From the LTM Center

- New Staff Member of the LTM Center .....36
- New Post Doctoral Fellows of the LTM Center .....37

### From Organizing Committee

- New Liquid Helium Ordering System .....Toshikazu Arai··· 38
- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus and Uji Campus .....39
- Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations .....41

### Transference .....42

### Call for Manuscripts .....43

### Editors' Note .....44

## 超高速・高効率光誘起転移系，(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 開拓の経緯

The Way to the Ultra-fast Highly Efficient Photo-induced Phase Transition System,  
(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>.

矢持 秀起

京都大学低温物質科学研究センター

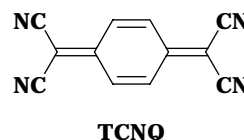
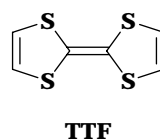
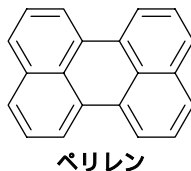
H. Yamochi

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

### 1. はじめに

組成の変化(化学的ドーピング)や温度変化によって相転移を起こし、電子状態や磁性が変化する物質について、近年、光励起によりこれら相転移と同様の变化を引き起こさせる研究例が数多く見受けられるようになってきた。メモリーやスイッチング素子等、実用材料開拓を視野に入れた研究と共に、光励起状態を経る転移の経路を解明しようとする基礎研究が行われている。本研究ノートでは、最近、筆者らが物質開拓の面から携わっている超高速・高効率光誘起相転移系、(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の発見に至った経緯と、本物質について現在までに調べられた物性を紹介したい。本物質の光誘起相転移(Photo-Induced Phase Transition, PIPT)は、絶縁相から高伝導状態への転移である。本稿では、先ず、導電性有機物の歴史から紹介する。

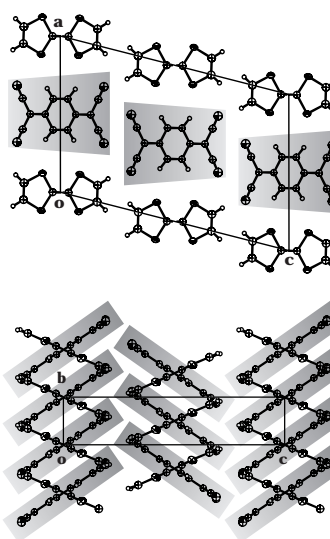
有機物は一般に電気絶縁体であるが、グラファイトの断片として多環芳香族炭化水素の導電性には古くから興味を持たれてきた。この中で、



1956年に日本人によりペリレンと臭素の錯体が高い導電性を持つ事が発見され、電荷移動(CT)錯体を形成する事により低分子量の有機分子も導電性を担える事が明らかになってきた。<sup>1</sup> 以下に、その後の導電性電荷移動錯体の歴史を簡単に振り返ってみたい。<sup>2</sup>

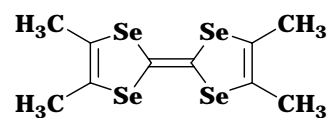
1960年代に入り、米国で電子受容体 TCNQ が開発され、これと電子供与体である TTF との錯体形成による初めての金属的電荷移動錯体、(TTF)(TCNQ)の作製が行われた。TTF も TCNQ も平面的な分子形状を持っており、分子全体に共役π-電子系が非局在化している。錯体結晶中では、これらの平面的な分子が同種の分子同士で積み重なり、カラム状構造を形成している(図 1)。カラム内では分子間のπ-電子雲が強く重なり合っているが、カラム間の相互作用は小さい。このため、(TTF)(TCNQ)の電子状態は一次元的であり、Peierls 不安定性を示す。

1980年代初頭には、デンマークとフランスの研究グループが協同し、1 K 近傍の低温とは言え、超伝導性を示す錯体を報告した。



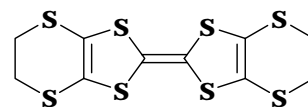
(図 1) (TTF)(TCNQ)の結晶構造 *b*-軸(上)、および、*a*-軸投影図(下)。TCNQ 分子に影をつけた。

(TMTSF)<sub>2</sub>X と表記されるこれらの陽イオンラジカル塩では、負電荷を帯びる対成分 X は無機閉殻陰イオンであり、 $\pi$ -電子系を有する有機物 (TMTSF 分子)のみが導電性を担っている。これらの錯体は同形構造を持ち、TMTSF はその分子平面を平行にしてカラム構造を作っている。セ



**TMTSF**

レンは原子半径が大きく、カラム間でも $\pi$ -電子系同士の相互作用が起きている。このため、電子状態は擬一次元的なものとなっている。ただし、この系に属する多くの錯体は、スピン密度波(SDW)発生に伴う金属-絶縁体(MI)転移を起こす。唯一例外的に、X = ClO<sub>4</sub>の場合は常圧下で超伝導転移を示すが、他の錯体では、加圧と言う物理的な方法によって分子間相互作用を少し変化させた場合にのみ超伝導状態が実現できる。また、常温では対称心上でランダムな回転をしていた陰イオンが低温で超周期を形成する形で構造的に秩序化し、その超周期が Fermi 面のネスティングを引き起こす事によって絶縁化する場合(秩序-無秩序転移)もある。



**BEDT-TTF (ET)**

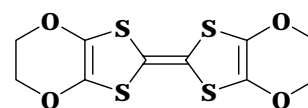
これと相前後する頃、BEDT-TTF(または、ET と略記される事もある)を導電性成分とする金属的錯体、さらには、超伝導体が開発された。これらの研究は、日米欧に加え、旧ソビエトで成され、大きな成果がえら

れた。BEDT-TTF は、TTF に比べ硫黄原子の数を増やす事によりカラム間相互作用を増強させている。導電性錯体の中では、一般に $\pi$ -電子系は平面的な形状を保つが、BEDT-TTF の分子末端には配座の自由度を持つエチレン基があり、これが分子全体としての形状に自由度を与えている。このため、BEDT-TTF 錯体はその結晶構造が多様である。結晶構造の多様性に対応して、金属的挙動を示す BEDT-TTF 錯体の Fermi 面の形状も多様であり、二次元的に閉じた Fermi 面を持つ錯体が多く知られている。この系の金属的挙動を示す錯体には、数多くの超伝導体が含まれている。常圧下での転移に限っても、その臨界温度は 0.3 - 12.3 K と、C<sub>60</sub>系超伝導体の最高値(常圧下 33 K)には及ばないものの、分子性超伝導体としては高いものを含んでいる。一方で、MI 転移を起こす系も知られている。二次元的な電子構造を持つため、絶縁化の機構として Fermi 面のネスティングではなく、BEDT-TTF 分子間での電荷の不均化が起きてしまう電荷分離(電荷秩序化)に因る場合が報告されている。また、On-site Coulomb 反発が大きく Mott 絶縁体となっている錯体を加圧する事により、金属、或いは、超伝導状態に転移する例もある。

この様に、分子性固体研究の一分野においては、導電性が追求され、有機物に超伝導性を発現させる事まで成されてきた。現在では、錯体成分に遷移金属を用いその局在スピンと有機分子が供給する遍歴電子の間の相互作用を検討したり、錯体ではなく単一成分の有機分子のみを用いた金属的分子性固体が開発されている。また、これらの研究過程で、錯体成分間の電荷移動量が、温度・圧力を変える事により際だった変化を示す中性-イオン性(NI)転移が見出された。<sup>3</sup>

## 2. BEDO-TTF から EDO-TTF へ

筆者も BEDT-TTF 超伝導体の研究に参加し、その結晶構造の多様性に驚かされた。これらの研究の途中、1988年に筆者は米国 Wudl 教授の研究室に留学する機会を得た。ここでは BEDT-TTF の硫黄原子の半分を酸素原子に置換した BEDO-TTF の研究に参画した。新規合成が成された直後から、この分子を用いた錯体開拓を担当し、帰国後もその研究を継続する事となった。化学式を描けば、BEDT-TTF と何ら変わりないようにも見えるドナー分子であるが、その錯体開拓は筆者らに新たな驚きを与えてくれた。

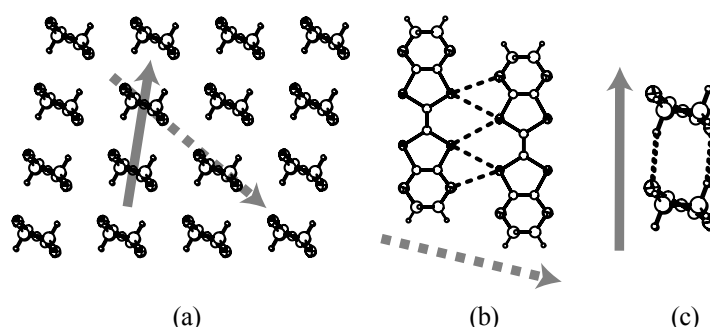


**BEDO-TTF (BO)**

BEDO-TTF は、対成分が有機アクセプター分子であっても無機陰イ

オンであっても、それらの大きさ、形状、形式電荷をほぼ無視して、ほとんどの場合において金属的錯体を与えた。それらの金属状態は安定で、低温まで転移を起こさないのが一般的であった。また、錯体の結晶性は一般に悪く、単結晶 X-線構造解析に耐える質の結晶が得られる事は希であった。実際、米独の 2 研究グループがそれぞれひとつずつ超伝導体を開拓したが、両グループとも結晶の質の悪さをその報告の中に記述している。また、有機導電性物質では、単結晶試料で金属的挙動を示しながら、その粉末を加圧成型したペレットでは粒子間の接触抵抗によって半導体的な挙動を示すものが多い。これに対して、BEDO-TTF 錯体は、一般に、粉末状態であっても低温まで金属的な電気抵抗の温度変化を示した。さらに、特に有機アクセプター分子との錯体については、ドナーとアクセプターの比が単純な整数比にならず結晶溶媒を含む例が多々見られた。閉殻陰イオンとの錯体では、さらに、ドナーと陰イオンが不整合(incommensurate)な比となった例も見受けられた。著者らは、BEDO-TTF の示すこの奇妙な性質、つまり、単結晶を与え難く乱れの大きな系でも金属的挙動を保つ性質の解明を試みた。数は少ないが構造解析を行う事が出来た錯体と、その他の錯体を比較し、このドナー分子は錯体中で自己凝集的に同一の構造を持つ伝導層を形成する性質がある事が判った。<sup>4</sup> その構造は図 2a に示したとおりである。BEDO-TTF は分子横方向に van der Waals 半径の和以下の距離に近づいた分子間硫黄…硫黄接触を持っていた。これにより、電子状態の安定化が起きていると考えられた(図 2b)。また、分子の積層方向には、分子末端のエチレンジオキシ基を使い、分子間で C-H…O の弱い水素結合ネットワークが形成されていた(図 2c)。このような充填様式と分子間相互作用を形成できた源は、硫黄・酸素の原子半径を含めて考えると

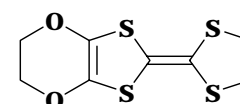
BEDO-TTF 分子の内側 5 員環と外側 6 員環がほぼ同じ大きさ(分子の幅)となり、かつ、分子末端に -O-CH<sub>2</sub>-なる原子配列を持っていたためと言える。また、この構造は、閉じた Fermi 面を持つ二次元的な電子構造を与える。ここまで意図して分子設計された訳ではないが、結果として、BEDO-TTF は自己凝集能を持ち、安定な金属状態を持つ錯体を与える能力に富んだ導電性成分分子であった。



(図 2) BEDO-TTF の自己凝集的充填様式 (a) 伝導層を分子長軸に沿って投影。(b) 分子横方向の分子間原子接触(破線)。(c) 分子積層方向の C-H…O 水素結合(点線)。

BEDO-TTF の自己凝集能は、金属的挙動を示す Langmuir-Blodgett (LB)膜や、透明かつ金属的導電性を示す高分子複合膜の開拓をもたらした。一方で、安定すぎる金属状態は、BEDO-TTF 錯体を転移を示さない錯体群にならしめ、多様な機能性を示す物質を開拓する立場からは、やや困った事態に陥ってしまった。

上記の通り、BEDO-TTF の自己凝集能の源は、エチレンジオキシ基がうまく配置された分子の形状にある。そこで、安定すぎる金属状態をある程度不安定化し、相転移を発現させるためには、高高い置換基を導入し自己凝集能を減少させる事が考えられる。この方針に従った錯体開拓も行われたが、本ノートでは割愛させていただく。もうひとつの方針として、自己凝集能の源であるエチレンジオキシ基の一方だけを取り去る事が考えられる。この指針に従えば、目的分子は EDO-TTF となる。この分子は、筆者らが検討し始



EDO-TTF

めた段階で、すでに既知の化合物であった。しかし、その錯体については、半導体(絶縁体)がいくつか報告されていたに留まり、未だ十分な検討が成されているとは言い難かった。

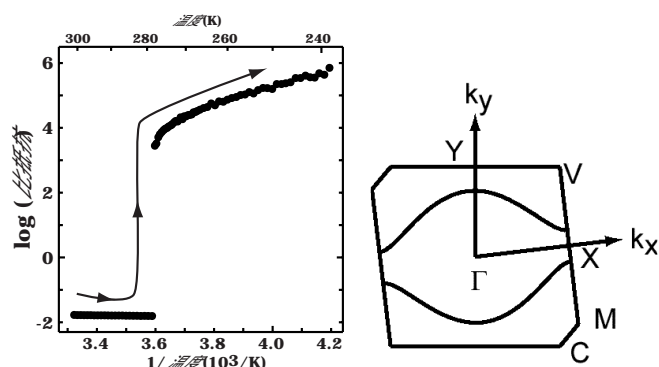
筆者らは、報告された合成法に従い、EDO-TTF を合成した。その過程において、この分子が酸に対して不安定であり、注意して取り扱わなければ、すぐに分解してしまう事を学んだ。先ず、筆者らが試みたのは、一連の TCNQ 誘導体との錯体の作製とそれらの物性検討であった。<sup>5</sup> その結果、良質な単結晶はほとんど得られず、かつ、良導電性錯体が得られるアクセプターの範囲を検討したところ、EDO-TTF は BEDO-TTF に見られた自己凝集能を全く示さない事が判った。

### 3. (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の多重不安定性金属状態

上記の結果を得た段階で、筆者らは EDO-TTF が如何に自己凝集能を失っているのかをより明確に知りたいと願う様になった。有機アクセプター分子との錯体は、ドナー・アクセプター両成分の特性とそれらの間での相互作用を検討する事が出来、興味ある研究課題である。しかし、ドナー分子の本質を知ろうとすると、例えば導電性錯体を得ても、その導電性がドナー分子に因るものかアクセプター分子によるものかを吟味する面倒さを抱え込む事になる。そこで、他の有機アクセプター分子との錯体を検討する前に、無機陰イオンを対成分とする陽イオンラジカル塩を検討する事にした。錯体作成は、電解法と呼ばれる電気分解法の一つを用いて行った。幾つかの対イオンを検討する中で、PF<sub>6</sub> との錯体が良質な単結晶を与え、早速、結晶構造解析と物性検討を行う事になった。<sup>6</sup>

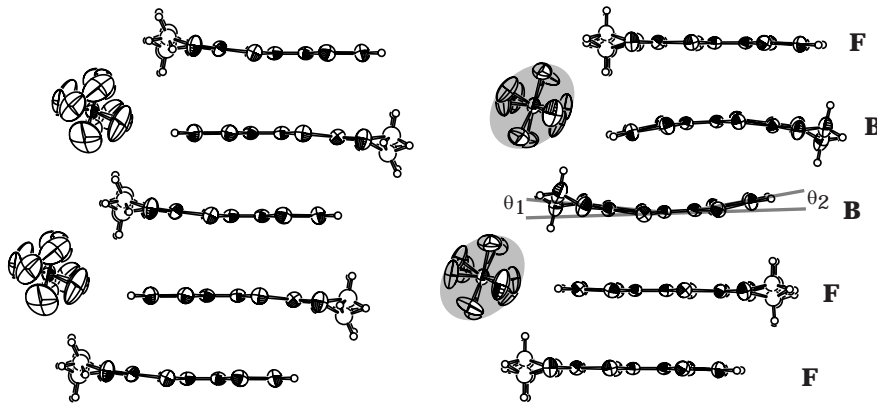
室温での構造解析結果から、EDO-TTF と -1 価の陰イオン PF<sub>6</sub> が 2:1 の比で本錯体を構成している事が判った。本錯体中では EDO-TTF が head-to-tail 型に積層してカラム構造を成している事、エチレン基が flipping を起こしディスオーダーしている(分子面の上下にドタバタと振動している)事、さらに、正八面体構造を持つはずの PF<sub>6</sub> 陰イオンが対称心上で回転しディスオーダーしている事が判った。随分と乱れの多い結晶構造を持つが、室温導電率が 60 S cm<sup>-1</sup> の金属的挙動を示す錯体である事が判った。しかし、この金属状態は不安定であり、280 K で絶縁化してしまった。この MI 転移が起きるとき、往々にして結晶が割れてしまい、低温相についての測定が出来なくなってしまう事態に直面した。図3に示した比抵抗の温度変化は、担当学生がいくつもの結晶を準備し何度も測定し直す事により得られた貴重な結果である。また、この MI 転移は、磁化率の変化からも確認する事が出来た。室温相では遍歴電子の Pauli 常磁性に対応する  $2.5 \times 10^{-4}$  emu (mol of formula unit)<sup>-1</sup> の磁化率が観測されたが、低温相では常磁性が消失した。また、この MI 転移が温度ヒステリシスを示す事も判った。

この MI 転移の機構を知るため、先ず、室温結晶構造に基づくバンド計算を行った。図3(右図)に示すとおり、湾曲してはいるものの開いた部分のある擬一次元的な Fermi 面が得られた。この形状は、(TMTSF)<sub>2</sub>X 超伝導体のそれと酷似しており、ネスティングによる何らかの密度波の発生を予想させた。しかし、TMTSF 錯体での SDW 発生に伴う MI 転移が 20 K 以下の低温で起きるのに対して、今回の系は室温直下で絶縁化しており、転移の様相が異なるであろう事は容易に想像できた。



(図 3) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の比抵抗の温度変化(左)とバンド計算によって得られた Fermi 面(右)。左図の矢印は、測定時の温度変化の方向を示す。





(図 4) ドナーカラムの横方向(分子短軸方向)から投影した(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の室温(左)と 260 K(右)における結晶構造．低温相の陰イオンについては、一軸回転の回転面を灰色の楕円で表示した．F, B はそれぞれ平面的な分子と湾曲した分子を示す．室温相での全ドナー分子と、低温相での平面的な分子(F)には、末端エチレン基にディスオーダーが見られる．

