

# 物性研だより

第33卷  
第6号  
1994年3月

## 目 次

### 物性研短期研究会報告

- 「 $\pi - d$ 相互作用を持つ遷移金属錯体－開発の現状と物性－」 ..... 1  
　　世話人 小林速男, 城谷一民, 榎 敏明, 薬師久弥, 木下 實, 加藤礼三
- 「多重極限下の物性研究－現状と将来展望－」 ..... 35  
　　世話人 毛利信男, 三浦 登, 石本英彦, 伊土政幸, 本河光博, 天谷喜一,  
　　都 福仁

### 物性研究所談話会 ..... 57

### 物性研ニュース

- 東京大学物性研究所 教授公募 ..... 60
- 人事異動 ..... 62
- テクニカル・レポート 新刊リスト ..... 63
- 物性研だより 第33巻目録（第1号～第6号） ..... 66

### 編集後記

東 京 大 学 物 性 研 究 所

## 物性研究所短期研究会報告

### 「 $\pi$ -d相互作用を持つ遷移金属錯体-開発の現状と物性-」

世話人	東邦大 教授	小林 速男
	室蘭工大 教授	城谷 一民
	東工大 教授	榎敏明
分子研	教授	薬師 久弥
物性研	教授	木下 実
物性研	助教授	加藤 礼三

上記短期研究会12月13日(月), 14日(火)の2日間にわたり, 東京大学物性研究所で開催された。

過去20年間分子性金属結晶の物性研究には著しい発展があった。初期の研究においては一次元金属固有のフェルミ面不安定性に係わる特異性が分子性金属の物性を代表するものであった。その後, 1980年の有機超伝導体の発見を契機に物質開発が活性化し, 一次元金属不安定性を回避するという意図の下に, フェルミ面の二次元化が追求され, 多くの有機超伝導体を輩出するに至った。また最近, これらの化合物につき定性的なバンド計算により予想されたフェルミ面の存在が実験的に確認され, 不鮮明であった $\pi$ 分子性金属結晶の輪郭がかなり明瞭化される様になり, 分子性金属の物性研究は新段階に入った。更に最近,  $\pi$ 電子に加え遷移金属原子のd電子が物性の表面に姿を現わす伝導体が登場し, 伝導性・磁性の両者に係わる新しいタイプの分子性金属として位置付けられつつある。

分子性伝導体の物性研究の発展を振り返ると, 新らたな物性の展開は新物質の登場と表裏一体であり, そこにおいては物性の解明と物質開発の進展とは相補的であったと思われる。本短期研究会の世話人達は過去数年間 $\pi$ 電子とd電子が共存する分子性金属の開発と物性に関する研究会を分子研の研究会や日本化学会主催の研究会などの機会を利用して開催してきた。物性研の協力による今回の研究会においては, 多くの物理分野の研究者の参加を得る事ができ, 当初の予想をはるかに上回る参加者により非常に盛会に研究会が行われた。

分子性金属結晶における $\pi$ 電子とd電子の共存の様子は  $M(dmit)_2$  ( $M=Ni, Pd$ ) 系のように両者が一体となって分子軌道を形成しているものや DCNQI-Cu 系のように両者が独立な個性を持って相互作用をしているもの等非常に多彩である。今回の研究会においては以下のように物質を中心にして $\pi$ -d共存分子性伝導体の物性研究の現状を整理しようと試みた。討論された主な化合物は:(1) $Ni(dmit)_2$  金属・超伝導体および関連化合物, (2)DCNQI-Cu化合物, (3)フタロシアニン化合物, (4)ハロゲン架橋錯体, (5)磁性イオンを含む有機伝導体, (6)その他, 無機化合物, アルカリ金属-ゼオライト系等である。また,  $\pi$ -d 系の種々の側面からの4つの概略的な講演を御願

いした。

前述のごとく、金属錯体伝導体の物性と開発をテーマに予想を上回る多くの研究者が全国より参加し、熱心に討論して戴いた。この研究会により本分野に興味をもたれる研究者が非常に増加し研究分野が活性化しつつある現状を認識する事ができた。今後の発展について多くの示唆が得られたものと思われる。研究会を援助して戴いた物性研と会議の円滑な運営に助力された物性研のメンバーに対し感謝します。

### プログラム

#### 「 $\pi-d$ 相互作用を持つ遷移金属錯体－開発の現状と物性－」

日 時： 平成5年12月13日（月）～12月14日（火）

場 所： 13日；生産技術研究所 第1会議室

14日；物性研究所 講義室

12月13日（月）9：50-17：35

9：50	はじめに（10分）	小林速男（東邦大理）
10：00	dmit塩の電子構造に関する話題（20分）	田島裕之（東大理）
10：20	M(dmit) <sub>2</sub> (M=Ni,Pd)超伝導体および関連化合物の構造と物性（15分）	小林昭子（東大理）
10：35	dmit 超伝導体に対する二電子帯モデル（15分）	山地邦彦，下位幸弘，柳沢 孝（電総研）
10：50	新規なジチオラト金属錯体の合成（20分）	山下敬郎（分子研）
11：10	混合原子価銅錯体(DMe-DCNQI) <sub>2</sub> Cuの選択的重水素化（15分）	青沼秀児（物性研）
11：25	選択的重水素化(DMe-DCNQI) <sub>2</sub> Cuのリエントラント現象（15分）	澤 博（物性研）
11：40	NMR から見たDCNQI-Cu系（30分）	高橋利宏（学習院大理）
昼 食（12：10-13：30）		
13：30	DCNQI-Cu系の比熱（20分）	西尾 豊（東邦大理）
13：50	(DMe-DCNQI) <sub>2</sub> Cu系のフェルミ面（15分）	宇治進也（金材研）
14：05	フタロシアニン薄膜の構造と光物性（20分）	丸山有成（分子研）
14：25	Ni(Pc)I の圧力下低温電子状態（20分）	村田恵三（電総研）
14：45	導電性フタロシアニンの電子構造（20分）	薬師久弥（分子研）