が見られた(図 4)．先ず気づいた事は、室温相では総てのドナー分子がほぼ平面的な構造を持っている( $\theta_1 = 6^\circ$ ,  $\theta_2 = 0.3^\circ$ )のに対して、低温相では半数のドナーの分子面が明らかに湾曲し( $\theta_1 = 11.1^\circ$ ,  $\theta_2 = 7.9^\circ$ )、残りの分子は室温相よりも平面性が向上していた( $\theta_1 = 0.8^\circ$ ,  $\theta_2 = 2.1^\circ$ )．TTF 誘導体を導電性成分とする錯体で、MI 転移に伴いこの様な際だった分子変形を示すものは非常に希である．分子内の結合距離を比較すると、粗くはその分子の電荷を見積もる事が出来る．室温相では結晶学的に 1 分子のドナーが独立であり、錯体の組成を考え合わせると、それぞれの EDO-TTF 分子は+0.5 価の電荷を帯びている．これに対して低温相では、平面的な分子(F)はより多くの陽電荷を、湾曲した分子(B)はより少ない陽電荷を帯びていると推定された．この事は、この MI 転移が電荷秩序化に伴うものである事を示している．ただし、通常の電荷秩序状態においては、例えば、0, +1, 0, +1, ... と言った Coulomb 反発を避ける電荷配列が生じる．これに対して、本錯体の低温相では、BBFF の分子配列に対応した 0, 0, +1, +1, 0, 0, +1, +1, ... なる電荷配置となっていた．密度波生成の可能性を検証するため、ドナーカラム内の様相を比較した．室温相では、ドナー分子がほぼ均一な分子間重なり積分を持ち弱く二量化していた(カラムに沿って  $27.3$  と  $27.4 \times 10^{-3}$  の分子間重なり積分値が交互に現れる)．これに対して、低温相では F-B, B-B, B-F, F-F 間の重なり積分がそれぞれ、 $-23.0, 13.0, -23.0, 44.2 \times 10^{-3}$  と算出され、室温相に比べて 2 倍の単位の周期でカラムが構成されている事が判った．この周期の 2 倍化は、室温相に対して計算された Fermi 面のネスティング方向と一致しており、この MI 転移が Peierls 転移の様相を併せ持つ事を示していた．さらに、室温相ではほぼ完全に自由回転しているように見えた対イオン、PF<sub>6</sub> のディスオーダーが、低温相では一軸回転に移行していた．同時に、結晶中での対イオンの結晶学的な周期も、低温相では Fermi 面のネスティングに対応する方向に室温相の 2 倍となっていた．この事は、この MI 転移には、さらに秩序-無秩序転移の様相が含まれている事を示している．

通常、ひとつの MI 転移は、ひとつの機構により引き起こされる．これに対して、本錯体の MI 転移は三種類の機構が同時に働く事によって引き起こされていると考えられた．しかし、三種の機構が協同してひとつの転移を引き起こしているのか、逐次転移的に温度領域毎に順次起きるべき転移がたまたま同一温度で発現したのかは、検証の困難な問題であった．幸いにしてこの錯体と同形構造を持つ (EDO-TTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> が、三種の機構が同時に働いて引き起こされたと考えられる同様の MI 転移を、やや低温側(268 K)で示した．つまり、三種の機構はこれらの錯体中でバラバラに発現するものではなく、

280 K (7 °C)で転移が起きてくれる事は、低温相の検討を容易にしてくれた．低温相の結晶構造は、260 K での X-線回折データに基づいて解析する事が出来た．これと室温構造と比較すると、これまでに報告された有機導電体の MI 転移と異なる様相

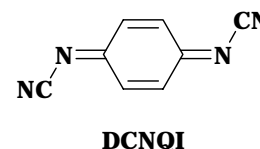
協同してひとつの MI 転移を引き起こしていると考えられる。筆者らは、分子変形という通常の MI 転移では見られなかった現象が、これら転移機構の混合を引き起こしたのであると推測している。

また、低温相での電荷秩序状態については、Raman スペクトルを用いてドナー上の電荷を見積もったところ、4.2 K では+0.1 価と+0.9 価に帯電した EDO-TTF が共存している事が判った。<sup>7</sup> 精密構造解析の結果からは、260 K でのドナー分子上の電荷が+0.2(1), +0.8(1)と見積もられ、Raman スペクトルの結果と良い一致が見られた。<sup>8</sup> さらに、この電子密度分布の解析から、室温相ではカラム内のドナー分子が電子雲によってつながれているが、低温相では分子間に存在する電子雲は+0.8 価のドナー分子間のみ存在している事が判った。この電子密度分布の解析により、直接的に低温相が[0, 0, +1, +1]のパターンを持つ電荷秩序状態である事が実証された。

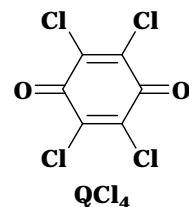
#### 4. 光誘起相転移(PIPT) - 概観

次節では(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> で観測された PIPT について述べるが、これに先立ち、導電性有機物、ならびに、その関連物質について検討された例について、その幾つかを紹介したい。

光照射により電荷移動錯体の導電性を变化させる事は、1980 年代前半には、既に試みられていた。Ag(TCNQ)錯体を銀板上に生成させ、さらにアルミ蒸着によって錯体層の上部に電極を取り付けたデバイスでは、錯体自身の絶縁性により電気を流さない。このデバイスにバイアス電圧をかけておき、錯体部分に 488 nm のレーザー光を照射すると、素早く高導電性状態に変化すると報告がある。<sup>9</sup> その後、二量化した TCNQ 陰イオンラジカルがカラム構造を作っている K(TCNQ)について、10 ns の時間幅を持つレーザー光(590 nm)を照射し、反射スペクトルの時間変化を調べる実験が成された。1 光子あたり 40 分子の TCNQ が均一なカラム構造に移ると報告されている。<sup>10</sup> また、大きな温度ヒステリシスを持った MI 転移を示す Cu(DCNQI)<sub>2</sub> の部分重水素置換体についても、PIPT の検討が行われた。<sup>11</sup> この場合、30 ns 幅のパルスレーザー光(533 nm)を照射し、その後の電気抵抗の変化を 20 ps 以下の時間分解能で追跡している。温度ヒステリシスのヒステリシスループ内と低温側(絶縁相)で実験を行い、転移に要する時間が 30 ps 以下である事、1 光子あたり 200 分子以上の DCNQI が伝導相に転移する事が見いだされている。



PIPT 研究は、当然、導電性電荷移動錯体のみを研究対象としてきた訳ではなく、無機・有機磁性体、特に、スピנקロスオーバー錯体等に対しても検討が成されてきた。<sup>12</sup> また、導電性電荷移動錯体開拓の中で見いだされた NI 転移系についても光誘起相転移が検討された。(TTF)(QCl<sub>4</sub>)は、ドナー(D)、アクセプター(A)が分子面を平行にして積み重なった交互積層カラムから成る結晶構造を持つ。D, A 間の電荷移動度をδで表す(D<sup>+δ</sup>A<sup>-δ</sup>)と、室温ではδ ≈ 0.3 であり、成分分子はほぼ中性の状態にある(N相)。常圧下で冷却すると、約 81 K で相転移を起こし、δ ≈ 0.7 の状態(I相)に変わる事が知られている。<sup>3</sup> この低温相(I相)にパルスレーザー光を照射した時の、反射スペクトルの時間変化が追跡された。ある閾値以上の強さを持つ励起光を照射すると、数十 ps から 1 ns 以内にマクロスコピックな N 相のドメインが形成される事が判った。この時、1 光子あたり 310-340 組の DA 対が転移する事も判った。<sup>13</sup> この系については、精力的な検討が行われ、時間分解 X-線構造解析も行われた。<sup>14</sup> 300 fs 幅のレーザーパルス光(800 nm)を用いて N 相にある試料を光励起し、100 ps 毎に回折像を測定する実験が行われた。その結果、N 相では D, A 両分子が等間隔に並んでいるが、光励起を行うと最初に DA 間の二量化が起こり、…D-A…D-A…D-A…と分子間距離に交替性を持った二量体のドメインが生成する事が判った。この強誘電性の配列が、500 ps 以内にマクロスコピックな大きさま



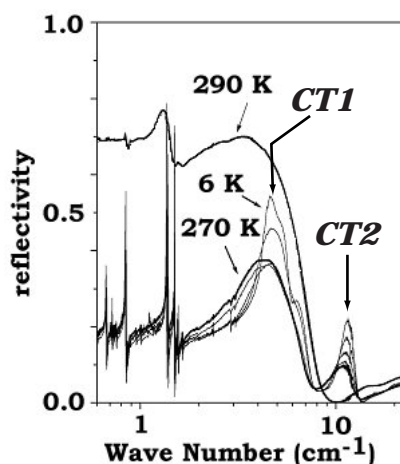


で広がっていく様子が，X-線散乱強度の時間変化から追跡された．

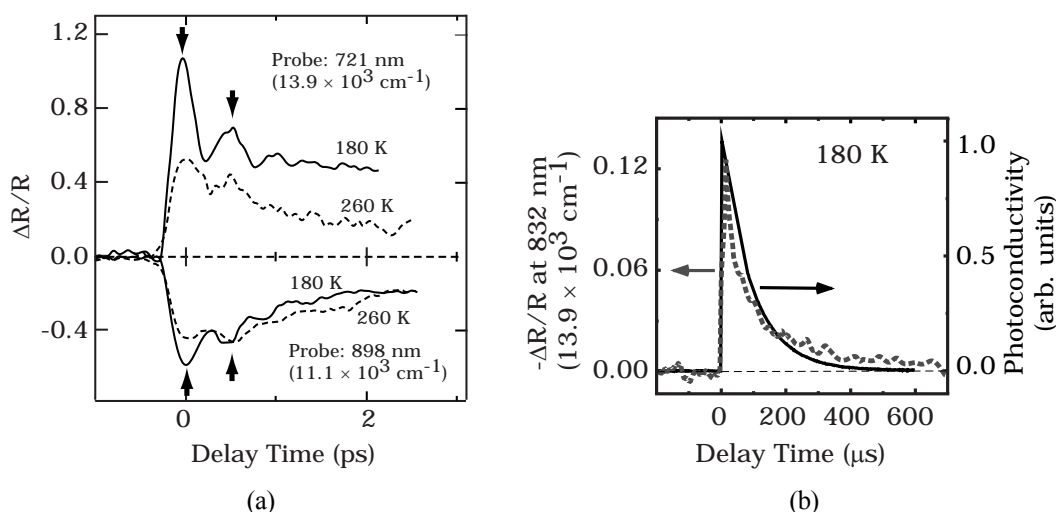
### 5. 光誘起相転移 - (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の特徴

3節で述べたとおり，筆者らは(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>のMI転移が特異な機構に基づいて発現している事を見出し，他の物性測定と共に，PIPT発現の可能性についても学外の協同研究者に検討を依頼した．

この時，どの波長の励起光を用いて何の変化を追跡するのが有効かを考える上で，予め測定されていた反射スペクトルのデータが役だった(図5)．<sup>7</sup>室温相においては，低エネルギー側に Drude 端に似た反射率の盛り上がりが見られる．低温相では，この大きな反射ピークが消失し，低エネルギー側から振動に対応する鋭いピーク群とふたつのCT遷移(CT1, CT2)が観測された．低温相の基底状態を|0110>と記述すると，CT1は|1100>および|1010>なる状態への遷移，CT2は|0200>状態への遷移と帰属された．つまり，CT2はD<sup>+</sup>D<sup>+</sup>からD<sup>2+</sup>D<sup>0</sup>への遷移に対応する．<sup>15</sup>PIPTの検討においては，0.25 psの時間分解能をもつポンプ・プローブ(pump and probe)時間分解計測系が用いられた．ポンプ光としてCT2近傍のエネルギーを持つレーザーパルス(12.5 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>; 800 nm, パルス幅 120 fs)を照射し，プローブは白色光を照射したときの反射光を分光してこの近傍(11.1, 13.9 × 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>; 898, 721 nm)の反射率の時間変化を追跡する事が行われた．<sup>16</sup>



(図5) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の反射スペクトル．試料は，290 K では室温相(金属相)，他の温度では低温相(絶縁体相)の状態にある．

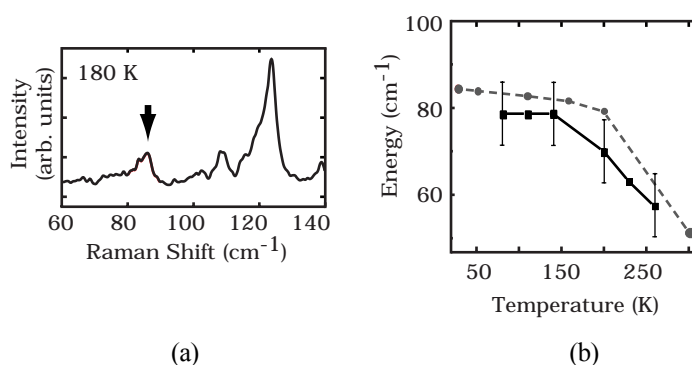


(図6) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の低温相にレーザーパルス光(120 fs 幅，波長 800 nm，試料の吸光度を考慮すると，何れもポンプ光は 6 × 10<sup>18</sup> photons/cm<sup>3</sup>の強度となる)を照射したときの反射率の時間変化 (a) 時間分解能は，0.25 ps．上下段はそれぞれ 721, 898 nm の検出光を用いて観測した結果．実線と破線はそれぞれ，試料温度 180 K と 260 K での結果を示す．(b) 検出光 832 nm での光反射率(破線，左目盛)と同時に導電性(実線，右目盛)の時間変化が示されている．(a)，(b)いずれも，横軸は遅延時間に対応し，時刻 0 がポンプ光照射時刻であるが，時間スケールは(a)ではピコ秒，(b)ではマイクロ秒単位である．

試料を冷却し絶縁相とした状態で、閾値以上の強度を持つポンプ光を照射すると、絶縁相から金属相へ転移する事に対応する光反射率の変化が起きた(図 6a) . 即ち、 $11.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ での反射率は小さくなり、 $13.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ では逆に反射率の増加が見られた . 180 K の試料について、閾値は試料の吸光係数とレーザー光強度を考え合わせると、 $2 \times 10^{18} \text{ photons/cm}^3$ であった . 後述の通り、反射率の時間変化には波打ちが見られるが、約 1.5 ps 後には準安定状態に移り、PIPT の応答速度としては最高速の部類に属する事が判った . また、ポンプ光の強度を増すにつれ、この準安定状態の寿命が延びる事も判った . この PIPT は先述の Ag(TCNQ)の様にバイアス電圧を要求するものではないが、絶縁相にレーザーパルス光を照射して生成した準安定状態が本当に金属相であるか否かを確認するため、光伝導度の測定も行われた(図 6b) . 予想通り、反射率変化と対応する電気伝導度の時間変化が観測された .

また、試料の吸光度、ポンプ光の強度、ならびに反射率の変化の割合を考え合わせると、1 光子が 500 分子程度の EDO-TTF を絶縁相から金属相へと転移させていると推定された . つまり、この PIPT は超高速・高効率の転移である事が判った . この様に、光子ひとつの刺激が迅速・広範囲におよぶためには、電子-格子相互作用が効率よく働いている必要がある . この事を裏付けるように、反射率の時間変化には振動構造が見られている . コヒーレントピークと呼ばれるこの振動は、電子状態の変化に分子内振動を含めた意味での格子振動が関与している事を示唆している . ここで観測されたコヒーレントピークの周期(図 6a の矢印同士の間隔)は 180 K では約 0.5 ps であり、光速と同じ速さを持つ波を考えるとその波数が  $70 \text{ cm}^{-1}$  となる . 試料温度を転移温度直下まで上げると、振幅の減少と共に振動周期が長くなる事が観測された .

興味ある事に、180 K での Raman スペクトルには  $85 \text{ cm}^{-1}$  にピークが見られ、試料温度の上昇と共にピーク波数が減少した(図 7) . この事は、コヒーレントピークに対応する分子、或いは、格子の振動が存在する事を強く示唆している .



(図 7) (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> の Raman スペクトル . (a) 180 K における実測値 .  $85 \text{ cm}^{-1}$  に観測されたピークに矢印をつけて示した . (b) (a) での  $85 \text{ cm}^{-1}$  ピークのピーク位置の温度変化(丸印と破線)、ならびに、図 6a のコヒーレントピークの周期の温度変化(四角と実線) .

ここで観測された光誘起変化が、ポンプ光照射による試料の温度上昇によるものではない事は、熱測定の結果から裏付けられた .<sup>17</sup> 試料の比熱、吸光度、ならびに、ポンプ光の強度を考え合わせると、 $1 \times 10^{19} \text{ photons/cm}^3$ の強度を持つポンプ光を照射しても、試料温度は 0.1 K も上昇しないと見積もられた . また、この熱測定の結果から、当初は室温相では PF<sub>6</sub> イオンが自由回転で表現できる回転ディスオーダーを起こしていると考えられていたが、室温相においても陰イオンの回転はやや束縛されている事が示唆された .

## 6. おわりに

以上、(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> を筆者らが作製し、共同研究者によりこれが PIPT 研究の好材料である事が明らかにされて来た経緯を述べてきた . 一軸歪下での導電挙動や同位体置換効果と言った本錯体についての他の側面は本ノートでは割愛したが、1/4 充填バンド(電子で数えれば 3/4 充填バンド)と多重不安

定性のある金属状態を持つ有機導電体が PIPT という舞台で重要な役割を果たす物質群である事が実証されたかと思われる。上記の成果が出版された直後、従来 PIPT には全く携わっていなかった研究グループが 1/4 充填バンドを持つ導電性電荷移動錯体の PIPT を報告した事も、<sup>18</sup> 筆者らにとっては、今回の研究の重要性を再確認する良い例となった。(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> そのものについては、共同研究者による時間分解 X-線構造解析やポンプ・プローブ時間分解測定の高起光・観測波長依存性の検討、筆者ら自身による同位体置換錯体の作製等々多くの課題が残っている。さらに、この錯体は、筆者ら自身を多重不安定性を示す導電性錯体の開拓という、設計指針が得られていない物質開発に向かわせる出発点となった。

最後になったが、本ノートに記述した成果が多くの共同研究者によって得られたものである事を書き添えたい。BEDO-TTF の研究以前から所属研究室の長として多くの御支援を下さり、筆者が現在の所属に移った後も研究活動の場所とアイデアを提供して下さっている本学理学研究科化学教室の齋藤 軍治教授、ならびに、PIPT の検討とこれに関連する研究方針の策定を行って下さっている東京工業大学フロンティア創造共同研究センター 腰原 伸也 教授には特にお名前を記し感謝の意を表したい。このお二人だけではなく、学生諸君を含めここに至るまでに多くの方々に共同研究者として労を分かち合っていた。筆者にとって、これまでの物質開拓研究がもたらした最も大きな成果は、数多くの共同研究者を与えてくれた事である。

#### 参考文献

1. H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
2. 導電性電荷移動錯体については膨大な数の論文、成書が出版されている。(TTF)(TCNQ)については(a), (b), TMTSF 錯体については(b), (c), BEDT-TTF 錯体については(d)が、良い総説として挙げられよう。また、TTF については、最近、主に合成の側面から(e)が出版されている。(a) *Semiconductors and Semimetals*. Conwell, E. (ed.); Academic Press: Boston, (1988). (b) 鹿児島 誠一, 三本木 孝, 長沢 博, 高橋利 宏, *低次元導体 - 有機導体の多彩な物理と密度波*. 鈴木 平, 近角 聡信, 中嶋 貞雄 編, 裳華房: 東京, (2000). (c) D. Jérôme, and H. J. Schulz, *Adv. Phys.*, **51**, 293 (2002). (d) T. Ishiguro, K. Yamaji, and G. Saito, *Organic Superconductors 2nd. edition*. Springer: Berlin, (1998). (e) *TTF Chemistry Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*. Yamada, J., Sugimoto, T. (eds.); Kodansha Springer: Tokyo, (2004).
3. J. B. Torrance, J. E. Vanzant, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 253 (1981).
4. S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito, K. Sakaguchi, and M. Kusunoki, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8604 (1996).
5. A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **376**, 177 (2002).
6. A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2600 (2002).
7. O. Drozdova, K. Yakushi, A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Synthetic Metals*, **133-134**, 277 (2003).
8. S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, and M. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3670 (2004).
9. R. S. Potember, T. O. Porhler, and R. C. Benson, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 548 (1982).
10. S. Koshihara, Y. Tokura, Y. Iwasa, and T. Koda, *Phys. Rev.*, **B 44**, 431 (1991).
11. F. O. Karutz, J. U. v. Schütz, H. Wachtel, and H. C. Wolf, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 140 (1998).
12. 佐藤 治, *固体物理*, **38**, 166 (2003).
13. S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2592 (1999), S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujimura, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 057402 (2002).
14. E. Collet, M.-H. Lemée-Cailleau, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller, and S. Techert, *Science*, **300**, 612 (2003), 藤原 秀紀, *化学*, **59**, 62 (2004).
15. O. Drozdova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Hashiro, and D. B. Tanner, *Phys. Rev.*, **B 70**, 075107 (2004).
16. N. Uchida, S. Koshihara, T. Ishikawa, A. Ota, S. Fukaya, C. Matthieu, H. Yamochi, and G. Saito, *J. Phys. IV France*, **114**, 143 (2004), M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, and S. Koshihara, *Science*, **307**, 86 (2005).
17. K. Saito, S. Ikeuchi, A. Ota, H. Yamochi, and G. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, **401**, 76 (2005).
18. N. Tajima, J. Fijisawa, N. Naka, T. Ishihara, R. Kato, Y. Nishio, and K. Kajita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 511 (2005).

# ボルテックスマター

松田祐司

京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻

## 1 はじめに

超伝導体に磁場をかけるとマイスナー効果により磁場は排除される．第一種超伝導体ではマイスナー状態は超伝導が壊れるまで保たれる．これに対し第二種超伝導体では磁場が下部臨界磁場 $H_{c1}$ を越えたと内部に侵入し始める．このとき、磁場が磁束量子 ( $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-7} \text{Oe} \cdot \text{cm}^2$ ) まで分割されたフィラメント状の渦糸の形で超伝導体内部に取り込まれ、超伝導状態は保たれる．渦糸はコヒーレンス長 $\xi$ 程度の半径のコアを持ちコア内部では超伝導は抑制されていて正常状態（金属状態）にある．パウリ常磁性効果を見無視すると磁場をあげていき渦糸同士が重なり始めるあたりの磁場になって、それ以上渦糸を試料に取り込めなくなったとき、上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) で全体が正常状態へ相転移をおこす．この効果による $H_{c2}$  は単純には $H_{c2} = \Phi_0 / 2\pi\xi^2$  で与えられる．このような渦糸を内部に取り込んだ超伝導状態は混合状態、あるいは渦糸状態と呼ばれている．渦糸状態の研究は超伝導の基礎研究のみならず応用上も極めて重要である．渦糸状態の基礎研究はおおざっぱには電子状態を研究するものと、渦糸を一種の弾性物体として見てその系の熱力学的・統計力学的状態を研究するものの二つに分けられる．ここでは紙面の都合上後者の現状についての簡単な紹介を試みる．

## 2 アブリコソフ格子の長距離秩序

ほとんどの教科書には渦糸はいわゆるアブリコソフの3角格子を作り周期的に配列すると書いてある．一昔前の本ではたいていピッター法、つまり細かい磁性粒子を超伝導体の表面に吹き付けて渦糸の配列を観測する方法によって得られた渦糸三角格子の写真を見せている．また中性子回折による渦糸格子からのブラッグ散乱を見せているものもある．最近ではローレンツ顕微鏡や微小ホールプローブにより、渦糸を一本一本を鮮明な画像で見ることができるようになった．さらにナノテクノロジーの進歩によりトンネル顕微鏡で渦糸の配列や内部電子構造まで見ることもできるようになっている．な

お3角格子ではなく4角格子あるいは歪んだ3角格子等が観測される場合もある．これは渦糸格子の形がフェルミ面や超伝導対波動関数の異方性に敏感であることからきており、ここでは簡単のためすべて3角格子として議論する．

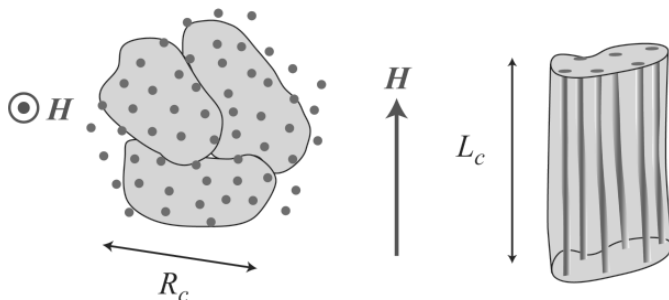


Figure 1: 渦糸格子の秩序状態. 渦糸格子の秩序は距離 $R_c, L_c$  の相関距離で保たれる．

ではこの渦系の格子状態は統計力学でいう純粋な長距離秩序を持って配列しているのだろうか？ 答えは否である．現実の系はかならず格子欠陥や不純物を含む．1979年にロシア(ソ連?)のランダウ研究所のLarkin とOvchinnikov は4次元以下の次元では少量でも不純物があるかぎり格子の長周期構造は完全に破壊されることを示した[1]．つまり残留抵抗ゼロの金属が無いのと同様に長距離秩序を持った渦系系は現実には存在しないのである．問題は長距離秩序が破壊された後の渦系格子はどのような状態になっているのかということである．長らく信じられてきたのは図1のように「ある程度のドメイン内(図1では距離  $R_c$  と  $L_c$ )では格子を組んでおり渦系格子の相関関数はゆっくりと減衰するが、ドメインのサイズ(Larkin-Ovchinnikov 長)を超えると相関は急速に失われ、相関関数は指数関数的に減衰してしまうであろう。」という描像である．観測している渦系の三角格子はこのドメイン内の状態を見ていると考えられる．つまり見ている範囲がドメインよりも小さければあたかも長距離秩序を持っているかの様に見えるであろう．このことは渦系格子系に限ったことではなく、例えば電荷密度波の秩序状態に関しても同様の考え方が示されてきた．これに対しここ何年かの高温超伝導体の渦系状態の研究によりこのような考えが根本的に修正されてきた．高温超伝導体では熱揺らぎとランダムネスが渦系系に大きな影響を与え「渦系液体」「渦系ガラス」「プラグガラス」「ボーズガラス」といった新しい熱力学相が出現することが明らかになってきた．ここではこれらの相を中心に議論したい．

### 3 ボルテックスマター

まず図2 (a)-(c) に高温超伝導体や有機超伝導体の渦系の絵を示す．これらの系では2次元性が強いため、渦系を構成する電流は2次元面内に閉じこめられ、渦系はシリンダー状の3次元的な渦系(図2 (a))からいわゆるパンケーキ渦に分割される(図2 (b))．各パンケーキ渦は垂直方向はジョセフソン接合により弱く結合した状態になる．このような状態は一個一個のパンケーキ渦を一種の物体だと見なして、しばしば「ボルテックスマター」と呼ばれる．ボルテックスマターでは次の4つの相互作用が重要となる．

1. 渦系間相互作用(渦系の秩序化)
2. 熱揺らぎ(渦系の融解)
3. ジョセフソン結合(2次元化)
4. ランダムネス(ガラス化)

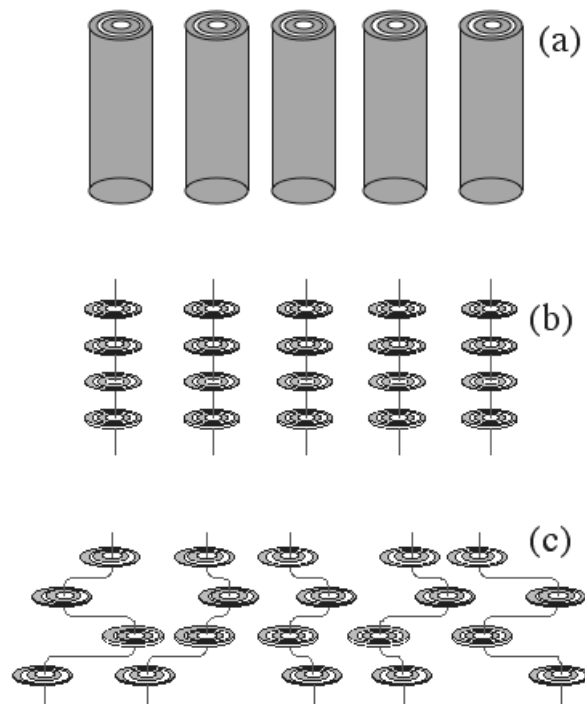


Figure 2: (a) 従来の超伝導体の渦系．シリンダー状になっている．(b) 高温超伝導体，有機超伝導体の渦系．パンケーキ渦と呼ばれる2次元渦に分割される．(c) パンケーキ渦は熱により融解したりランダムネスによりガラス化する．

従来の超伝導体では不純物をたくさん入れた系や上部臨界磁場のごく近傍を除いて、圧倒的に1が強く渦糸はほぼ全領域で格子化しており、他の効果はあまり問題とならない。これに対し特に高温超伝導体では、温度と磁場領域によって2, 3, 4の効果が1を上回ることができる。このためある時には渦糸は融解して液体になり、あるときには面間でも結合が切れて面間相関がない状態になり、またあるときには凍結してガラス化するのである(図2(c))。ボルテックスマターの面白さは、図2(b)(c)のようにジョセフソン接合という紐によってつながれた2次元渦、という「紐とパンケーキ」のみで構成される系が示す、多種多様な相とその間の相転移である。まずはじめにランダムネスの効果がない場合を考えてみる。この場合渦糸の相図は、図3のようになり渦糸格子と液体の境界は一次相転移であることが知られている。ランダムネスはこの相図を大きく変える。ランダムネスのボルテックス系に対する影響の強さは磁場つまり渦糸の数によって大きく変わってくる。高温超伝導体の渦糸系では、このランダムネスの相対的な強さを磁場によって数桁にわたって変化させることができる。このためこれまでの観測できなかった新しい相の存在が明らかになってきたのである。

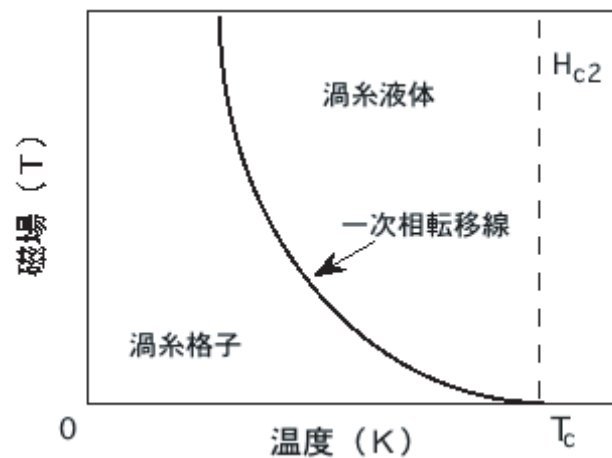


Figure 3: ランダムネスがないときの渦糸相図

#### 4 渦糸液体、ブラッグガラス、渦糸ガラス

図4に高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の最近まで議論されてきた渦糸相図を示す。この物質は高温超伝導体中で最も異方性が大きくかつクリーンであるため、相転移がもっとも明確に見える系の一つである。高温高磁場では2の効果が顕著であり、渦糸が融解し空間と時間相関を失った渦糸液体相が出現する。この相では有限の電気抵抗が現れ、超伝導相関関数の時間平均はゼロとなるためもはや超伝導相ではない。つまりこの系では従来の超伝導体で観測される上部臨界磁場  $H_{c2}$  は存在せず、 $H_{c2}$  は超伝導揺らぎのクロスオーバー磁場の意味しか持たない。

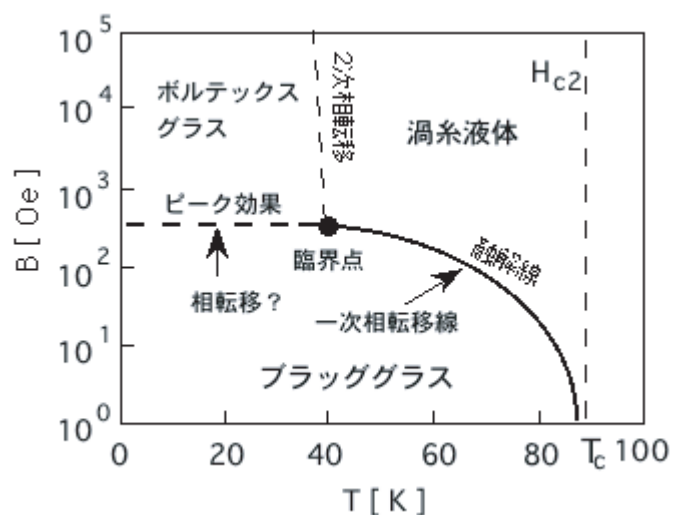


Figure 4: これまでの実験でわかっていた異方性の大きい高温超伝導体の渦糸相図

さて問題はランダムネスの効果である。1991年に米国のFisher-Fisher-Huseらによって低温高磁場で渦糸液体は、「ボルテックスガラス」といわれる相に2次相転移を起こすことが指摘された[2]。こ



の相は液体が凍結したような状態であり、時間的な相関は減衰しない。しかしながらスピングラスのような意味での長距離秩序を持った新しい熱力学的な相であり、特徴的なことは一本の渦糸を動かそうとしても渦糸系全体がそれを支えてしまうため、ゼロ電流極限で電気抵抗はゼロになる。従来の考え方では渦糸は何本かの固まりとなってピン止めポテンシャル中をホッピングしながら動く。渦糸が動くと電気抵抗が発生する。このため電流ゼロの極限でも必ず（小さいにせよ）抵抗は発生し、渦糸状態は（抵抗がゼロではないという意味で）真の超伝導ではない。これに対しボルテックスガラス相は電気抵抗ゼロの真の超伝導相である。しかしながら最近の研究では渦糸のスクリーニングの効果つまり有限の磁場侵入長の影響により、二次元系ではボルテックスガラス相は有限温度では存在しないことがわかっている。また三次元では渦糸ガラス相の存在は、かなり微妙な問題であることがわかってきた。実験でこの相の存在を示すことは電流-電圧特性のスケーリング則のべきから求めなければならず非常に難しい。個人的にはボルテックスガラス相が液体が単に凍結して動けなくなった状態が実験的に区別はできないと考えている。以下では一応ボルテックスガラスは存在するものとして話を進めたい。

低磁場相では熱揺らぎとランダムネスの効果が小さくなるのでよりオーダーした相が出現する。実際中性子回折の実験では明瞭な渦糸格子によるブラッグ散乱が観測される。ではこの相は図1の状態にあるのだろうか？1990年にドイツのNattermannは格子の周期性を、より正確に取り込んだ計算により、Larkin-Ovchinnikov長は実は渦糸格子の間隔よりも短くなっていることを示した[3]。つまりこの結果は長らく信じられてきた図1の構造に、大きな疑問を投げかけたのである。この結果は後にフランスのGiamarchiとLe Doussalによる、繰り込み群を用いた計算により支持された。さらに彼らは転位（dislocation）がこの状態では発生せず、たとえ発生しても結晶内部でループを描いて閉じてしまい系に影響を与えないことを示した。その結果長距離では相関関数は指数関数ではなく距離のべき乗で減衰することが示された。つまり乱れの効果は当初考えられたほど強くなく、渦糸格子は準長距離秩序を持つのである。したがって渦糸格子には厳密な意味での長周期性は無いもののその周期性は図1よりもはるかに遠方まで保たれる。このあたりの事情は2次元XY系のKosterlitz-Thouless転移と類似している。この転位の存在しない準長距離秩序相は「ブラッグガラス」と呼ばれる。ブラッグガラス相の存在に関しても多くの議論があったが、それを支持する証拠もなかなか見つからないのが現状である。これに対し何らかの秩序相が存在することは最近の研究でわかってきた。これについては後述する。

## 5 ブラッグガラスの相転移と奇妙な固体

最も興味を持たれる点の一つはこれらの渦糸相の間の相転移である。まず低磁場相から液体相への融解転移は、一次相転移であることが1995年イスラエルのZeldovらの微小ホール素子の実験により明らかになった[5]。またこの一次相転移線は熱揺らぎによって引き起こされるため、高温では図3の融解線に近いところに位置し、約40Kに位置する臨界点で終結すると主張された（図4）。この臨界点はもし渦糸ガラス相が存在するなら3重点となっており、これより低温ではランダムネスの効果が重要となる。ブラッグガラスと渦糸ガラスの間の境界線はあまり温度によらず、この境界を横切って磁化を測ると、いわゆるピーク効果と呼ばれる臨界電流の急激なピークが観測され、低磁場側で観測されていた中性子回折によるブラッグピークはここを横切ると消失してしまう。この転移は渦糸の弾性エネルギーとランダムポテンシャルの拮抗によって引き起こされ、低磁場では前者がまさり格子を組んだ方が安定であり、高磁場ではランダムポテンシャルにトラップされた方が安定であることに由

来する．言い方を変えると磁場をかけるに従って渦糸は柔らかくなって行き，ふにゃふにゃの状態になってくる．そのときまっすぐ整列して弾性エネルギーを得るか，ランダムに配置したピン止めにつかまってグニャグニャの状態になるか，どっちがエントロピーが低いかの問題である．長年の問題はブラッグガラスー渦糸ガラス間の転移が，熱力学的な相転移であるのかクロスオーバーなのか，そしてもし相転移であるなら何次の相転移なのかと云うことである．この問題は第二種超伝導体において30年以上謎であった問題である．もし単なるクロスオーバーであるなら，独立した渦糸相の存在自体が疑われるため，ブラッグガラス相の存在が疑われることになる．しかしながらこの領域での実験は極めて困難であった．その理由はこの領域では強いピン止めのため磁化が非可逆となり，磁場を変化させると系が非平衡状態になってしまい，系の緩和現象を相手にしなくてはならなくなるからである．