休憩 (15:05-15:20)

- 15:20 強相関有機導体の相転移 (35分) 福山秀敏 (東大理)  
15:55 分子性導体の伝導電子相と相互作用 (35分) 鹿児島誠一 (東大教養)  
16:30 ゼオライト中の配列したアルカリ金属クラスターの  
磁性と光物性 (30分) 野末泰夫 (東北大理)  
17:00 複雑なバンド構造を持つ物質の光物性と強磁性 (35分) 那須奎一郎 (高エネ研)

懇親会 (物性研究所第一会議室 : 18:00-20:00)

12月14日 (火) 9:30-15:15

- 9:30 金属リン化物の構造と物性 (25分) 城谷一民 (室蘭工大)  
9:55 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における金属-絶縁  
体転移およびCDW-SDW転移 (20分) 山下正廣(名大情報文化)  
10:15 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電子状態の  
制御と物性 (20分) 岡本 博  
(東北大科学計測研)
- 休憩 (10:35-10:55)
- 10:55  $-Pd^{II}-Br-Pd^{IV}-$ 錯体の $^1H$ 核磁気緩和と一次元  
電子スピン拡散 (20分) 池田龍一 (筑波大化学)
- 11:15 oxalate, chloranilateを用いる銅(II)四角格子の  
構築、構造と物性 (20分) 北川 進 (都立大理)
- 11:35  $\sigma_{M-M-\pi_{\text{ligand}}}$ の共役系の三次元分子間相互作用 :  
 $[Rh_2(mhp)_4]^+$ イオンラジカル塩の結晶構造 (15分) 川村 尚 (岐阜大工)
- 昼食 (11:50-13:15)
- 13:15 伝導電子が絡む系とその磁性 (35分) 木下 實 (物性研)  
13:50 3d遷移金属ハライドとTTF系ドナーとの錯体の  
物性 (20分) 榎 敏明 (東工大理)
- 14:10 有機ラジカル金属錯体の磁性 (20分) 大塩寛紀 (東北大理)  
14:30 各種ピリミジンを配位子とするバナジル二核錯体の  
強磁性的相互作用 (15分) 石田尚行, 野上 隆  
(電通大電子物性)
- 14:45 分子内 $\pi-\pi$ 相互作用を導入した分子設計でどこまで  
d- $\pi$ 相互作用の本質に迫れるか (20分) 菅原 正 (東大教養)
- 15:05 おわりに (10分) 城谷一民 (室蘭工大)

## M(dmit)<sub>2</sub> 塩の電子構造

東大・理 田島裕之

M(dmit)<sub>2</sub> [M=Ni, Pd, Pt] を含む電荷移動塩は、唯一のアクセプター系分子性導体であり、高圧下を含めればこれまで 7 つの超伝導体が発見されている。さらに、 $\alpha$ -Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> では、BEDT-TTF 塩と類似した角度依存性磁気抵抗振動<sup>1)</sup>、シュブニコフ・ドハース効果<sup>2)</sup> も見いだされており、物性研究の対象として魅力のあるものとなっている。本研究会においては、最近山路らによって報告されている 2 バンドモデル<sup>3)</sup> がこの系で可能であるかどうかという観点から、光スペクトルによる研究結果について述べた。

また最近新しく見いだされた常圧超伝導体  $\alpha$ -(EDT-TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]においては、CDW あるいは SDW と超伝導が共存している<sup>4), 5)</sup> と考えられることについて述べた。

### 文 献

- 1) H.Tajima, S.Ikeda, A.Kobayashi, H.Kuroda, R.Kato, H.Kobayashi, Solid State Commun., 82, 157(1992).
- 2) H.Tajima, S.Ikeda, M.Inokuchi, A.Kobayashi, T.Ohta, T.Sasaki, N.Toyota, R.Kato, H.Kobayashi, H.Kuroda, Solid State Commun., 88, 605(1993).
- 3) K.Yamaji, K.Harigaya, T.Yanagisawa, J.Phys. Soc. Jpn, 61, 3689(1992).
- 4) H.Tajima, S.Ikeda, A.Kobayashi, H.Kuroda, R.Kato, H.Kobayashi, Solid State Commun., 86, 7(1993).
- 5) H.Tajima, M.Inokuchi, A.Kobayashi, T.Ohta, R.Kato, H.Kobayashi, H.Kuroda, Chem. Lett., 1993, 1235.