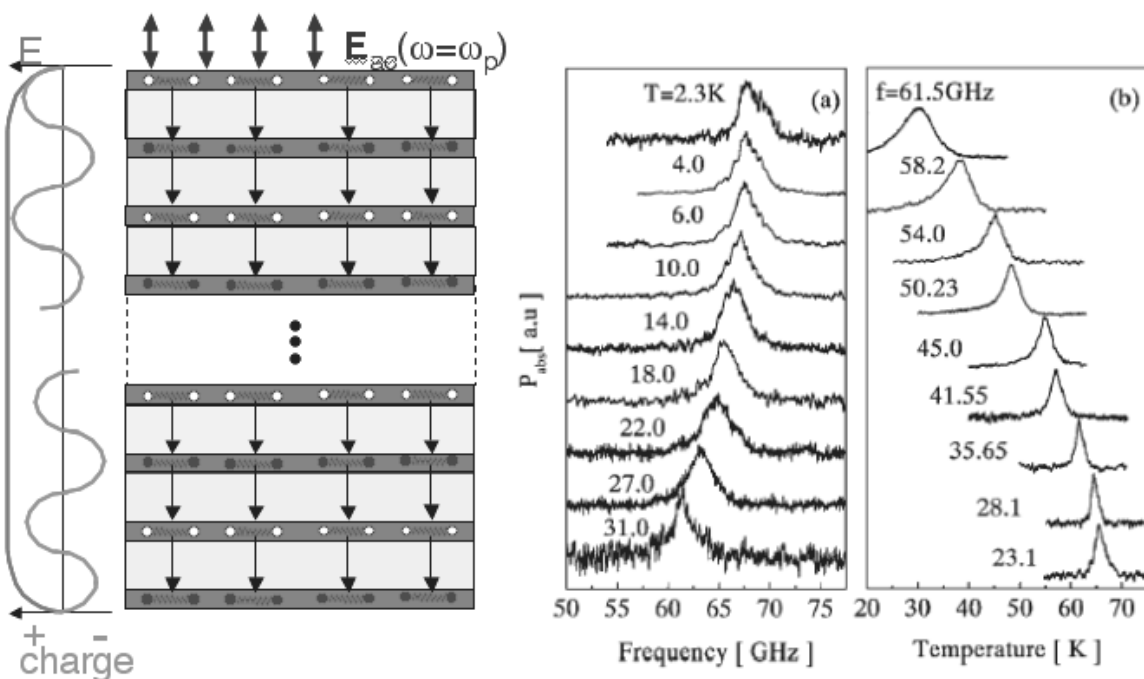


Figure 5: 左：ジョセフソン・プラズマ振動．プラズマ周波数に対応した電場 $E_{ac}$ を試料に垂直にかけると，クーパー対のジョセフソン接合を介したプラズマ振動が試料全般に伝搬する．右：ジョセフソンプラズマ共鳴．

我々はジョセフソン・プラズマ共鳴の実験によりこの問題を解決した[6]．高温超伝導体の様に異方性の強い系では面間方向に伝導面はジョセフソン効果により結合している．このときジョセフソン接合したジョセフソン接合を介してクーパー対がプラズマ振動をするが  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+}$  ではそのプラズマ周波数はマイクロ波領域までおいてくる．このときマイクロ波電場を伝導面に垂直にかけるとシャープな共鳴吸収が観測される(図5)．これがジョセフソン・プラズマ共鳴である．プラズマ周波数はジョセフソン接合のエネルギー  $E_J$  と比例している．高温超伝導体では，各伝導面が原子層の厚みしかなくデバイ遮蔽長が極めて短いため，試料全体に電磁波が伝わり強い強度の共鳴現象として観測される．ジョセフソン・プラズマは渦糸と強く結合するためプラズマ周波数からパンケーキ渦の

配置を知ることができる．図2 (c)で示す状態ではプラズマ周波数はパンケーキ渦がランダムであればあれほどプラズマ周波数は低くなる．

我々は試料を磁場中冷却してできるだけ平衡状態に近い状態に持ってゆき，このブラッグガラスー渦糸グラス間の転移を横切ったときのジョセフソン・プラズマ周波数の変化を実験的に求めた．この実験では導波管中でマイクロ波周波数を連続的にスイープしなければならない．そのため波長可変で強いマイクロ波の発信可能なBWO発信器を用いた．図6左図からわかる様にプラズマ周波数は渦糸が融解する線上で大きくジャンプすることを発見した．

さらにそのジャンプの大きさは図6右図で示す高温側のブラッグガラスー液体融解1次相転移と区別が付かない[7]．この結果は低温でこれまで謎であったブラッグガラスー渦糸グラス相転移が一次相転移であることの強い証拠を与える．さらにこの結果はこれまで考えられてきたように，一次相転移

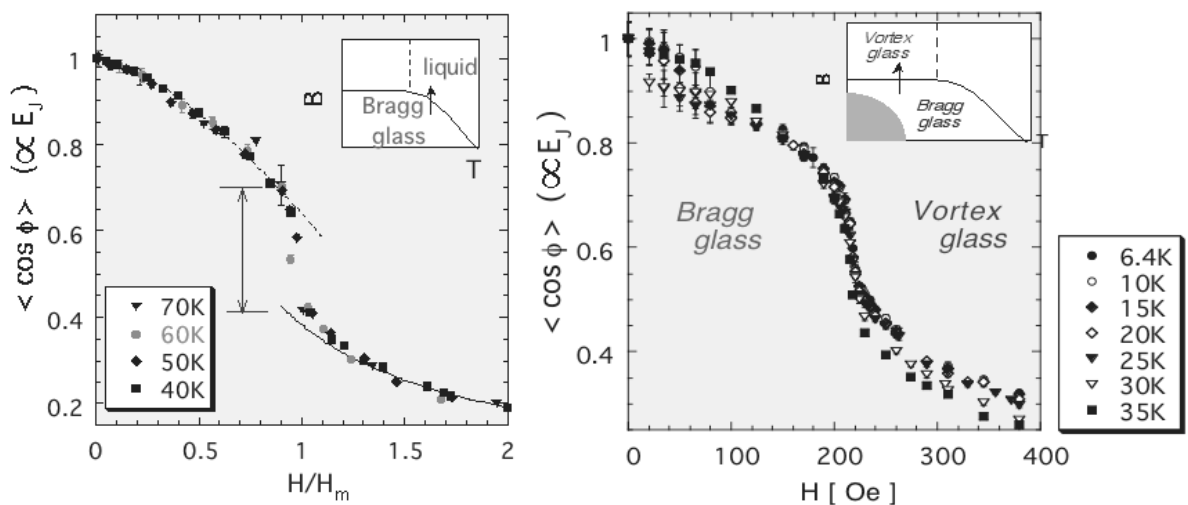


Figure 6: 左：高温のブラッグガラスー渦糸液体の融解線を横切ったときのジョセフソンプラズマ周波数の変化．融解に伴い周波数がジャンプしている．右：低温のブラッグガラスー渦糸グラスの転移線を横切った際のジョセフソンプラズマ周波数の変化．転移に伴い周波数はジャンプしており左の図と区別はできない

は40K 近傍の臨界点で終結するのではなく，絶対零度まで続いていることを示唆している．このようにして最近ほぼ確定した渦糸の相図を図7に示す．この結果は低磁場に一次相転移により独立した渦糸相の存在を示唆しており，ブラッグガラス相の存在を示唆する．この図をランダムネスがない場合の図3と比較してみると面白い．ランダムネスがない場合に低温でほぼ垂直に立ち上がっていた一次相転移線は，ランダムネスのために出現した新しいブラッグガラス相のために，ほぼ平行になってしまうのである．

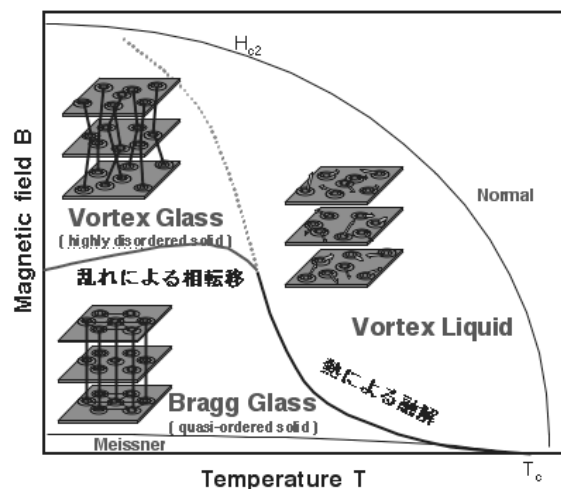


Figure 7: これまでの研究で明らかとなったボルテックスマターの相図

さらにその後イスラエルのグループによるマイクロホールプローブと交流磁場とを巧妙に組み合わせた実験でブラッググラス-渦糸グラス間の一次相転移線は温度が下がるとともにわずかながら傾く、つまり転移磁場が温度が減少すると減少して行く事が明らかとなった。このことは低温で磁場一定で温度を変えて一次相転移線を横切ると、Clausius-Clapeyron の関係から「より整列した渦糸格子よりもランダムな渦糸グラスのほうがエントロピーが低い」領域があることを意味する。言い方を変えたとこの領域のブラッググラスは「奇妙な固体」であるともいえる。また図7からわかることは従来の超伝導体では相転移線は $H_{c2}$ であったのが高温超伝導体では前述のように $H_{c2}$ はクロソオーバー磁場であり相転移線は極めて低いところに位置していることである。

## 6 まとめ

以上ボルテックスマターの物理の現状を簡単に報告した。他の異方性がもっと小さな系、例えば高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  や有機超伝導体でも若干の違いはあるが基本的には同じであると考えられる。ここではランダムネスを点欠陥として扱ったが、重イオン照射等により円柱状の欠陥も作ることができる。この場合には「ボーズグラス」という新しい相が現れることも知られている。ここ10年来の研究で渦糸系の相図の理解はかなり進んだが、未だに多くの未知の部分を含んでおりこれから解明すべき問題も多く残っている。さらにほとんどわかっていないのは渦糸の内部電子構造と渦糸のダイナミクスでありこれからの大きな課題の一つである。

## 7 余談

余談であるが最後に我々がこの研究で用いたBWO 発信器についてふれたい。この周波数帯のマイクロ波はもともと軍事産業の領域であり装置の入手が困難であった。東西冷戦が終結したおかげでロシアがこの周波数帯の発信器を市場に出し始めた。我々が用いたBWO発信器もロシア製であり、湾岸戦争の際にクウェートに侵攻したイラクのサダム・フセインが、イスラエルに向けて発射したスカッド・ミサイルの誘導装置に同種のもが使われていたらしい。ただしスカッド・ミサイルの命中率は低かったらしいし、パトリオット・ミサイルにも迎撃されたと聞く。また共同研究者のロシア人 Gaifullin 氏によるとウラジオストックのロシア極東艦隊ではBWO発信器を用いて日本海に潜行する潜水艦を検出しようとしていたそうである。

## 参考文献

- [1] A.I. Larkin and Y.N. Ovchinnikov, J. Low Temp. Phys. 34, 409 (1979).
- [2] D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, and D.A. Huse, Phys Rev. B 43, 130 (1991).
- [3] T. Nattermann, Phys Rev. Lett. 64, 2452 (1990).
- [4] T. Giamarchi and P. Le Doussal, Phys. Rev. B 55, 6577 (1997).
- [5] E. Zeldov et al., Nature 375, 373 (1995)
- [6] Y. Matsuda et al., Phys. Rev. Lett., 75, 4512 (1995), 78, 1972 (1997), M. Kosugi et al. Phys. Rev. Lett. 79, 3763 (1997), M.B. Gaifullin et al. Phys Rev. Lett. 83, 3928 (1999).
- [7] M.B. Gaifullin et al. Phys. Rev. Lett. 84, 2945 (2000).

# 磁性強誘電体ビスマス・鉛 - 3d 遷移金属ペロブスカイト

Bi, Pb-3d Transition Metal Perovskites as Magnetic Ferroelectrics.

東 正樹

京都大学化学研究所

Masaki Azuma

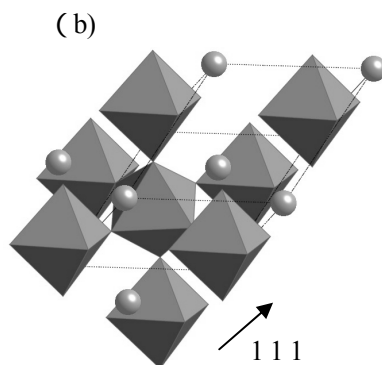
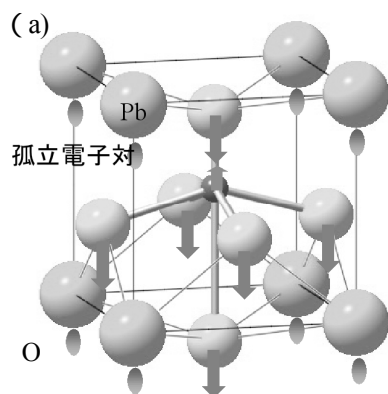
Institute for Chemical Research, Kyoto University.

## 1. はじめに

磁性と強誘電性の共存する材料は Multiferroics\* と呼ばれ、次世代メモリ材料、センサー材料等への応用の期待から、現在盛んに研究されている。メモリ材料とした場合、電荷のある無し、又は磁石の S・N の 2 通りで表される情報をそれらを掛け合わせた 4 通りで表現出来るため、 $4^n$  ( $n$  は記憶子の数) の情報を記録できることになり、容量が飛躍的に増大する。また、誘電特性と磁性の相関が強く、電場によって磁化の向きをコントロールできるならば、消費電力を劇的に低減した磁気メモリを実現できる。しかしながら、現実の磁性強誘電体は珍しく、また、ほとんどが磁化の小さい反強磁性である。

磁性強誘電体の候補物質として、ビスマス・鉛と、磁性を持つ遷移金属元素を組み合わせた酸化物 (代表的な物としてはペロブスカイト) が考えられる。強誘電性は反転対称のない、歪んだ結晶構造がもたらす性質である。3 価のビスマス・2 価の鉛は強い共有結合性のために酸素を引きつけようとするし、また、 $6s^2$  の孤立電子対が立体障害として働くため、歪んだ結晶構造を安定化する傾向がある。実際、ペロブスカイト  $\text{PbTiO}_3$  は非磁性であるものの代表的な強誘電体であるし、 $\text{BiFeO}_3$  は  $T_N=643\text{ K}$ 、 $T_C=1103\text{ K}$  の反強磁性強誘電体であることが知られている。

$\text{PbTiO}_3$  の結晶構造を図 1 (a) に示す。ここでは上記のように、酸素イオンが  $\text{Pb}^{2+}$  の孤立電子対を避けるように変位し、さらに、近づいた方の Pb イオンと強く共有結合するため、陽イオンと陰イオ



の重心に不一致が生じる。これが電気分極の起源である。一方の  $\text{BiFeO}_3$  は、図 1 (b) の様な菱面体晶の構造をしている。ここでは 111 と記した方向に誘電分極があるのだが、その大きさは  $5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と、 $\text{PbTiO}_3$  の  $58\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  に比べるとはるかに小さい。この  $\text{BiFeO}_3$  につ

図 1 .  $\text{PbTiO}_3$  (a) と  $\text{BiFeO}_3$  (b) の結晶構造 .

\* multiferroics という言葉は、実はきちんと定義されていない。二つ以上の「強性」が共存する物質だが、自発磁化と自発分極を併せ持つ、すなわち弱強磁性を含むのが一般的であろう。本文中では磁性と強誘電性、と書いたが、この「磁性」という言葉も、磁石につくものを指すのか、長距離秩序を持たないものまで含むのか、なかなか曖昧である。

いては、最近になって  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル成長させた薄膜が  $\text{PbTiO}_3$  構造をとり、そのために、室温で  $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  という非常に大きな誘電分極と、自発磁化のある弱い強磁性を併せ持つことが報告され、注目を集めている[1]。

常圧で合成できる  $\text{Bi} \cdot \text{Pb}$ - $3d$  遷移金属ペロブスカイトはこれら 2 つだけだが、高圧合成による探索が 1960-70 年代に盛んに行われ、 $\text{BiMO}_3$  ( $M: 3d$  遷移金属元素)のうち  $M=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ [2,3]、並びに  $\text{PbCrO}_3$ [4]が合成できることが報告された。しかしながら、 $\text{BiMnO}_3$  が  $T_C=110 \text{ K}$  の強磁性体、それ以外が反強磁性体であることは分かっていたものの、残念ながら当時の実験技術では、高圧合成で得られる少量の試料を用いては、十分な構造解析や物性測定を行うことが出来ていない。この  $\text{BiMnO}_3$  については 1999 年、阿藤らによって、粉末中性子回折を用いた構造解析が行われて強磁性強誘電体であることが判明し、この分野が活発化するきっかけとなった[5]。

我々は得意とする高圧合成と放射光 X 線粉末回折による構造解析を用いて、これら一連の  $\text{Bi} \cdot \text{Pb}$ - $3d$  遷移金属ペロブスカイトの研究を行った。その結果、 $\text{BiCrO}_3$ 、 $\text{BiCoO}_3$ 、 $\text{BiNiO}_3$ 、 $\text{PbVO}_3$  の構造と物性を明らかにし、さらに、その過程で得られた知見を用いて設計した、新しい強磁性強誘電体  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  の合成に成功した。これらの成果をご紹介します。

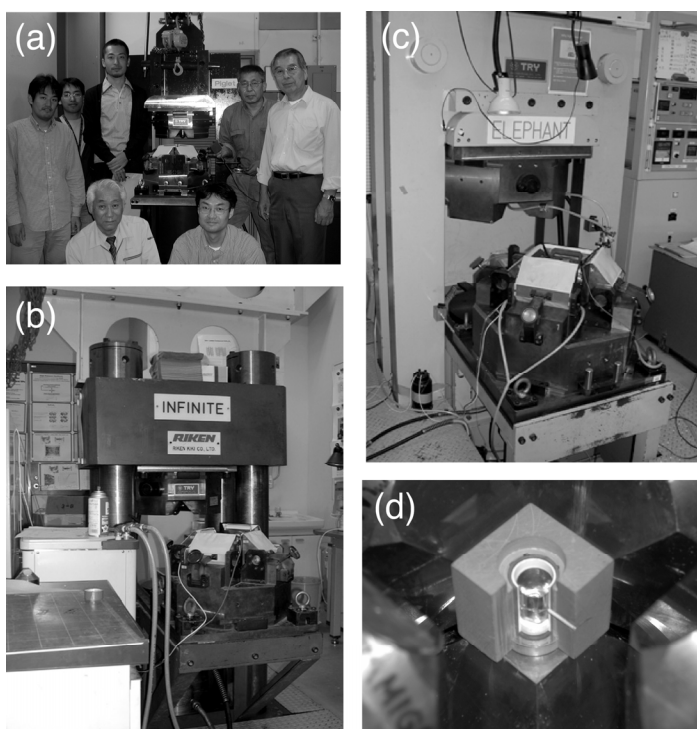


図 2. キュービックアンビル型高圧合成装置 Piglet (a), Infinite (b), Elephant (c) と Elephant の試料部 (d)。