## M(dmit)<sub>2</sub>(M=Ni, Pd) 超伝導体及び関連化合物の構造と物性

東大・理 小林昭子

東邦大・理 内藤俊雄 小林速男

これまでに見いだされた金属錯体超伝導体は 7 個になる。これらはフランス及び日本の研究者により見いだされたものであるが、このうち(EDT-TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] は本年共同研究者田島等により常圧超伝導体であることが明らかになった。我々は(EDT-TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] 以外に極低温まで金属性を保つ(Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の系も常圧超伝導体の候補と考えてきた。 $\alpha$ -(Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の伝導度の振る舞いは極低温まで金属的であるが 240K 付近に伝導度のとびが観測される。最近このとびがないサンプルを見い出し調べたところこれまでに見い出されていた  $\alpha$ -(Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> とは異なり新しい  $\gamma$ -(Me<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> であること

がわかった。 $\alpha-(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  の240K付近のとびは激しく、これまで四軸型自動回析装置を用いた構造解析は成功しなかったが、最近この構造相転移をイメージング・プレートシステムを用いた12Kでの結晶構造を調べ明らかにした。室温ではC2/cの空間群を持つ $\alpha-(\text{Me}_2\text{Et}_2\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  はダイマー構造をなす $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  の分子のひとつが二つの分子と積み重なる橋かけ構造(spanning overlap)をしているが室温では結晶学的には一分子が独立である。カチオンは2回軸上にあるため乱れの大きな構造をなしている。相転移近傍で非常にゆっくり温度を落とし12Kで構造解析を行った。構造はC底面心格子から単純格子に(空間群C2/cからP2<sub>1</sub>/c)に低下し $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  二分子が独立となった。カチオンは2回軸上にあることからの制約が除かれオーダーな配列をとるようになりそれと呼応して $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  の分子の配列がわずかにかわった。二次元のバンド計算の結果では最近シュブニコフドハース振動に観測された結果に良く対応しているように見える。 $\gamma$  塩は斜方晶形に属し分子の配列方向が異なる2種の $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  分子の積層構造が単位格子中に存在する。

### dmit超伝導体に対する二電子帯モデル

電総研 山地邦彦, 下位幸弘, 柳沢 孝

dmit超伝導体における超伝導が、クーロン相互作用を原動力として二電子帯機構により超伝導を発現している可能性を示すのが、この講演の目的である。超伝導の二電子帯モデルはSuhlらの研究に端を発し、多くの研究がある。1963年に近藤淳氏は、遷移金属の場合のように各原子サイトに複数の電子の軌道関数があり、これらによるtight-binding bands ができている場合、各サイトで2個の電子が一つの軌道から他の軌道に対をなして遷移させるクーロン相互作用の行列要素があり、この結果比較的大きな電子帯間の対遷移相互作用が存在することを指摘した。我々は、一つの軌道をもち、on-site Coulomb energy U<sub>o</sub>をもつ電子サイトが transfer energy t<sub>d</sub>で結ばれた二量体を考えると、その中の結合および反結合軌道の間のクーロン起源の対遷移がU<sub>o</sub>/2となり、両軌道上のon-orbital Coulomb energyと同じ大きさになることに着目した。我々の以前の結果によると、このような特徴をもつ「複合電子サイト」からできた金属系はバンド状況が適切な場合に超伝導を示す筈である。この種の系の中で最も簡単な、二量体が梯子状に並んで繋がってできた二鎖ハバード模型について厳密対角化の方法で超伝導性電子対相関関数Psおよびcorrelation exponent K<sub>P</sub>を計算してかなりの確かさでこれを確かめたことを報告する。現実の物質ではM(dmit)<sub>2</sub> 分子が一様に積層したコラムからなるTTF[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(M=Ni, Pd)を、dmitの軌道を電子サイトと見なすと、二鎖ハバード模型でモデル化でき、これらの塩の超伝導が二電子帯機構による可能性があることを指摘する。

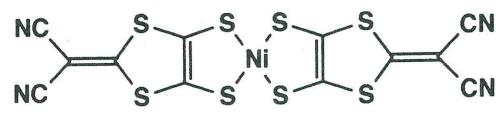
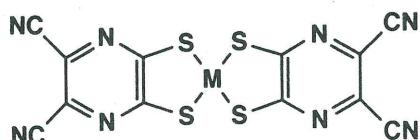
## 新規なジチオラト金属錯体の合成

分子研 山下 敬郎

有機伝導体あるいは有機超伝導体を指向したジチオラト金属錯体は興味を集めており、超伝導体となったdmit 塩を始め数多くの研究がなされている。しかしながら、dmitは1,3-ジチオール骨格を有するにもかかわらず、今までに合成されたdmit の誘導体もしくは類似体の数は非常に少ない。そこで本研究では縮合ヘテロ環、ジシアノメチレン基およびアルキリデン基を有するジチオラト錯体を合成し、それらの性質を検討した。

縮合ヘテロ環の導入は分子内クーロン反発の減少や次元性の向上に有効である。ジクロロジシアノピラジンを原料として合成したジシアノピラジン骨格を有するジチオラト錯体M(dcdmp)<sub>2</sub>(M = Ni or Pd)は、TTFと5:2の組成の塩を与えた。これらの電気伝導度は室温で $10^{-1}$ - $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup>であり、半導体的挙動を示した。 $(TTF)_5[Pd(dcdmp)_2]_2$  の構造は、1分子のTTFがPd(dcdmp)<sub>2</sub>にはさまれ、それに直交する形で他の4分子のTTFがスタックしている。