## 2. $\text{BiCrO}_3$ と $\text{BiMnO}_3$

$\text{BiCrO}_3$  の合成は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を原料に、 $4 \text{ GPa}$   $700 \sim 1000$ で行った[6]。図 2 は合成に用いるキュービックアンビル型高圧装置と、その試料部である。Spring-8 のビームライン BL02B2 の大型デバイセラーカメラを用いて行った放射光 X 線粉末回折実験の結果、室温で図 3 (a) の、 $\text{BiMnO}_3$  と同様の結晶構造を持つことが分かった。空間群が  $C2$  なので、 $b$  軸 (紙面に垂直) 方向に自発分極を持つ。点電荷を仮定して、構造パラメータから計算した分極値 (結晶を等方的なイオンの集まりとし、理想位置からの変位と電荷の積を計算) は約  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  である。また、これらはそれぞれ  $770 \text{ K}$ 、 $440 \text{ K}$  で図 3 (b) の  $\text{GdFeO}_3$  型 (反転対称あり) へと構造相転移を起こす。反転対称のない構造からある構造への変化であるから、この転移は強誘電転移に対応している。

室温での結晶構造を詳しく比較すると、面白い事が分かる。図 3 (c) は  $\text{BiMnO}_3$  の結晶構造の一部である。単位胞には  $\text{BiMnO}_3$  というユニットが 4 つ入っており、 $\text{Mn}$  には 3 つの結晶学的サイトが存在する。それぞれの  $\text{Mn}$  イオンは 6 つの酸素が形成する 8 面体のほぼ中心に位置するのだが、その  $\text{Mn-O}$  距離は等しくない。図中で太く描いてあるのは長い  $\text{Mn-O}$  結合である。 $3d$  遷移金属ペロブスカイトに



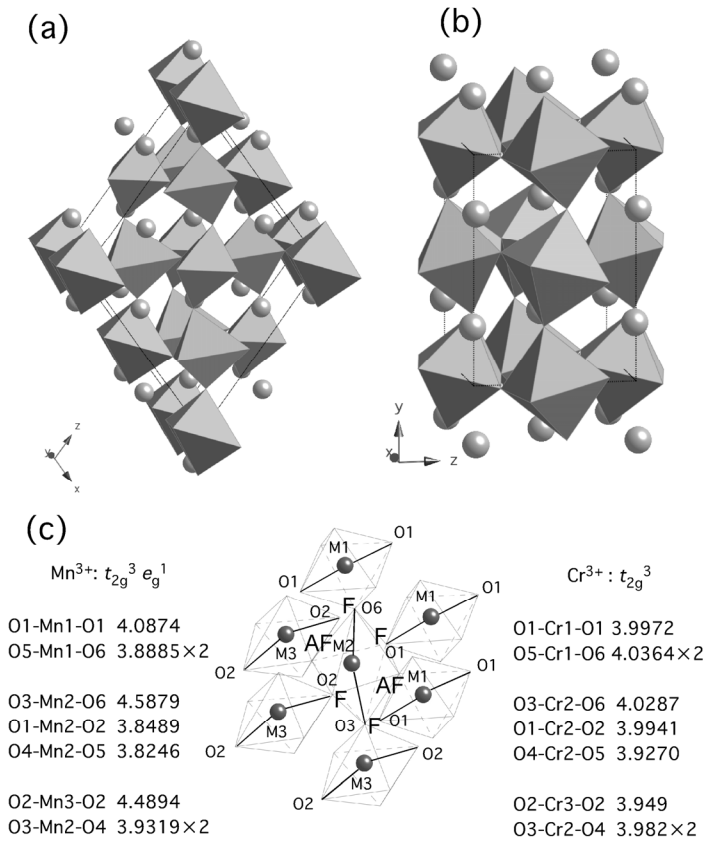


図 3.  $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$  の室温 (強誘電) 相 (a) と高温 (常誘電相) (b),  $\text{MO}_6$  面体の結合 (c).

作用が働くことが知られている。これが  $\text{BiMnO}_3$  の強磁性の起源である[7]。一方、我々が決定した  $\text{BiCrO}_3$  の結晶構造においては、それぞれの 8 面体内の 3 つの O-Cr-O 結合長はほぼ等しい。これは  $\text{Cr}^{3+}$  の電子配置が  $t_{2g}^3$  でヤーンテラー歪みが存在しないため、 $\text{BiMnO}_3$  のような軌道秩序も生じない。このため  $\text{BiCrO}_3$  は強磁性体ではなく、 $T_N=116\text{ K}$  の反強磁性体である。

### 3. $\text{PbVO}_3$ と $\text{BiCoO}_3$

鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトとしては、 $\text{PbTiO}_3$  の他には  $\text{PbCrO}_3$  が立方晶の反強磁性体であるとの報告があるだけである。 $\text{PbMnO}_3$  は面共有で連なるオクタヘドロンを含む、ヘキサゴナルペロブスカイトと呼ばれる構造で、いわゆるペロブスカイト構造ではない。バナジウムは周期表でチタンとクロムの間に存在し、 $\text{PbVO}_3$  もペロブスカイト構造を取ることが期待されたので、高压合成を試みた。出発原料は  $4\text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$  で、合成条件は  $6\text{ GPa} \cdot 1000$  である。放射光 X 線粉末回折実験の結果、 $\text{PbVO}_3$  は空間群  $P4mm$  の  $\text{PbTiO}_3$  型構造を持つことが分かった[8]。結晶構造を図 4 に示す。室温で  $a=3.80391\text{ \AA}$ ,  $c=4.67680\text{ \AA}$  であるから、正方晶歪みの大きさを表す  $c/a$  は 1.229 と、代表的な強誘電体

においては、8 面体型結晶場の効果のために 5 つの d 軌道は 3 つの  $t_{2g}$  軌道と 2 つの  $e_g$  軌道に分裂している。 $\text{Mn}^{3+}$  の電子配置は  $t_{2g}^3 e_g^1$  であるので、2 つある  $e_g$  軌道のうち、 $d_{3z^2-r^2}$  に相当する軌道だけが一つの電子で占有される。その結果、 $d_{3z^2-r^2}$  が指す方向の 2 つの酸素イオンは Mn イオンから遠ざかって  $d_{3z^2-r^2}$  軌道のエネルギーを下げ、逆に  $d_{x^2-y^2}$  が指す方向の 4 つの酸素イオンは Mn イオンに近づく (ヤーンテラー効果)。すなわち、長い Mn-O 結合は、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道の方向を示している。 $d_{3z^2-r^2}$  軌道は 3 次元的な秩序を持っており、直線的な Mn  $-(d_{3z^2-r^2})$ -O- $(d_{3z^2-r^2})$ -Mn という、強い反強磁性の相互作用を媒介する結合は存在しない。図中に F と書いたところでは、片方の Mn は酸素の方に  $d_{3z^2-r^2}$  軌道を向けているが、もう一方の Mn の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道はそれに直交している。このような場合、二つの Mn イオンのスピン間には強磁性の相互

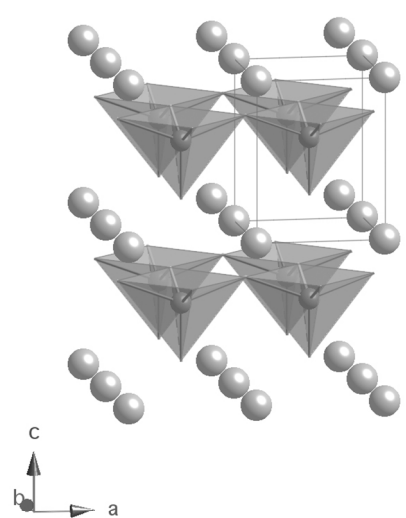


図 4.  $\text{PbVO}_3$ ,  $\text{BiCoO}_3$  の結晶構造。大きな丸が  $\text{Pb(Bi)}$ ,  $\text{V(Co)}$  は酸素のピラミッド中に位置する。

である  $\text{PbTiO}_3$  ( $c/a=1.064$ ) よりさらに大きい。このため、点電荷を仮定した分極の計算では、 $101 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  という非常に大きな値が見積もられる (同様に計算した  $\text{PbTiO}_3$  の分極は  $57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。結晶構造の特徴は、酸素の作る 8 面体の中心からの  $\text{V}^{4+}$  の変位が大きく、8 面体と言うよりは、ピラミッド型の配位になっていることである。同様のピラミッド型の配位は  $(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$  などでも見られるので、これは  $\text{V}^{4+}$  の特性を反映していると思われる。残念ながらこの大きな歪みのため、抗電場も大きく、粉末焼結体試料を用いた測定では、分極の反転は観測されていない。また、酸化されて  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  になる 600 K 以下では、強誘電転移に伴う立方晶への構造変化も観測されていない。この構造転移は圧力を印加することで起こすことができる。圧力下での粉末 X 線回折実験の結果、3.5 GPa で正方晶への転移があることが判明した。この際、絶縁体・金属転移も起こる。

また、 $\text{BiCoO}_3$  も同様の  $\text{PbTiO}_3$  型構造を持つことが分かった[9]。こちらでは点電荷から見積もった分極は  $120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  に達する。この物質は  $T_N=470\text{K}$  の反強磁性体であるが、残念ながら絶縁性が悪く、強誘電体としての特性は期待できない。

#### 4. $\text{BiNiO}_3$

$\text{RNiO}_3$  ( $R$ : 希土類元素) は、希土類元素の種類によって系統的に金属・絶縁体 (M-I) 転移の温度を変える。小さい希土類元素である  $R = \text{Lu-Ho}$  の場合、室温では単斜晶絶縁体で、高温で斜方晶金属となる。絶縁体化は、 $2\text{N}^{3+} \text{Ni}^{(3+\delta)+} + \text{Ni}^{(3-\delta)+}$  と表される電荷不均化のためであると考えられている。M-I 転移温度 ( $T_{\text{MI}}$ ) は  $R$  が大きくなるに従って低下して行き、 $\text{LaNiO}_3$  だけは最低温まで菱面体晶の構造と金属伝導を保つことが知られている。 $\text{BiNiO}_3$  は  $\text{RNiO}_3$  の一つとして見た場合、 $\text{Bi}^{3+}$  のイオン半径が  $\text{La}^{3+}$  のそれとほぼ同じ大きさであることから菱面体晶、又は立方晶であることが期待される。一方  $\text{BiMnO}_3$  と似て (共に  $e_g^1$  電子構造)、強磁性強誘電体である可能性もある。

市販の  $\text{NiO}$  は反応性が悪く、また  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  という試薬は入手不能なため、試料は以下のようにして用意した。まず、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と金属  $\text{Ni}$  を硝酸に溶かす。それを蒸発乾固し、得られた粉末を空气中 750 で熱分解して、微粒子の酸化物原料を得た。そこに重量比で 20% の  $\text{KClO}_4$  を混ぜ込み、金カプセルに封入、6GPa 1000 の条件下、30 分熱処理することで  $\text{BiNiO}_3$  が得られた[10]。

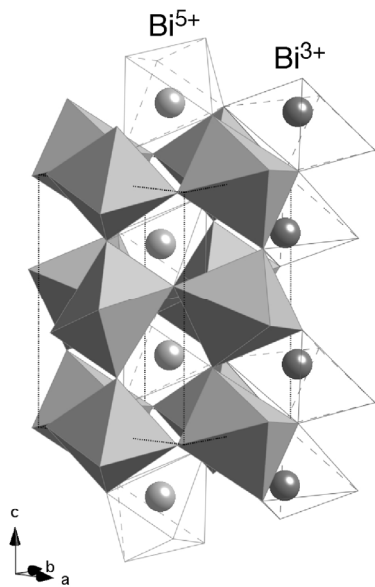


図 5.  $\text{BiNiO}_3$  の結晶構造。

放射光 X と中性子粉末回折を用いた構造解析の結果は、我々の予想を裏切るものであった。この化合物の室温構造は、図 5 に示す通り、単位胞こそ  $\text{GdFeO}_3$  型と同じペロプスカイトの  $2a \times 2a \times 2a$  だが、三斜晶に歪んでおり、ピスマス、ニッケルにはそれぞれ 2 つ、4 つのサイトが存在する。原子間距離から bond-valence sum を計算したところ、2 つのピスマスはそれぞれ 3 価と 5 価に不均化しており、そのためニッケルが 2 価に還元されていることが明らかになった。すなわちこのペロプスカイトは  $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$  ではなく、 $\text{Bi}^{3+}_{1/2}\text{Bi}^{5+}_{1/2}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  だったのである。このため、系はスピン 1 を持つ反強磁性絶縁体である。理想的なペロプスカイト構造においては、A サイトのイオンは酸素に 12 配位されているが、構造の歪みと共に配位数は減少する。一方  $\text{BaBiO}_3$  に見られるように、大きい A サイトイオンと組み合わせると、酸素イオンとの強い共有結合性のため、Bi はしばしば B サイトに安定化されうる。 $\text{BiNiO}_3$  においては、A サイトに居ながらも  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{5+}$  はそれぞれ酸素イオンを近くにひき寄せ、酸素 6 配位の歪んだ 8 面体の中に入って

いる．それぞれの 8 面体は稜共有の 2 量体を形成している．ビスマスの一部ランタンで置換した  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$  では  $\text{Bi}^{3+}$  と  $\text{Bi}^{5+}$  への不均化が解けて，温度誘起の絶縁体 - 金属転移が生じる[11]．この際に，低温（絶縁体）の三斜晶構造から高温（金属）の  $\text{GdFeO}_3$  型構造へと構造相転移を伴うことも確かめている．

### 5. デザインされた新しい強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$

以上の様に探索した  $\text{BiMO}_3 \cdot \text{PbMO}_3$  は， $\text{BiMnO}_3$  以外すべて反強磁性体で，磁気メモリー材料には適さない．金森-Goodenough 則によって強磁性が期待される直線的な遷移金属-酸素-遷移金属配置には，図 6 に示す 2 通りがある．このうち (a) は  $\text{BiMnO}_3$  で実現している軌道秩序で，これは物質設計で引き起こせる類のものではない．しかしながら，もう 1 つの (b) の配置 -  $e_g$  電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを，酸素を挟んで配置する - は，ペロブスカイト構造において，2 種のイオンを互い違い（岩塩型）に配置すれば実現できる．こうした化合物は一般にダブルペロブスカイトと呼ばれ，2 種のイオンの配列は，両者の電荷とイオンサイズの違いに依存する．電荷，イオンサイズの差

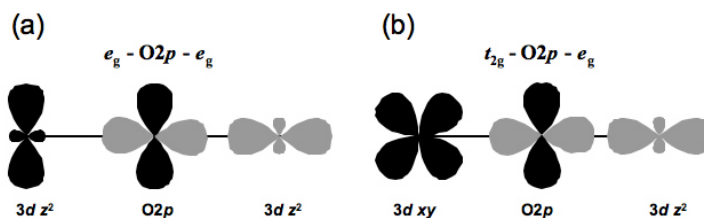


図 6. 強磁性相関が期待されるイオン配置．

が不十分な場合，2 種のイオンはランダムに配置されるが，電荷の差が 2 以上あり，さらにサイズの違いが適当であれば両者は岩塩型に配列することが知られている（サイズの違いが大きすぎると，配列は層状になる）．

$\text{Mn}^{4+}$  は  $\text{Cr}^{3+}$  と同じく  $t_{2g}^3$  の電子配置で  $e_g$  電子を持たないので， $e_g$  電子を持つ 2 価のイオンと組み合わせれば強磁性体が得られると期待される．

こうしたことをふまえ， $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  は強磁性強誘電体になるという期待のもとに合成実験を行った [20]．原料は  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{NiO}$ ，合成条件は  $6\text{GPa} \cdot 800^\circ\text{C} \cdot 30$  分，その後 Mn と Ni の秩序化の度合いを上げるため，室温まで数時間かけて徐冷している．得られた試料の粉末 X 線回折パターンは  $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$  のものと非常によく似ており，実際同様の格子定数を仮定して指数づけが出来たの

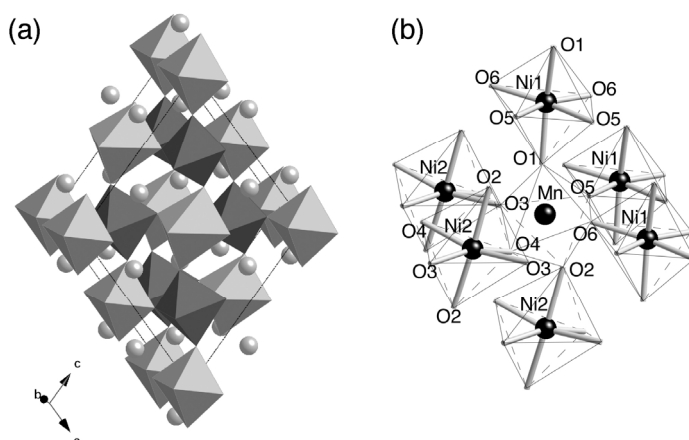


図 7.  $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  の結晶構造 (a) . 淡いのが  $\text{NiO}_6$ ，濃いのが  $\text{MnO}_6$  8 面体． $\text{NiO}_6$  と  $\text{MnO}_6$  の結合 (b) . 太線は  $e_g$  軌道．

で， $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$  の構造を初期構造としてリートベルド解析を行い，構造パラメータを精密化した．前述の通り， $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$  構造には結晶学的に 3 つの遷移金属 (M) サイトがある．単位胞に含まれる遷移金属は 4 つで，その内訳は  $\text{M1}$  が 1 つ， $\text{M2}$  が 2 つ， $\text{M3}$  が 1 つである．精密化した  $\text{M-O}$  ( $\text{M}$  は Ni 又は Mn だが，この時点ではどちらがどちらか不明) 結合長に注目すると， $\text{M2}$  サイトの

結合長が M1-O, M3-O に比べ短かった。これは, M2 の価数が M1, M3 に比べて高いことを示しており, M2 が  $Mn^{4+}$ , M1, M3 が  $Ni^{2+}$  であることが分かる。

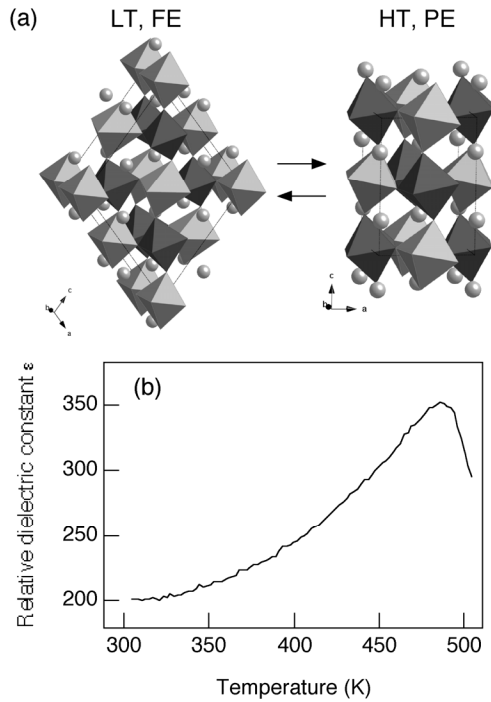


図 8.  $Bi_2NiMnO_6$  の室温 (強誘電) 相と高温 (常誘電) 相 (a), 比誘電率温度変化 (b) .