一方、ジシアノメチレン基を有するNi(dcndmdt)<sub>2</sub>は、2-メチルチオ-1,3-ジチオリウム沃素塩から3段階で合成できた。このアニオンのNaおよびK塩は粉末測定で $10^{-2}$  Scm<sup>-1</sup>程度の伝導度を示した。さらに、アルキリデン基を持つジチオラトニッケル錯体は、 $[Zn(dmit)_2](n-Bu_4N)_2$ から合成することができた。ジメチル体Ni(dmdmdt)<sub>2</sub>のジアニオンの酸化電位は-0.62, +0.16Vに観測され、そのカチオン塩の電気伝導も期待できる。

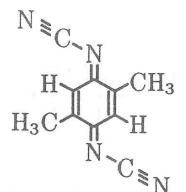


Ni(dmdmdt)<sub>2</sub>

## 混合原子価銅錯体 $(DMe-DCNQI)_2Cu$ の選択的重水素化

東大・物性研 青沼秀児

有機 $\pi$ アクセプターと混合原子価銅との錯体である  $(DMe-DCNQI-h)_2Cu$  は、極低温まで金属的であるが、約100bar 以上の圧力印加により低温で金属-絶縁体(M-I) 転移を示す。特に75-250bar の圧力下では、著しいM-I-M(リエントラント) 転移を示す。最近 Hünigらは、 $DMe-DCNQI$  の水素を全て重水素(D) に置換したd<sub>8</sub>体が、常圧下でM-I 転移することを報告した。我々は、この結果に注目し、 $DMe-DCNQI$  の選択的重水素化によりリエントラント転移を常圧下で実現できると考えた。



$DMe-DCNQI-h$

各メチル基は  $CO_2Me$ ,  $CHO$  または  $CH_2Cl$  の D 化還元反応により、6員環水素はキシレンまたはキシリジンの H/D 交換反応により、D を導入した。これらの方法を適宜組み合わせることで、選択的に D 化した種々の  $DMe-DCNQI$  をつくり分ける方法を確立した。実際の合成例を Scheme 1 に示す。Cu 塩の単結晶は、 $CH_3CN$  中、 $(Et_4N)_2[CuBr_4]$  と  $(n-Bu)_4NI$  を用いた化学的還元法、あるいは、 $CuI$  を用いた拡散法により作成し、その電気伝導性を四端子法で測定した。その結果、 $a = 2 (a = a_1 + a_2)$  の時に極めて著しいリエントラント転移が認められた。また、メチル基への D 置換の方が 6 員環への D 置換より効果的であることが分かった。

$DMe-DCNQI$  分子は結晶中では c 軸方向にカラムを形成し、カラム内ではメチル基が歯車のように噛み合っている。メチル基への D 導入によって、C-H 結合より C-D の方が短いためこの歯車が少し小さくなった結果、c 軸が縮むと考えられる。

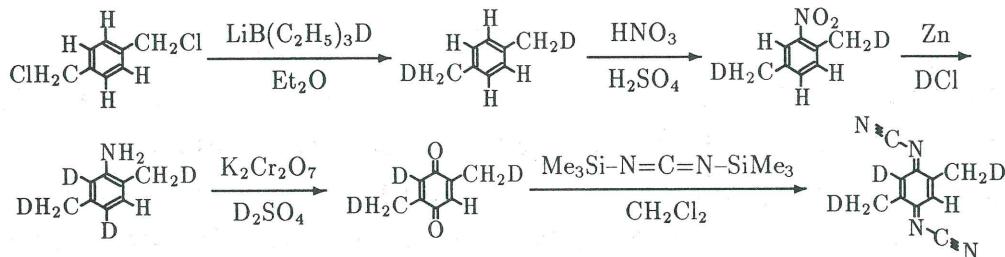
d 体での転移温度と h 体の圧力下での転移温度との比較により、D 置換による有効圧力を見積もると、

$$P_{eff}/bar \approx 80 (a + 0.2b)$$

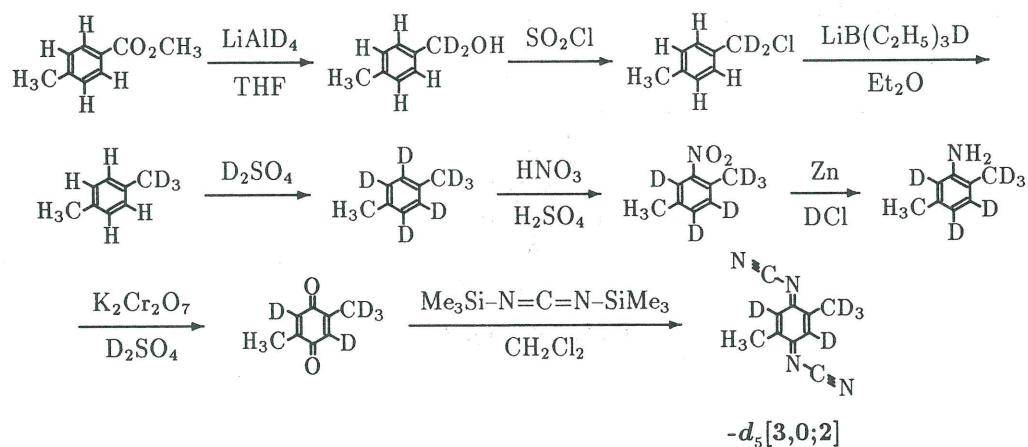
となった。温度( $T$ ) と  $P_{eff}$  の相図(図1)は、ガス圧下の  $T-P$  相図と極めて類似している。

なお、本研究は東大物性研の澤博助手と加藤礼三助教授との共同研究である。

1. DMe-DCNQI- $d_3[1,1;1]$



2. DMe-DCNQI- $d_5[3,0;2]$



Scheme 1

DMe-DCNQI- $d_n[a_1, a_2; b]$  ( $a_1, a_2$  は各メチル基の D の数、 $b$  は 6 員環の D の数)

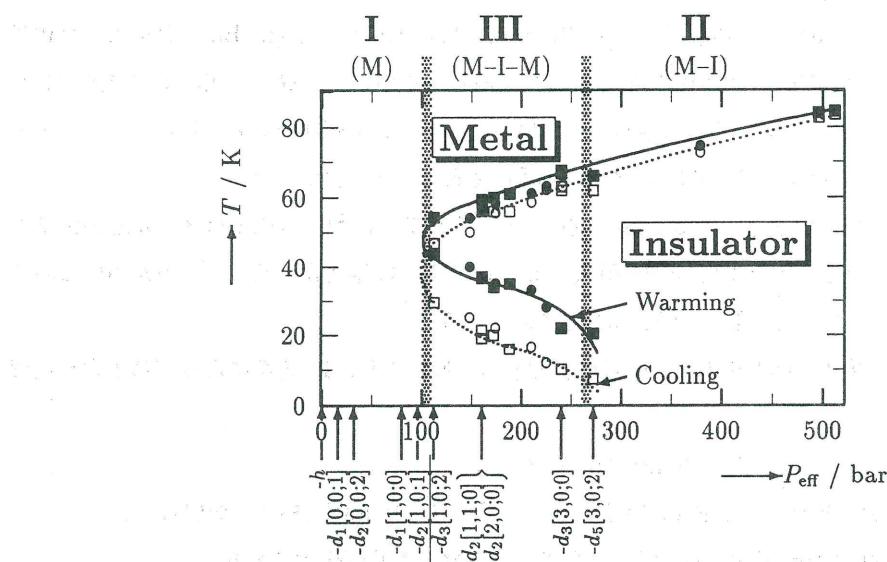


図 1: 選択的重水素化 (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu (□, ■) と  $-h-d_8$  混晶系 (○, ●) の  $T$ - $P_{\text{eff}}$  相図。

## 選択的重水素化(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cuのリエントラント現象

東大・物性研 澤 博

一次元有機  $p\pi$  伝導バンドと Fermi 面付近に位置する Cu 3d 軌道が共存する (DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu の構成分子の水素を選択的に重水素化することにより、1. 低温まで金属的伝導性 (Group I), 2. 比較的高温で金属-絶縁体 (M-I) 転移 (Group II), 3. 温度下降とともにリエントラント (M-I-M) 転移 (Group III) を示す同位体を作り分けることに我々は成功した。この特異な同位体効果は、現象論的には chemical pressure の効果として理解される。

これらの物性の差は、Cu の配位状態の圧力変化が起こす d 軌道と  $p\pi$  バンドの混成状態の差、また視点を変えて電荷移動量の差としてとらえることができる。そこで、Group II の (DMe-DCNQI-d<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cu の Cu site の Li<sup>+</sup> 置換を試みた。DMe-DCNQI の Li 塩は Cu 塩と同型であり、両イオンのイオン半径が近いことから全領域で置換することができ、更に比較的結晶性の良い試料を得ることができる。

(DMe-DCNQI-d<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub> の電気抵抗率の温度依存性と、Li濃度と転移温度による相図を図1, 2 に示す。Li の置換は転移温度を降下させて、ある濃度に達すると Group III 特有のリエントラント転移をする。更に高濃度では低温まで金属状態が安定化する。この置換効果が単なる不純物効果や不均一性でないことは、このリエントラント現象を示す試料の磁化率の測定結果が選択的重水素置換した d<sub>7</sub>[1, 1; 0] 系などと本質的に全く同じであること、低温の X線ラウエ写真による絶縁相での三倍周期の CDW の観測、更にリエントラント金属相での CDW の消失から明らかである。

これらの理解には、まず (DCNQI)<sub>2</sub>Cu の電子状態の理解が必要である。金属相での Cu の価数は約 +4/3 である。このとき DCNQI の形式価数は -2/3 となり、1/3 filled の一次元バンドを形成している。絶縁化が起こると一次元バンドは filling ratio を反映して分子の積層方向である c 軸方向に三倍周期の CDW が生じる。一方、Cu も c 軸に沿って ……Cu<sup>+</sup>Cu<sup>+</sup>Cu<sup>2+</sup>…… と空間的に秩序化するために両者の格子歪みの周期が一致し、いわゆる整合性エネルギーの利得が生じる。Li置換は必然的に Cu の数を減少させるが、Cu の価数自身は局所的な配位状態で決定されるために Cu<sup>+</sup> : Cu<sup>2+</sup> = 2 : 1 を保とうとする。従って、簡単な計算から DCNQI 分子の形式価数は -2/3 から置換量 x により -(2/3 - x/6) にずれ、転移温度の低下が生じていると考えられる。