こうして決定した  $Bi_2NiMnO_6$  の結晶構造が図 7 (a) である。設計通り,  $BiCrO_3 \cdot BiMnO_3$  と同様の単位胞に,  $Ni^{2+}$  と  $Mn^{4+}$  が岩塩型に配置している。

高温での X 線回折実験の結果, 図 8 (a) に示すような, 強誘電転移に対応する構造相転移が観測された。高温相の構造は  $BiMnO_3$ ,  $BiCrO_3$  と同じ  $GdFeO_3$  型だが, B サイトを 2 種類の元素が規則配列するために対称性が低下し,  $P2_1/n$  の単斜晶になっている。また, 図 8 (b) に示すように, 誘電率は 495 K に極大を示し, 強誘電転移温度 ( $T_{CE}$ ) がこの温度であることが分かった。

前述した様に,  $Bi_2NiMnO_6$  では  $e_g^2$  電子配置の  $Ni^{2+}$  と  $t_{2g}^3$  の  $Mn^{4+}$  が岩塩型に規則配列しており, 図 7 (b) に示すように, 空の  $e_g$  軌道を持つ  $Mn^{4+}$  を囲むのは, 全て  $e_g$  軌道が占有された  $Ni^{2+}$  である。このため,  $Bi_2NiMnO_6$  は期待通りの強磁性体であった。図 9 に示すように,  $T_C$  は 140 K, 5T での磁化は  $Bi_2NiMnO_6$  あたり  $4.2 \mu_B$  である。 $Mn^{3+}$  はスピン

$3/2$ ,  $Ni^{2+}$  がスピン 1 であるから, この値は期待される  $5 \mu_B$  よりは少し小さい。これは Mn と Ni の秩序配列が完全ではなく, 一部に反強磁性的な Ni-O-Ni や Mn-O-Mn 結合があるためだと考えている。しかしながら,  $Mn^{3+}$  と  $Ni^{3+}$  のスピン (2 と  $1/2$ ) が反強磁性的に並んだ場合に期待される  $3 \mu_B$  よりは有意に大きく, 逆磁化率の切片 (ワイス温度) が正であることと併せて, 酸化状態が  $Bi_2Ni^{2+}Mn^{4+}O_6$  で, 強磁性体であることが確認された。

以上のように,  $Bi_2NiMnO_6$  は設計通りの強磁性強誘電体であった。ここで用いた, 「ピスマスダブルペロブスカイトにおいて,  $e_g$  電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを岩塩型に配列することで強磁性強誘電体を得る」というアイデアは, 他の磁性イオンの組み合わせでも実現可能である。現在も物質探索を継続中である。

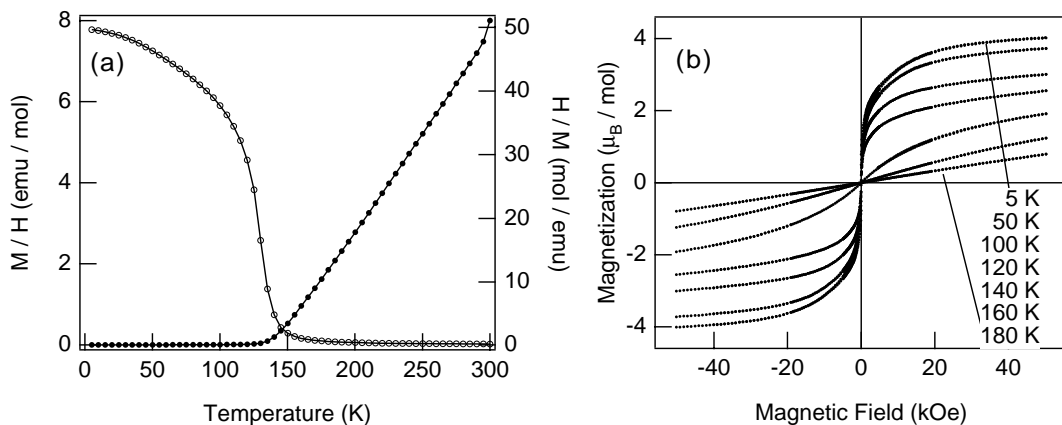


図 9.  $Bi_2NiMnO_6$  の磁化率と逆磁化率温度依存性 (a), 等温磁化曲線 (b) .

## 6. おわりに

この研究は多くの方々の協力のもとにおこなわれています。ピスマス、鉛ペロブスカイトの研究の一部は現理研の新高誠司博士，現物材機構の Alexei Belik 博士，現早稲田大学の石渡晋太郎博士の手による物です。また， $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$  の開発は大学院生の高田和英君によって行われました。Spring-8 BL02B2 での粉末 X 線回折は名大工の西堀英治講師，坂田誠教授，JASRI の高田昌樹主席研究員と加藤健一氏の協力を得て行っています。この研究の一部は科学研究費補助金（文部科学省中核的研究拠点（COE）形成プログラム「京都大学元素科学研究拠点」を含む）と科学技術振興事業団戦略的基礎研究推進事業（さきがけ研究）の補助を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh: *Science*, **299**, 1719 (2003).
- [2] F. Sugawara, S. Iiida, Y. Syono, S. Akimoto: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**, 1553 (1968).
- [3] Yu. Ya. Tomashpol'skii, E. V. Zubova, K. P. Burdina, Yu. N. Venevtev: *Sov. Phys. –Crystallogr.*, **13**, 859 (1969).
- [4] W. L. Roth, R. C. DeVries: *J. Appl. Phys.*, **38**, 951 (1967).
- [5] T. Atou, H. Chiba, K. Ohoyama, Y. Yamaguchi, Y. Syono: *J. Solid State Chem.*, **145**, 639 (1999).
- [6] S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata: *Solid State Ionics*, **172**, 557 (2004).
- [7] A. Moreira dos Santos, A. K. Cheetham, T. Atou, Y. Syono, Y. Yamaguchi, K. Ohoyama, H. Chiba, C. N. R. Rao: *Phys. Rev. B*, **66**, 064425 (2002).
- [8] A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa, M. Takano: *Chem. Mater.*, **17**, 269 (2005).
- [9] 新高誠司，東正樹，高野幹夫，西堀英治，高田昌樹，坂田誠: 日本物理学会講演概要集 第 59 巻 第 1 号 27aXB-3, p. 511 (2004).
- [10] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Kato: *J. Mater. Chem.*, **12**, 3733 (2002).
- [11] S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, I. Terasaki, M. Takano: *Phys. Rev. B*, **72**, 045104 (2005).
- [12] M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa, M. Takano: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8889 (2005).

## 光ピンセット

Optical tweezers.

西山 雅祥, 岡本 憲二

京都大学 大学院理学研究科 化学専攻

M. Nishiyama & K. Okamoto

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

光ピンセット (Optical Tweezers) とは、光を回折限界に集束させることで、溶液中の微粒子などをその集光点に捕捉する光技術である。この光学系を光学顕微鏡に導入することで、研究対象となる微小物体を顕微鏡で観察しながら、非接触・非侵襲で捕捉し、三次元的に自由に動かすことが可能となる。この「光の手」は、マイクロメートルスケールの物体の物性評価や生体分子の1分子計測、細胞の顕微操作など様々な分野で利用されている。本稿では、光ピンセットの原理と装置の概略を説明した後、生命科学分野での応用例について紹介したい。

### 1. 光ピンセットの原理

光は運動量を持つ。このことは、光を電磁波としてとらえる電磁気学の立場からも、質量を持たない光子としてとらえる量子力学の立場からも容易に示すことができる。したがって、光が反射や屈折などにより、その進行方向を変化させた場合や、光の吸収・放出が起きた場合には、運動量保存の法則により、その反作用として光の放射圧 (radiation pressure) が生じる。この放射圧は身の回りのいたるところで生じているはずだが、日常生活でそれと感ずることはない。というのも、この光の圧力は極めて小さいからである。例えば、レーザーポインターの光 (1 mW) をミラー表面に対して垂直に入射させて反射させた場合、ミラーにかかる放射圧は約 7 pN である。これは、1 気圧の気体が 70 nm<sup>2</sup> の面積に及ぼす力と同じである。この微弱な力を巧みに利用する方法を考案したのが、米国ベル研究所の Ashkin であった。

1970 年代、Ashkin は、レンズで光を集束させると、その集光点に直径がマイクロメートル程度の微粒子を捕捉する力が発生することを発見した [1]。この手法を用いると、あたかも、ピンセットでつまむように、微粒子を捕まえ、三次元的に自由に動かすことができる。今日では、この光捕捉技術は、光ピンセット、または、光源としてレーザーが通常用いられるので、レーザー・トラッピング (laser trapping) と呼ばれている。対象物を“直接”捕まえるマイクロピペットのような手法とは異なり、光ピンセットには、1) 非接触・非侵襲で対象物の捕捉・操作をおこなえる、2) トラップ光を遮断すれば容易に放すことができる、3) 多数の粒子を同時にそれぞれ干渉することなく制御できる、などのメリットがある[2-6]。

放射圧は光の運動量保存則に則り、反作用としてはたらくのだから、通常はモノを「押す力」として作用するように思える。ところが、光を集束させることで「引き寄せる力」へと変化するのである。この放射圧による捕捉原理について、微粒子の屈折率が溶媒よりも大きい場合を例として説明する。



微粒子が波長よりも大きい場合は、幾何光学を用いる。レンズで光を集光すると、微粒子に照射される光線は、微粒子内に入射する際と、射出する際において、二度屈折することになる(図1 a)。こうした光の進行方向の変化は、放射圧として微粒子に力を及ぼすことになる。詳細は省くが、様々な角度から入射する光の放射圧を足しあわせると、微粒子を集光点へと引き寄せられる力が生じるようになる。その一方で、光線には微粒子の表面で散乱される成分もあり、その合力は集光点から微粒子を遠ざける方向に力がはたらく。その結果、微粒子は、光の集光点よりも若干ずれた所を中心として捕捉される。溶液中での熱揺らぎなどの影響で微粒子が捕捉中心から遠ざかったとしても、(ある一定の範囲内であれば)図1 bに示すような復元力がはたらき、焦点付近へと引き戻される。微粒子の大きさが波長程度の場合にも、同様の説明がなされる。

次に、光の波長より十分に小さいナノメートルサイズの粒子の場合を考える。Rayleigh の光散乱理論に則り、ナノ粒子を1個の電気双極子として近似すると、周囲の電場から受ける力は Lorentz 力として得られる。Lorentz 力は、ナノ粒子と媒質の比誘電率に依存し光強度勾配に沿った方向にはたらく勾配力と、光の進行方向にはたらく散乱力の2つの成分からなる(図1 c)。レンズを用いて十分に大きい角度から光を集光させると、勾配力を散乱力よりも大きくすることができるため、ナノ粒子

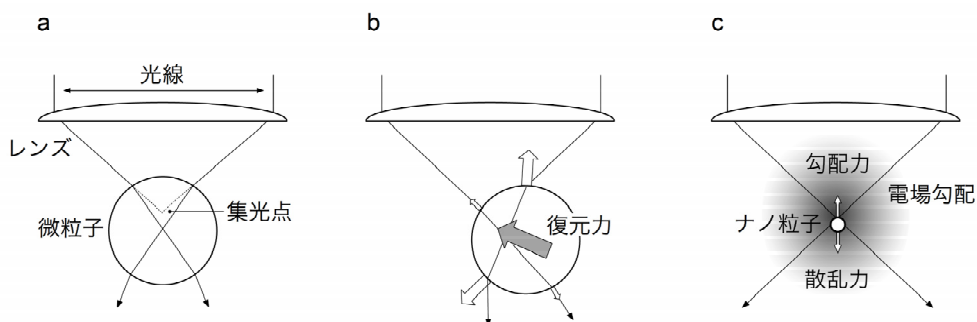


図1 光ピンセットの捕捉原理 微粒子の屈折率(誘電率)が溶媒よりも大きい場合を作図している。a, b 光の波長よりも大きな微粒子が捕捉される場合。なお、bにおける白抜き矢印は、光の進行方向が変わることで微粒子に及ぼす反作用の力を表している。c 光の波長よりも小さな物体が捕捉される場合。

**Box.1 電磁波エネルギーの立場からみた光ピンセットの捕捉原理[7]**

誘電率  $\epsilon_0$  の溶媒中でレーザー光を集光させた時、集光スポット近傍にある座標での電場強度を  $E_0(x, y, z)$  とする。誘電率  $\epsilon_p$  の微粒子を集光点付近に侵入させた場合、電場は擾乱を受けないと仮定すると、系のエネルギー変化  $W$  は、電場エネルギー密度を微粒子の体積で積分し、

$$W = -\alpha \cdot \int_{\text{Particle Volume}} \frac{\epsilon_0}{8\pi} \cdot E_0^2 \cdot dV, \alpha = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_0} - 1$$

となる。系全体のエネルギーを下げるには、電場強度の高い領域を誘電率の高い物質で埋めれば良いことになる。つまり、捕捉対象が溶媒よりも大きな誘電率(屈折率)をもつ場合は捕捉され、逆の場合は捕捉できないと解釈できる。また、集光スポットは光軸にそって細長い形状であるので、回転楕円体やチューブ構造などのアスペクト比の大きな物体が、顕微鏡下で立ち上がり光軸に沿った方向でより安定して捕捉されることも、簡潔に説明される。

を焦点付近に引き寄せトラップすることができるようになる。

一般的に、光ピンセットで集光点に捕捉できる物体の条件として、レーザー光の波長に対して透過率が高く、溶媒よりも屈折率が高いことが挙げられる。以上のような条件を満たせば、細胞なども捕捉できる。また、金属粒子に関しては、粒径が大きい場合は表面での散乱力が大きく捕捉できないが、ナノメートル程度の粒子では捕捉可能となる。最後に、電磁波エネルギーの観点からみた捕捉原理について、Box.1 にまとめておく。

## 2. 光ピンセットの装置

一般的に、光ピンセットを用いた実験では、光学顕微鏡下で溶液中の微粒子を観察しながら、捕捉や操作が行われるので、市販の光学顕微鏡を基にして装置を構築することが多い。光ピンセットでは、回折限界にまで光を絞り込むため、焦点付近の光密度は極めて大きくなる。そこで、装置開発に際しては、光反応や熱による捕捉対象の損傷を防ぎつつ、かつ、必要な捕捉力を確保するため、光源となるレーザーと対物レンズの選択が重要となる。まず、レーザーの波長については、測定試料や溶媒が吸収を持たない領域を選ばなければならない。近赤外域の波長であれば水や有機物質による吸収がほとんどないため、一般的には Nd:YAG レーザーなど近赤外波長を持つレーザーが用いられることが多い。吸収が問題にならない場合にはグリーン系の Ar イオン・レーザーや固体レーザー等も用いられる。十分な平均出力が得られるなら、パルスレーザーを用いても差し支えない。

捕捉力を向上させるには、一般的には、レーザーの出力をあげればよい。しかしながら、先ほど触れた光吸収にともなう損傷の問題や予算的な問題を考慮すると、低いレーザー・パワーで高い捕捉力をもたらす光学系の構築が望ましい。図 2 に、無限焦点系の対物レンズを用いた場合の光ピンセットの装置図を示す。レーザー光をビームエキスパンダーや複数のレンズなどを組み合わせてビーム径を拡げた後、顕微鏡に入射させ、大きな開口数の対物レンズで集光させる。これは、光軸に対して深い角度で入射する光線成分が多いほど、大きな捕捉力へとつながるからである（対物レンズの中央付近を通る光は主に散乱力としてはたらく）。なお、通常対物レンズでは、可視領域と比べて、近赤外領域における光の透過率や結像能は大きく劣ることが多いので、選択の際には注意を要する。最適の対物レンズを選ぶためには、顕微鏡本体とは異なるメーカーの製品や特注も視野にいれることをおすすめする。筆者らは、近赤外光の透過率を向上させた特注の対物レンズ（オリンパス：Plan Apo, 1.4 oil）を用いている。この対物レンズを用いて光ピンセットの装置を構築したところ、蒸留水中にあるポリスチレン球（直径  $1\mu\text{m}$ ）を  $5\text{mW}$  のレーザー強度（ $\lambda = 1064\text{nm}$ ）でトラップできた。ただし、十分な捕捉力を得るために必要となるレーザーパワーは、実験内容により大きく異なるので、注意を要する。

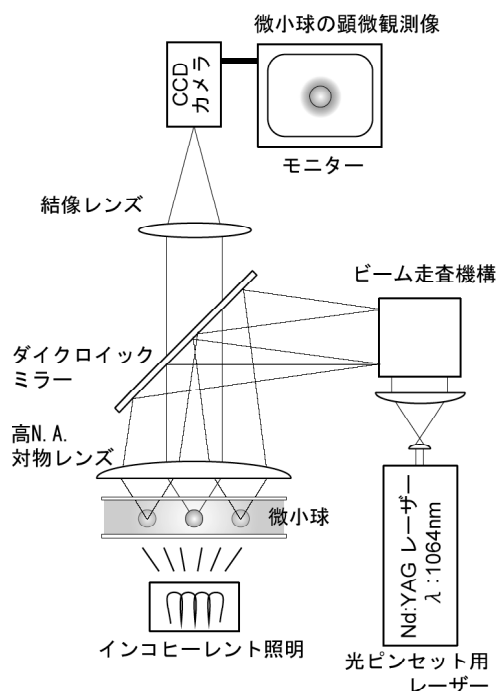


図 2 光ピンセットの装置図

次に、光ピンセットを用いたマニピュレーション技術について紹介する。顕微鏡下で微粒子を捕捉する位置を変えたり、捕捉した後に自由に動かしたりするには、トラップ光の集光位置を変えればよい。そのためには、ガルバノ・ミラーでレーザー光の反射角度をかえる方法や、音響光学素子 (Acousto-Optic Modulator; AOM) でレーザー光を回折させる方法がよく用いられている。また、“1つの手”で捕まえるよりも、“2つの手”で捕まえたほうが、向きを変えたり、回転させたりできるので便利である。2つの集光スポットをつくるには、一本のレーザー光を光学偏光素子などで分岐させたのち、顕微鏡下で異なる場所に焦点を結ばせることが多い。図3は、熊崎助教授の研究グループ(京大・理)から提供して頂いた藍藻細胞(アナベナ)を顕微鏡下で捕捉・操作している連続写真である。この場合、2つの細胞をそれぞれトラップしてから(矢印)、右側の細胞を動かすことで、数珠つなぎになった細胞全体を回転させている。

それでは、より多くの微粒子について、捕捉・操作を行うにはどうすればいいのだろうか？ 集光スポットの数が3つ以上になると、光学系が複雑になりすぎるので装置開発は容易ではない。そこで、集光スポットの数を増やすかわりに、1つの集光スポットでスキャンすることが多い。スキャン速度を十分に速くすると、微粒子は、その動きに追従できなくなり、むしろ、走査軌道全体が連続的なポテンシャルとして存在するかのように振る舞いはじめる。その結果、集光スポットの走査線上に沿って、微粒子を配列させることができる。溶液中の微粒子をアルファベット文字程度のパターンに並べる程度ならばさほど困難なことではない。その他に、スキャン速度に緩急をつけることで、走査線上にある任意の場所に微粒子を捕捉する手法もある。これは、一時的にスキャン速度を緩めると、光強度を増加させたのと同じ効果が生まれるため、その場所でのみ捕捉力が強まるからである。

さらに高度な手法として、空間位相変調器 (spatial light modulator: SLM) を用いた例を挙げたい。

SLMとは、2次元マトリックス状に配置された微小ミラーや液晶パネルから構成された光デバイスであり、それぞれのピクセル毎に透過率や位相遅れを任意に設定することができる。コンピューター制御により SLM 上に任意形状の回折格子をつくりだし、透過した光の波面を自在に変化させることができるようになる。近年では、SLMで形成させた複数の回折格子を組み合わせることで、数百個の粒子を同時に捕捉・制御を行ったり、他の手法では難しい光軸方向へのスキャンも実現されている。

最後に、入射ビームとして Laguerre-Gaussian ビームを用いる技術を紹介しよう。Laguerre-Gaussian ビームは高次の Hermite-Gaussian ビームとシリンドリカル・レンズの組み合わせで作ることができる。光軸を回転軸とした螺旋状の波面を持つのが特徴で、位相整合がとれない光軸上で光強度が0となるドーナツ状のビーム・プロファイルを持つ。通常のトラッピングでは反発される低誘電率物質をドーナツ内にトラップする試みがなされている他、Laguerre-Gaussian ビーム自体が角運動量を持つことから、トラップしたものを回転させる試みなどがなされている。

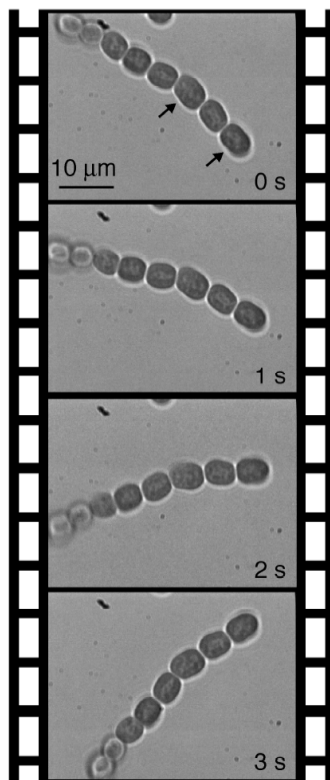


図3 植物細胞の光操作

### 3. 光ピンセットの応用例

光ピンセットの生命科学分野への応用例として、細胞内での物質輸送などを担っているキネシンの1分子力学計測に関して紹介する。キネシンは、チューブリン分子の重合体である微小管に沿って、ATPの加水分解反応を行いながら滑り運動を発生させており、その化学・力学エネルギー変換効率は最大40%にも達している。西山らは、この優れたエネルギー変換メカニズムを明らかにするため、キネシン1分子が発生する変位と力を高感度検出できる顕微鏡の開発を行ってきた[8]。

図4 aに、西山らが開発したキネシン1分子の運動計測の概念図を示す。一般に、タンパク質1分子は10ナノメートル程度の大きさであり、また、誘電率が小さいため、光ピンセットで直接捕まえることはできない。そこで、本研究では、キネシン1分子をビーズ（ポリスチレン製ラテックス球）表面に吸着させておき、このキネシンつきビーズを光ピンセットで捕捉、操作することになる。キネシンがガラス表面にある微小管と結合すると、滑り運動を発生しはじめる。集光したレーザー光で斜めからビーズを照明し、その散乱光を暗視野像として四分割光ダイオードに投影する。つまり、キネシンつきビーズの運動を4つある光センサーに入射する光量の変化として検出するわけである。この手法をもちいると、キネシン1分子が発生するナノメートルの変位をマイクロ秒の時間分解能（世界最高の分解能）で計測できるようになる[8]。

図4 bは、キネシン1分子が微小管に沿って発生する変位の測定例である。キネシンがトラップされたビーズを引っ張りながら運動すると、捕捉中心からの変位に比例した力が加わるので（フックの法則）、キネシン分子の運動速度は徐々に低下していく。キネシン1分子が負荷に逆らって発生できる最大力は約7 pNである（もし、ビーズに複数のキネシンが吸着していると、最大力はより大きな値となるので、「1分子」の確認を行う際には良い指標となる）。変位トレースの一部を拡大すると、キネシンがステップ状の変位を繰り返し発生しながら運動する様子がみとれる。このステップの大きさは、ATP濃度や力の大きさに依存せず、常に8 nmであった。それでは、キネシンのステップサイズは、どのようにして決められているのだろうか？ヒトの歩幅は足の長さで決められるのだが、キネシンの場合は滑り運動の際にレールとなる微小管によって決められている。微小管の構成単位はチューブリンダイマーであり、その長さはちょうど8 nmである。以上のような実験結果をもとにすると、「キネシンは微小管によってあらかじめ定められた次の結合部位へと規則正しく移動する」「決定論的な」運動モデルがふさわしいように思える。

しかしながら、その一方で、力の大きな領域（ $>5$  pN）では、進行方向とは逆向きのステップや、

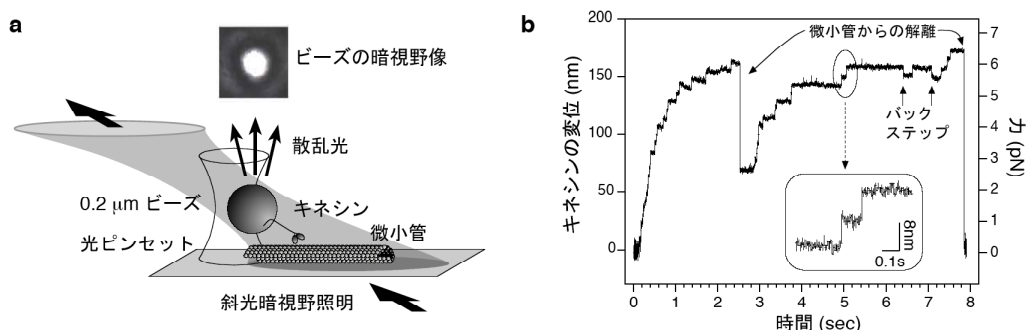


図4 キネシン・モーターの1分子ナノメートル計測 a 実験系の概念図, b キネシン1分子が発生する変位と力。キネシンは、8nmのステップ状変位を繰り返しながら運動しており、時々、後にステップすることもある。これらの前進運動や後退運動は、確率的なステップ生成過程から発生しており、その運動特性はファインマンの熱ラチェットモデルによく似ている[9,10]。

キネシンが微小管から解離する（ビーズは光ピンセットの捕捉中心に戻る）現象が頻繁に生じている（Fig.4b）. 詳細は省くが，ステップの方向性やステップ間の時間間隔を解析したところ，「キネシンはATPを加水分解する毎に，前か後ろのどちらかにステップする」という“確率的な”モデルが浮かび上がってきた [9, 10]. これは，キネシンはATPの加水分解反応から，常に同じ力学反応を行っているのではなく，化学・力学エネルギー変換過程に確率性が介在することで，力学反応は一意に決められていないことを意味している．キネシンは，周囲の熱揺らぎを巧みに利用することで，高いエネルギー効率を達成させていると，筆者らは考えている．

#### 4. おわりに

本稿では，溶液中で微粒子を捕捉・操作する光ピンセット法について紹介してきた．現在では，光ピンセット法は，ナノメートルやマイクロメートル・スケールの世界を操る「光の手」として，物理，化学，生物学にわたる幅広い研究領域で利用されている．例えば，フォトリソグラフィを用いて作製した羽根型回転体を光ピンセットで捕捉・回転させる光ミキサーの開発や，トラップしたタンパク質の微結晶を基盤上に固定してプロテインチップを作製する試みなどもなされている[4,6]．

また，今回本文では取り上げなかったが，原子光学と呼ばれる分野では，放射圧の原理は原子の運動制御にも用いられている．単一原子を相手にする場合には，光の吸収および放出による運動量変化や，ドップラー効果などを巧みに利用することで，光ピンセットとは毛色の異なる独自の技術体系が確立されている．代表的な応用例として，真空中の原子ビームを減速させほぼ停止させる技術がある．原子ビームでは速度分布が温度で表されることから，この技術は原子のレーザー冷却（laser cooling）と呼ばれており，1997年にはノーベル物理学賞の授賞対象分野となった．また，磁気トラップと組み合わせることで絶対温度で  $\mu\text{K}$  以下の低温が実現されており，2001年ノーベル物理学賞が授賞されたボーズ-アインシュタイン凝縮（Bose-Einstein condensation）の実現にも大きな貢献を果たした．それ以外にも原子光学の工業的応用の一例として，レーザー冷却と Lorentz 力を組み合わせることでナノ構造体の形成を実現する試み [11] などもなされている．我々が日常生活をおくるなかでは体感することもない光の圧力も，ナノ・マイクロメートルスケールの世界では大きな力へと転化する．今後のさらなる発展に期待したい．

#### 参考文献

- [1] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **40**: 729-732 (1978).
- [2] 増原極微変換プロジェクト編 マイクロ化学 化学同人 (1993).
- [3] K. Svoboda, & Block S.M., *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **23**: 247-85 (1994).
- [4] 浮田宏生 マイクロメカニカルフォトニクス 森北出版株式会社 (2002).
- [5] M. P. Sheets, *Methods in Cell Biology* 55 Laser Tweezers in Cell Biology (1998).
- [6] 増原宏，細川陽一郎 レーザーが拓くナノバイオ ケイ・ディー・ネオブック (2005).
- [7] T. Tlusty, A. Meller & R. Bar-Ziv, *Phys. Rev. Lett.*, **81**: 1738-1741 (1998).
- [8] 西山雅祥 生体分子の光捕捉と運動測定 光学 **30**: 445-450 (2001).
- [9] M. Nishiyama, H. Higuchi, & T. Yanagida, *Nature Cell Biol.* **4**: 790-797 (2002).
- [10] 西山雅祥，樋口秀男 生物物理 **44**: 75-80 (2004).
- [11] H.B. Sun, H. Inouye, Y. Inouye, K. Okamoto, & S. Kawata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**: L711-L714 (2001).

## 藤吉好則理学研究科教授が第 10 回慶應医学賞を受賞

理学研究科 物理学専攻 水崎隆雄

このたび、藤吉好則理学研究科教授が第 10 回慶應医学賞を受賞され、慶應義塾大学医学部において 12 月 6 日（火）に授賞式が行われました。慶應医学賞は、世界の医学・生命科学の領域において医学を中心とした諸科学の発展に寄与する顕著、かつ創造的な業績をあげた研究者を顕彰するため 1996 年に創設されました。毎年、国外・国内の研究者、各 1 名に授与されてきましたが、昨年度からは国内外合わせて 1 名が選ばれています。世界的に重要な賞であり、この賞の受賞者から、狂牛病のプリオンを発見した Stanley B. Prusiner 博士（1996 年慶應医学賞受賞）とピロリ菌に対する診断、治療法を確立した Barry Marshall 博士（2002 年慶應医学賞受賞）の 2 人のノーベル医学生理学賞受賞者がでています。

藤吉好則教授は、極低温電子顕微鏡を開発し、電子線損傷を受けやすい蛋白質の構造を高分解能で解析できるようにしました。具体的には、水チャンネルやアセチルコリン受容体、バクテリオロドプシン、さらには各種のイオンチャンネルなどの膜蛋白質の構造を解析しましたが、これらはいずれも医学や生物学的に重要で、且つ技術的に高いハードルを持つものばかりであります。今回の慶應医学賞受賞は、藤吉教授が長年かけて独創的な研究を進められた結果が高く評価されたものと思われます。水チャンネルの構造解析は、2003 年に Peter Agre 博士がノーベル化学賞を受賞する上で重要な貢献をしたとされており、世界的にも高い評価を受けておりました。

特に、藤吉教授の研究の特徴となっている極低温電子顕微鏡は低温センターとも関係の深いものであり、今後の研究のさらなる発展がセンターの発展にも繋がる事を期待しています。その意味でも藤吉教授の慶應医学賞受賞を喜ぶたいと思います。

## 低温物質科学研究センターセミナー報告

日時：2005年10月7日(金)16:00～

場所：理学部6号館402号室

講師：Dr. Natalia D. Kushch

所属：ロシア科学アカデミー 化学物理研究所

題目：Synthesis peculiarities and properties of the radical cation salts,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X

### 講演会内容概略:

Kushch 博士は、試料作成に長けた物性科学研究者である。今回、分子化学研究所への訪問に際し、21世紀COE 京都大学化学連携研究教育拠点との共催でLTM センターセミナーを開催する機会を得た。

講演は、 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X (以降 $\kappa$ -X と略記する)と表記される一連の有機超伝導体の試料作成方法を中心とした内容で行われた。これら一連の試料は、XをCl, Br, Iとする事により、僅かな加圧下での超伝導体、常圧超伝導体、絶縁体を与えることが報告されていたが、X=Iの場合、試料作成が非常に困難なことも知られていた。Kushch 博士は、これら総ての試料を作製できる技量を持ち、今回は、その手法を紹介された。さらに、 $\kappa$ -Cl と名付けられた $\kappa$ -Cl と同形の錯体を得たことも紹介された。前者は、常圧下で超伝導転移を示し、これらふたつの錯体の差異について結晶構造や不純物程度の濃度ながら混入しているCu<sup>2+</sup>イオンの振る舞いについて議論が成された。また、Xとして単一のハロゲンではなく、Cl<sub>0.5</sub>Br<sub>0.5</sub> の様な混合種を用いた場合の錯体の構造・物性についても報告と議論が成された。

講演後の質疑応答においては、参加学生からの質問をきっかけに、報告のあった錯体の物性について、分子化学研究所から本講演会に参加して下さった物性物理学研究者と本学所属の教員との間でその解釈についての活発な議論が引き起こされる等、なごやかながらも最先端の研究成果に対するホットな会議となった。



世話人：低温物質科学研究センター 矢持 秀起



日時：2005年6月10日（金）16：00～

場所：物理学教室519号室（理学部5号館5F）

講師：藪 博之 博士

所属：東京都立大学

題目： $^3\text{He}$ における Texture の物理

- 対称性，場の理論との関係，Exotic objects の理論の紹介 -

要旨：超流動  $^3\text{He}$  は，そのスピン構造により様々な対称性をもつ豊富な凝縮相を持つ．凝縮相のダイナミクスを表す秩序変数は texture として色々な興味ぶかい構造をもつ．また，texture の理論は素粒子理論や宇宙論で用いられる場の理論との類似性があり，これら異なる領域での物理の解明に役立つ可能性もある．

セミナーでは，超流動  $^3\text{He}$  における texture の理論がどのようにして場の理論の基本的問題と関係するかを対称性の点からできるだけ易しく説明する．

また，texture によって作られる場の理論の Exotic Objects, skyrmeon, instanton, vortex などの理論について簡単に紹介する．

日時：2005年6月10日（金）18：00～

場所：物理学教室519号室（理学部5号館5F）

講師：仲野 英司 博士

所属：京大・LTM センター

題目： $^3\text{He-A}$  相における Chiral Anomaly

要旨：場の理論においては，古典的に保存している軸性カレントがゲージ場の量子効果によって破れることが知られている．これは軸性量子異常（カイラルアノマリー）というもので，理論の構成上避けるべきものであるが，これを基にした有効 Lagrangian（NWZ 作用）は低エネルギーハドロン現象，e.g.,  $\pi \rightarrow 2\gamma$  の観測結果を定量的に説明する．また，宇宙創生時におけるバリオン数非対称性に対しても一つの示唆を与える．量子異常は Adler-bell-Jakiw（ABJ）方程式によって記述され，超流動  $^3\text{He-A}$  においてもその類似物が構成できる（Volovik）．これは，準粒子スペクトルの位相空間における異方性を反映したもので，秩序変数の軌道部分（1ベクトル）が A 相における有効ベクトルポテンシャルの役割を演じる．また，これによる有効電場・磁場は1ベクトルの時空間変位によって与えられ，A 相における 1-texture (Skyrme-vortex) の時間的変動に対してはその Topological 普遍量（循環量子数）によって特徴づけられる．実験的検証 (Nature 386(1997)689, JLTTP109(1997)423-) についても紹介する．

日時：2005年6月21日（火）13:30～

場所：理学部6号館402号室

講師：長谷川 達生 博士

所属：産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター

題目：電荷移動型材料を利用する高性能有機トランジスタの開発

要旨：有機デバイスの高度化を図る上で，電極から半導体へのキャリア注入効率を最適化する技術の確立は本質的に重要な課題である．我々は，有機デバイスに適した電極材料として，様々な分子修飾によってフェルミ準位などの制御が可能な電荷移動錯体系の有機金属材料が有望であると考えている．

日時：2005年10月7日(金) 16:00~

場所：理学部6号館402号室

講師：Dr. Natalia D. Kushch

所属：ロシア科学アカデミー化学物理研究所

題目：Synthesis peculiarities and properties of the radical cation salts,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X

要旨：Isostructural radical cation salts of the  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X family, where BEDT-TTF is an organic  $\pi$ -donor, bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, X= Br, Cl, I, Br<sub>1-x</sub>Cl<sub>x</sub>, Br<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>, have intensely been studied over past years. They demonstrate a wide variety of electron properties despite of their similar crystal structures. These compounds are layered materials built of conducting radical cation BEDT-TTF layers, which alternate with dielectric ones composed of {Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X}<sup>-</sup> anions. The anion sheet consists of polymeric zig-zag chains extended along the *a* direction, which involve a flat three-coordinated Cu<sup>+</sup> ion with two bridged [(NC)N(CN)] groups and a terminal halogen X atom. The radical cation layer is formed by pairs of the BEDT-TTF molecules, which are packed perpendicular to each other in a crystal. According to theoretical calculations of band structure, these materials are expected to be metals. It was found that radical cation salts with X =Br, Br<sub>0.5</sub>Cl<sub>0.5</sub> and Br<sub>0.7</sub>Cl<sub>0.3</sub> are ambient pressure organic superconductors with  $T_c = 11.6$  K, while salts with X = Cl and Br<sub>0.9</sub>I<sub>0.1</sub> undergo a superconducting transition at 0.3 kbar with  $T_c = 12.8$  K and 3.5 K, respectively, and a salt with X = I exhibits a superconducting transition at 1.2 kbar with  $T_c \approx 8$  K.