これを確認するために、Cu を 2 価金属と少量 (数%) 置換してみた。その結果は驚くべきことに、Li の置換とは逆に (DMe-DCNQI-d<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> の場合は転移温度が上昇し、(DMe-DCNQI-h)<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> の場合は金属状態が不安定化してリエントラントの兆候が見え始めた。このことから、室温付近で (DCNQI)<sub>2</sub>Cu の Cu の形式価数がわずかに +4/3 から小さい方に δだけずれていると推論される。ただし、δ は先ほどの実験の置換量から考えても 1 ~ 2 % 程度で

ある。この $\delta$ を置換により減少させると転移温度が高く、増大させると金属相が安定化する。この一連の置換効果と $P-T$ 相図の対応から推論されるのは、圧力効果はDCNQI分子とCuの間のcharge transferの量の変化ではないかということである。これは、もちろん実験的に確かめられたわけではないが、TTF-TCNQの圧力効果の実験との類似性を考えてもさほど外れではないと考えている。

以上の研究は当研究所の田村雅史助手、青沼秀児助手、木下實教授、加藤礼三助教授との共同研究である。

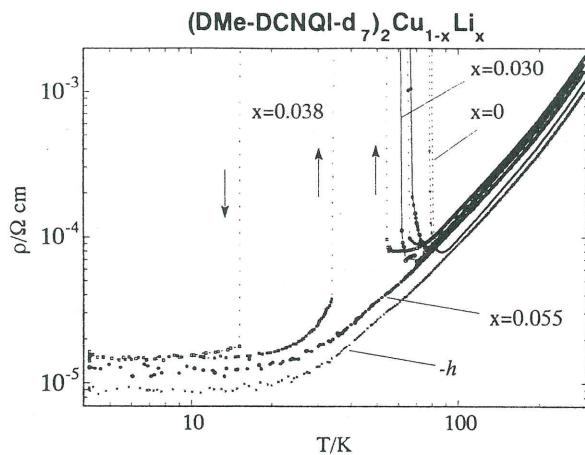


図 1  $(\text{DMe-DCNQI-d}_7)_2 \text{Cu}_{1-x} \text{Li}_x$  の電気抵抗率の温度依存性

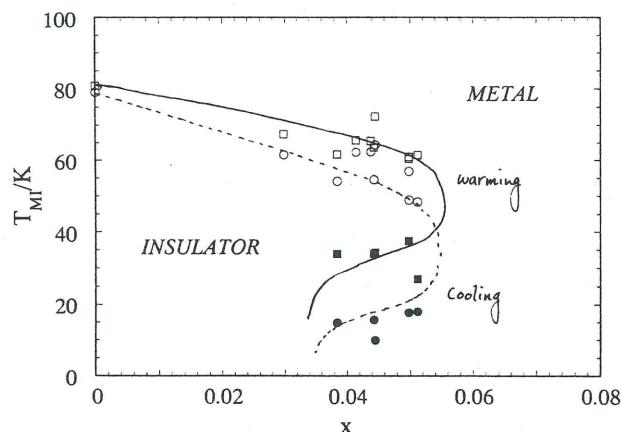


図 2 Li 濃度と転移温度の相図

## NMR から見たDCNQI-Cu系

学習院大・理 高橋利宏

選択的重水素化をした(DMe-DCNQI)<sub>2</sub>Cu塩について<sup>1</sup>H-NMRによる研究経過を紹介する。

1. グループIIに属する塩である [3,3;1]d<sub>7</sub>-体の单結晶試料について<sup>1</sup>H-NMRを観測した。緩和率の温度依存性から、T=80 Kの金属-絶縁体転移に伴う緩和率T<sup>-1</sup>のステップ的な増大T=7Kの反強磁性転移に伴う異常が見いだされた。さらに、反強磁性相では共鳴線が6本に分裂し、それらの間隔が特有の角度変化(図1)を示す。

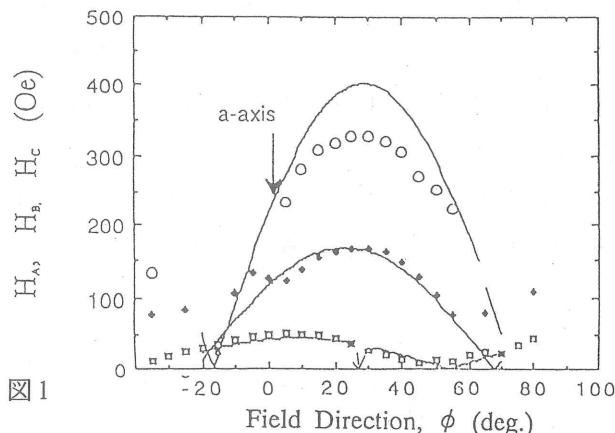


図1

これらから、(1)磁性をもつCu<sup>2+</sup>イオンが3倍周期に整列していること、(2)反強磁性容易軸がab-面内(困難軸がc-軸)にあることが示される。図中の曲線は、磁気的Cu<sup>2+</sup>サイトが1/2スピンをもち、小林(東邦大理)らの提案した磁気構造を作っているものと仮定して計算した結果である。絶対値を含めて基本的な特徴が良く再現されている。

2. [1,1;0]d<sub>2</sub>-体、Cu-塩における“re-entrance”現象が微結晶試料に対する<sup>1</sup>H-NMR緩和率から確認された。[1,1;1]d<sub>3</sub>-体における緩和率の温度依存性を図2に示す。