Recently we prepared single crystals of the new  $\kappa'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl salt ( $\kappa'$ -Cl), which in contrast to the described Mott insulator,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, have metallic properties and undergo a superconducting transition with  $T_c = 11.5$  K at ambient pressure. X-ray analysis of these crystals was performed and physical properties were studied. The crystals of  $\kappa'$ -Cl show some distinctions in structure as compared to that of the  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl: smaller size of the unit cell ("chemical compression"), deficiency (5%) of the occupancy of copper positions and another ratio of eclipsed and staggered conformations in crystals (0.8:0.2 at room temperature).

The conformational states of the BEDT-TTFs, determined by different (eclipsed and staggered) orientation of the terminal ethylene groups, are disorder at room temperature, and tend towards eclipsed order on cooling. The salts of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]X family show a complicated sequence of structural transformations, which depend on the synthesis conditions. Structural transformations in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>[CuN(CN)<sub>2</sub>]I were studied by the use of diffraction x-ray analysis. It was found that in the highest quality crystals the glass transformation can be resolved into at least two superstructures with different modulation periods. The main features of the phase diagram of the glass transformation of these salts can be reasonably understood in an axial next-nearest-neighbour-interaction type model.

日時：2005年11月1日(火) 16:00-

場所：理学部5号館439号室

講師：Soonchil Lee 教授

所属：韓国先端科学技術研究所(KAIST) 物理教室

題目：A Practical Quantum Computer

要旨：In quantum information science, information stored in quantum states of individual particle is manipulated, which should be the final goal of nanotechnology. There are several requirements for a quantum system to be a good quantum computer. There should be two well defined quantum states in the system that can be used as quantum bits, the individual bit state should be set and read independently, the interaction between the bits should be controllable, the coherence time of the states should be long enough to complete a algorithm, and the system should be scalable. There are many quantum systems proposed as candidates of a good quantum computer, such as NMR, quantum dots, and superconducting devices. Since theory can go nowhere without real quantum information processors, the key issue in the quantum information science research is to develop a practical quantum computer. Kane's solid state quantum computer is believed to be the best practical quantum computer model. The mechanism of this theoretical model has not been experimentally tested yet.

## センター紹介

### 新任教員紹介

#### 【氏名】

寺嶋 孝仁 (てらしま たかひと)

#### 【学歴】

1986年 京都大学大学院理学研究科博士課程修了  
(京都大学理学博士)



#### 【研究歴】

1986年4月 - 1999年3月 生産開発科学研究所研究員  
1993年4月 - 1998年11月 京都大学化学研究所助手  
1998年12月 - 2005年3月 京都大学化学研究所助教授  
2005年4月より京都大学低温物質科学研究センター教授

#### 【専門】

無機固体化学、遷移金属化合物薄膜

#### 【研究内容】

強相関係遷移金属酸化物薄膜およびナノ構造体の作製と新規機能発現  
高温超伝導体の薄膜作製と物性研究  
重い電子系超伝導体のエピタキシャル薄膜の作製と微細加工

#### 【主要な発表論文】

D. Kan, T. Terashima, R. Kanda, A. Masuno, K. Tanaka, S. Chu, H. Kan, A. Ishizumi, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, and M. Takano, "Blue-Light Emission at Room Temperature from Ar<sup>+</sup>-Irradiated SrTiO<sub>3</sub>", *Nature Materials*, **4**, 816-819 (2005).

N. Hayashi, T. Terashima and M. Takano, "Oxygen-holes creating different electronic phases in Fe<sup>4+</sup>-oxides: Successful growth of single crystalline films of SrFeO<sub>3</sub> and related perovskites at low oxygen pressure", *J. Mater. Chem*, **11**, 2235-2237 (2001).

T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki and H. Terauchi, "Reflection High-Energy Electron Diffraction Oscillations during Epitaxial Growth of High Temperature Superconducting Oxides", *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2684-2687 (1990).

## PDF 紹介

### 【氏名】

中野 義明 (なかの よしあき)

### 【学歴】

2005年3月

京都大学大学院工学研究科博士課程修了  
(京都大学博士(工学))

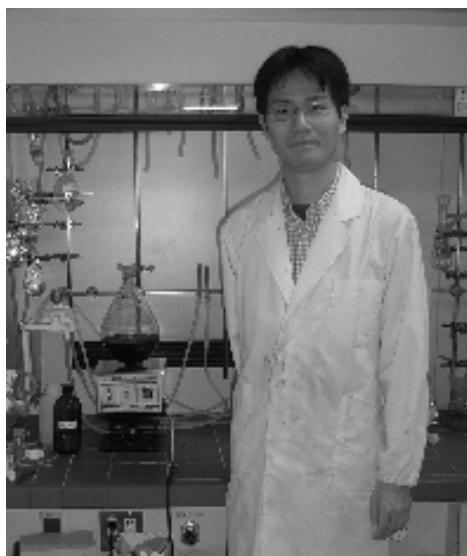
### 【研究歴】

2005年4月 - 2005年6月

京都大学低温物質科学研究センター  
分子性材料開拓・解析研究分野 研究員

2005年7月 - 現在に至る

京都大学低温物質科学研究センター  
分子性材料開拓・解析研究分野 PDF



### 【専門】

物性有機化学, 分子磁性, 分子性導体

### 【研究内容】

一般に, 分子性導体と呼ばれている電気を流す電荷移動錯体は, 平面的な 共役分子(かまぼこ板状)を導電性成分としています. そのため, 結晶中では分子間での 軌道の重なりが大きくなる様にスタック構造をとります.ところが,スタック方向にのみ分子間相互作用が働いた電荷移動錯体では, 1次元的な電子構造となり低温で絶縁化してしまいます.したがって, 電子構造の次元性を高めることが分子性導体の設計指針の1つとなってきました. 現在までに, 様々な主骨格に化学修飾を施すことにより, スタック方向のみならず分子短軸方向にも相互作用を持つ導電性成分分子が開発され, 多彩な2次元電子系が報告されています.しかしながら,  $C_{60}$ の様な非平面的な分子を除いては, スタック方向, 分子短軸・長軸の3方向すべてに相互作用が可能な分子は2~3の研究グループから報告されているのみでした. さらに, これらの中で小さな 共役系ドナーについては結晶構造が不明なものも多く, 十分に物性研究が行われていません.

上記の現状に鑑み, 今回の PDF 在職期間中は, 小さな 共役系を持ち, かつ多方向に分子間相互作用が可能な機能性分子の開発を行います. さらに, このような 電子系に特異な電子物性を探索し, 設計指針の提案を目指します. 研究手法としては, 有機合成, 錯体作製, 構造解析, 電気伝導性・磁性の測定, 分光学的測定, ならびに, 量子化学計算に基づく理論的解析を駆使します.

### 【主要な発表論文】

- Tetraarylethylene Having Two Nitroxide Groups: Redox-Switching of Through-Bond Magnetic Interaction by Conformation Change  
A. Ito, Y. Nakano, T. Kato, K. Tanaka  
Chem. Commun., (3), 403-405 (2005).
- Synthesis and Intramolecular Magnetic Interaction of Triphenylamine Derivatives with Nitronyl Nitroxide Radicals  
Y. Nakano, T. Yagyu, T. Hirayama, A. Ito, K. Tanaka  
Polyhedron, 24 (16-17), 2141-2147 (2005).
- Intramolecular Magnetic Interaction Controlled by Redox Reaction of Tetraphenylethylene-Based Spin System  
Y. Nakano, A. Ito, K. Tanaka  
Synth. Met., 152 (1-3), 473-476 (2005).

## 液体ヘリウム申し込みの新システムについて

### New Liquid Helium Ordering System

新井 敏一

低温物質科学研究センター

T. Arai

Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

2005年7月19日から吉田地区での液体ヘリウムの申し込み方法が新しくなりました。インターネットを使って研究室、自宅、出張先等[1]どこからでもヘリウムの申し込み、申込状況の確認および充てん作業の進行状況のチェックができるようになり、大勢のユーザから「便利になった」との声が寄せられています。また、ユーザ各位のご協力によりスムーズに新システムへの移行ができたことに対しお礼を申し上げます。液体ヘリウム供給に関する URL は、<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/liqsupply/> です。

新システムで新規に液体ヘリウムの利用を開始するまでの手順は以下の通りです。共同利用の精密磁化測定装置(MPMS)ユーザも同様です。

1. 研究室から一人担当者を選任し、担当者は必要な研究室情報[2]を当センターに提供します。
2. 当センターの管理者が研究室情報をデータベースに登録し、研究室アカウントと研究室パスワードを発行します。
3. 研究室アカウントと研究室パスワードを受け取った担当者は、研究室の個人ユーザアカウントを作成します。
4. 個人ユーザアカウントを作成してもらったユーザは液体ヘリウムおよび MPMS マシンの利用が可能になります。
5. ヘリウム容器の搬入・搬出時、MPMS 装置へのトランスファー後は忘れずにヘリウム容器置き場の体重計に容器をのせて残量を測る手続きをおこなってください。手続きのしかたについては上記 URL にマニュアルがありますのでそちらをご覧ください。

新システムでは、研究室情報、ユーザ情報、容器情報、申し込み・供給情報等がコンピュータで一括管理されています。これにより寒剤供給スタッフによる管理、集計作業の大幅な省力化も同時に実現されました。システム開発は東京大学物性研究所低温液化室スタッフのみなさんから多くのアドバイスをいただき、当センターの新井と松原が中心となっておこないました。次号に技術メモを掲載する予定です。

寒剤供給に関する問い合わせ専用メールアドレスを開設しました。[helium@www.ltm.kyoto-u.ac.jp](mailto:helium@www.ltm.kyoto-u.ac.jp) です。ご利用ください。

[1] 学外からのアクセスはパスワードで保護されています。必要な方はお問い合わせください。

[2] 必要な情報の内容についてはお問い合わせください。

## 寒 剤 供 給 状 況

吉田キャンパス

平成17年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
理学研究科・化学	1460	1687	1692	1437	2031	1312	9619
理学研究科・物理学第一	5109	5237	6244	7830	4776	4923	34119
理学研究科・生物科学	82	189	174	178	176	197	996
理学研究科・地球惑星科学			100				100
人間・環境学研究科	408	1166	1918	1936	1117	748	7293
工学研究科・材料工学	243	247	250	331	256	237	1564
工学研究科・材料化学	76	62	70	72	84	62	426
工学研究科・合成・生物化学	5	4	5				14
農学研究科	15	63	14	48	57	18	215
低温物質科学研究センター				275	98	145	518
合 計	7398	8655	10467	12107	8595	7642	54864

平成17年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
理学研究科・化学	3279.9	4116.3	4292.8	3628.0	3408.8	2979.4	21705.2
理学研究科・物理学第一	1692.7	1459.6	2482.8	1649.7	2254.2	2607.4	12146.4
理学研究科・物理学第二	62.4	205.6	158.8	28.1	49.9		504.8
理学研究科・その他	1201.2	1665.0	1913.7	1572.0	1379.2	2029.1	9760.2
人間・環境学研究科	1057.4	1080.0	1405.7	976.0	1546.1	1235.0	7300.2
工学研究科	870.0	870.0	1205.0	955.0	1090.0	875.0	5865.0
農学研究科	2630.4	2770.4	3316.9	2697.0	2463.5	2499.2	16377.4
エネルギー科学研究科	155.0	350.0	360.0	280.0	530.0	525.0	2200.0
総合博物館	10.0	5.0		10.0	10.0	10.0	45.0
医学研究科	169.6	121.9	32.8	110.8	116.0	58.9	610.0
医学部附属病院	649.2	514.8	561.3	549.1	504.9	697.0	3476.3
保健診療所		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	50.0
生命科学研究所	1032.6	643.9	798.8	549.2	652.4	704.7	4381.6
情報学研究科	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	60.0
高等教育推進機構 物理学実験	100.0	180.0	220.0	60.0			560.0
各種センター合計	825.2	562.2	1095.2	1077.3	1035.6	1112.4	5707.9
各種研究所合計	1435.6	1777.5	1579.9	1543.2	1982.2	1393.9	9712.3
合 計	15181.2	16342.2	19443.7	15705.4	17042.8	16747.0	100462.3

## 宇治キャンパス

平成17年度

液体ヘリウム供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
化学研究所	1597.3	1410.6	1351.0	1806.8	1649.0	1624.1	9438.8
エネルギー理工学研究所	0.0	0.0	56.5	0.0	0.0	0.0	56.5
木質科学研究所	0.0	0.0	0.0	0.0	88.9	0.0	88.9
農学研究科	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
理学研究科	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
工学研究科	0.0	0.0	0.0	0.0	38.0	28.2	66.2
エネルギー科学研究科	0.0	0.0	728.3	0.0	0.0	0.0	728.3
低温物質科学研究センター	44.8	51.4	47.3	50.2	53.6	52.7	300.0
国際融合総合センター	69.9	0.0	74.5	0.0	69.9	0.0	214.3
合 計	1712.0	1462.0	2257.6	1857.0	1899.4	1705.0	10893.0

平成17年度

液体窒素供給量

単位 ℓ

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	合 計
化学研究所	3729.2	4331.1	5086.5	4221.2	4486.5	4541.9	26396.4
エネルギー理工学研究所	243.4	242.6	386.6	457.5	711.3	776.8	2818.2
木質科学研究所	269.0	289.4	485.7	453.2	390.3	576.1	2463.7
農学研究科	214.4	187.1	221.5	126.0	177.2	155.2	1081.4
防災研究所	33.6	33.5	41.1	33.2	33.0	40.7	215.1
理学研究科			0.0				
工学研究科	174.6	87.6	282.2	317.5	224.6	166.9	1253.4
エネルギー科学研究科	52.9	248.4	700.6	101.5	174.1	178.0	1455.5
低温物質科学研究センター	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
国際融合総合センター	302.7	339.0	145.4	283.8	242.5	248.0	1561.4
合 計	5019.8	5758.7	7349.6	5993.9	6439.5	6683.6	37245.1



### 寒剤供給関係業務 担当者

キャンパス	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	澤田 安樹(4068), 大塚 晃弘(4036,4055) 新井 敏一(4055,4056), 西崎 修司(4055,4058)
	本部構内・工学部液体窒素貯蔵所	宮嶋 直樹(5474), 松本 要(5440)
宇 治	化学研究所・極低温物性化学実験室	楠田 敏之(17-4357), 寺嶋 孝仁(17-3121)

### 吉田キャンパス ヘリウムガス回収中継所責任者 (2005年4月現在)

	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	物 理 学	物理学教室地階 南西隅廊下	松原 明	低物セ(物理学・宇宙 物理学) 3755
2	放射性同位元素 総合センター	R I セ ン タ ー	R I センター 分館地階	五十棲 泰人	R I センター 7502
3	大学院農学研究科	農 学 部	農学部総合館地階 N029室	入江 一浩	食品生物科学 6282
4	大学院理学研究科	理 学 部 1 号 館	1号館地階廊下東端 012室前	新井 敏一	低物センター 4055,4056
5	大学院理学研究科	生 物 物 理 学 系	1号館地階生物物理 学系045室東ドライエリア	七田 芳則	生物科学 4213
6	大学院理学研究科	理 学 部 6 号 館	6号館南校舎 地階B08室	大塚 晃弘	低物センター 4036,4055
7	大学院理学研究科	構 造 生 理 学	電気第一分館地階 A-002室	藤吉 好則	生物科学 4215
8	大学院工学研究科	機 械 理 工 学	2号館地階017室 ドライエリア	稼働休止中	低温物質科学研究 センター 4055
9	大学院工学研究科	材 料 工 学	工学部総合校舎地階 008号室	松本 要	材料工学 5440
10	大学院工学研究科	物 理 工 学	物理系校舎 地階015室	蓮尾 昌裕	機械理工学 5220
11	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	低温物質科学研究 センター 4055
12	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	大学院人間・環境学 6797
13	総合人間学部	総合人間学部棟	地階1B02室	道下 敏則	大学院人間・環境学 6795
14	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	大学院人間・環境学 2943
15	パンチャー・ビジョ ポラリ-	V B L	パンチャー・ビジョ ポラリ-	山田 啓文	電子工学 15-2305

## 消 息 欄

### 壬生 攻

連絡先：〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

名古屋工業大学大学院工学研究科 ながれ領域 機能工学専攻

電気電子工学教育類

Tel & Fax: 052-735-7904

e-mail: k\_mibu@nitech.ac.jp URL: [http://kinou.elcom.nitech.ac.jp/mibu\\_lab/](http://kinou.elcom.nitech.ac.jp/mibu_lab/)

#### 一言コメント：

京大から移設した装置はほぼ立ち上がり、最低限の外部資金も確保できました。現在、京大からの委託院生 2 名 (D3, M2)、名工大の 4 回生 2 名と共に研究活動を再開していますが、某プロ野球球団と同様、新規参入後の人材確保が当面の課題となっています。今後ともよろしく願いたします。

### 和田裕文

連絡先：〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

九州大学理学研究院物理学部門多体系基礎論 III

Tel: 092-642-2549 Fax: 092-642-2553

e-mail: wada6scp@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

#### 一言コメント：

今年度から九大の極低温実験室長にされてしまいました。工学部の新キャンパスへの移転、それにとりなう液化機の概算要求、極低温のセンター化など、しばらく前の京大と同じ状況の中でもがいています。

### 百瀬孝昌

連絡先： Takamasa Momose

Department of Chemistry, Department of Physics and Astronomy,

The University of British Columbia

2036 Main Mall

Vancouver B.C., CANADA, V6T1Z1

#### 一言コメント：

日本とは全く異なる環境で、しばらく研究に没頭できそうです。

「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

T. 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。原則, 白黒印刷ですが, カラー図が必要な場合はお教えください。ソフトウェアの互換性の問題で, 原図が忠実には再現できない場合もあります。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。

## 参 考 文 献

[1] 水崎隆雄, 京都大学低温物質科学研究センター誌 1, xxx (2003)。

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

† 京都大学低温物質科学研究センター編集委員会, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町,  
TEL&FAX: 075-753-4057, E-mail: kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp (北所健悟)。

## 編集後記

本誌の編集に当たり感じたことは、センター専任研究者や寒剤利用研究者の研究活動の活発さと言うまでもなく、センターそのものが全学的組織の一つとしてたゆまぬ進化の過程の中にあるということです。今回掲載されている吉田キャンパスでの寒剤申し込みのオンライン化はまさにその一つとして位置づけられます。オンライン化により、寒剤申し込みと充填状況が簡単にチェックできるようになったことは、センターから離れた場所にある研究室にとって画期的なことです。センター発展のために尽力されている専任教職員の方々に敬意を表したいと思います。

本誌は、全学的組織としてのセンターの広報的役割を担っており、今後も広い研究分野から様々な話題について投稿していただけることを期待しております。

N. F.

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7号 2005年11月 Volume 7, November 2005

編集委員会：前野 悦輝（編集委員長）、水崎 隆雄、  
寺嶋 孝仁、松本 要、前里 光彦、  
藤原 直樹、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: [kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp](mailto:kengo@nice.kumac.kyoto-u.ac.jp)（北所健悟）

印刷：糺書房