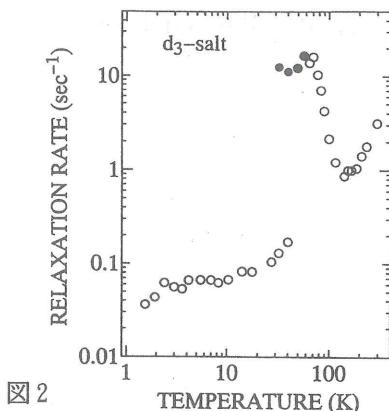


図2

“re-entrance”転移の温度～35K(昇温過程)より高温側で絶縁相に期待される速い緩和が見られる。

3.  $[1, 1; 0]d_2$ -体,  $[1, 1; 1]d_3$ -体の共鳴線幅が低温で増大することが観測された。これは,  $h_8$ -体では存在した量子トンネル効果による線幅の（部分的）先鋭化が、メチル基の部分的重水素化のため禁止されたことを示している。線幅の増大する温度（熱的回転運動が止る温度）と“re-entrance”転移の温度は必ずしも一致しない。
4.  $h_8$ -体のDMe-塩では金属相であるにもかかわらず、緩和率がコリンガ則に従わないことを既に報告した。この傾向は  $[1, 1; 0]d_2$ -体,  $[1, 1; 1]d_3$ -体の“re-entrant”金属相でも再現された。(図3)。一方,  $^{63}\text{Cu}$ -NMRの緩和率はコリンガ則に従うことが報告されている(石田ら:阪大基礎工)。これは  $p\pi$ -バンドと  $3d$ -バンドが異なる次元性を持っていることに対応するものと考えられる。 $[1, 1; 0]d_2$ -体と  $[1, 1; 1]d_3$ -体の相異は“re-entrant”金属相の性質に関係するものとして注目される。

以上の成果は、開康一、小林義明、中村敏和(以上、学習院大理)、青沼秀児、澤博、加藤礼三(以上、東大物性研)の各氏との共同研究によるものである。

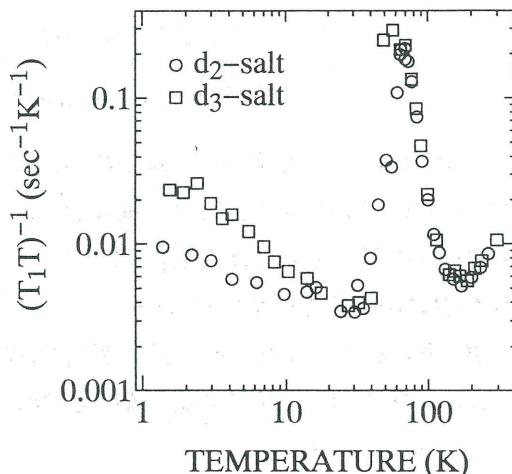


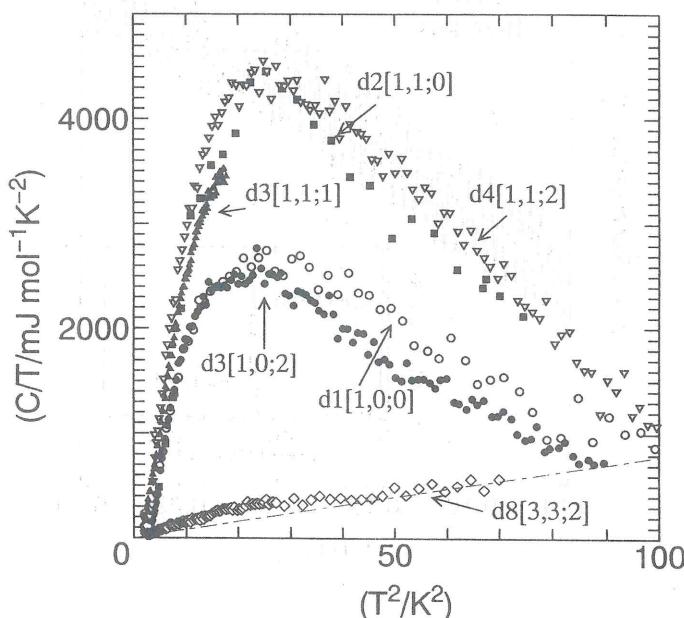
図3

DCNQI - Cu系の比熱

— 選択的重水素置換(DMe - DCNQI)<sub>2</sub>Cu系の異常比熱 —

東邦大・理 西 尾 豊, 手賀俊樹  
佐々木 亘, 小林速男  
東大・物性研 加藤礼三, 青沼秀児  
澤 博

有機伝導体(DMe - DCNQI)<sub>2</sub>Cuはある圧力の下で温度を下げていくと試料は金属から非金属へ転移し、より低温側で再度非金属から金属へと戻るという大変興味ある相転移を見せる。しかも重い電子系に見られる価数揺動がこの系の Cu 原子においてもみられることから様々の実験が多々のグループにより行われてきた。我々は(DMe - DCNQI)<sub>2</sub>CuにMeBrおよびLiを置換することでリエントラントな転移を引き起こした系で、「重い電子系」に類似した電子比熱とパウリ常磁性の増大を観測した。しかるに不純物の混入はポテンシャルの乱雑さを引き起こし、転移の研究の妨げとなってきた。最近加藤等は重水素化の割合をコントロールし、極力乱雑なポテンシャルの導入を抑えた系でリエントラントな転移を引き起こすことに成功した。このうち選択的に重水素置換を施した系の比熱C/TをT<sup>2</sup>に対してプロットしたものを図に示す。通常の金属で観測される直線からは大きく外れている。異常比熱のエントロピー計算および3 レベルの Schottky 型の比熱でパラメータフィッティングを行った結果、異常比熱はメチル基に含まれる重水素の取りうる位置の自由度によるものであることが明らかになった。またDMe - DCNQI のすべての水素を重水素化した d8 と重水素化しない h8との混晶系(DMe - DCNQI h8<sub>1-x</sub> d8<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Cuの比熱を測定した結果、リエントラント領域での電子比熱の増大が観測された。



(DMe - DCNQI)<sub>2</sub>Cu 系のフェルミ面

金材研 宇治進也

(DMe - DCNQI)<sub>2</sub>Cu 系は圧力下またはDCNQI 分子の水素を重水素化することにより、特異的な金属-絶縁体-金属転移をしめす物質である。バンド計算からはDCNQI 分子の  $\pi$  軌道による 1 次元的フェルミ面と Cu 原子の 3d 軌道に起因する 3 次元的フェルミ面の存在が示唆されている。最近比熱係数  $\gamma$  やパウリ磁化率の大きさからこの系が重い電子系であることが指摘されている。

図 1 に磁場が c 軸（最も伝導度の高い方向）に平行にかけられたときの dHvA 信号およびそのフーリエスペクトル（挿入図）を示した。477T の周波数をもつ振動が観測されていることがわかる。この値に相当するフェルミ面の極値断面積は、Brillouin zone の 27% にあたる。また周波数の角度依存性の測定から、観測されているフェルミ面があきらかに 3 次元的な構造をもつことがわかる。この実験結果はバンド計算（加藤）との一致がよい。

またこの軌道のサイクロトロン質量は  $3.5m_e$  であり、なんらかのメカニズムで重くなっていることがわかる。一般にサイクロトロン質量は  $m_0 \propto (\partial A / \partial \epsilon)(1 + \lambda)$  であらわされる。A,  $\epsilon$  はそれぞれフェルミ面極値断面積、エネルギー、 $\lambda$  は多体効果による質量増大因子である。この系では Cu 原子の 3d 軌道がフェルミ面近傍にあり、そのため  $\partial A / \partial \epsilon$  が大きくなっていることがバンド計算からわかっている。このことは、この系の伝導電子の質量  $3.5m_e$  が多体効果による質量増大効果というよりも単にバンド質量 ( $\partial A / \partial \epsilon$ ) によるものである可能性が高いことを示している。

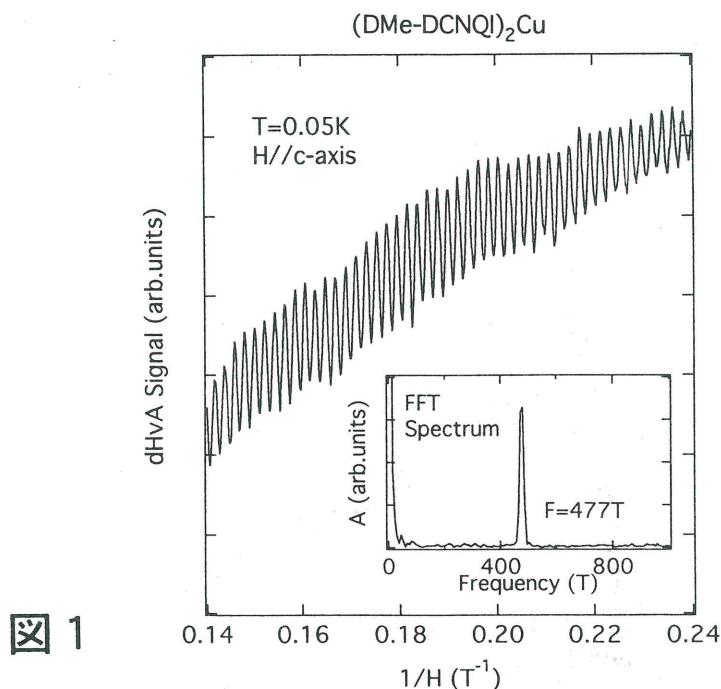


図 1

## フタロシアニン薄膜の構造と光物性

分子研 丸山有成

金属フタロシアニン固体の構造をある程度人工的に制御し、その構造に由来する物性を導出することを目的とし、有機分子線エピタキシー蒸着法を用いてバナジルフタロシアニン超薄膜を作製し、その非線形光学特性と構造との相関を検討した。バナジルフタロシアニンはKBr 単結晶(100)面上に4mmの対称性をもつ一方向性の正方格子を形成して膜成長する(図1)。これは電子顕微鏡、X線回折、FTIR 測定などによって確かめられた。

次にこの膜の2次元面内の $\chi^{(3)}$ (3次非線形感受率)の角度依存性を調べると、正に4mm対称構造に由来する周期性を示す(図2)。さらにその角度依存性は変換する光の波長に依存することが見いだされ、ある特定の方向の変換特性には通常の1光子吸収とは共鳴しない波長でピークを持つ(図3)。それはおそらく2光子吸収による励起子効果であろうと推論される。このような現象は対称性の低い膜では見られないで、 $\chi^{(3)}$ は固体構造に敏感な量であることが明らかとなった。

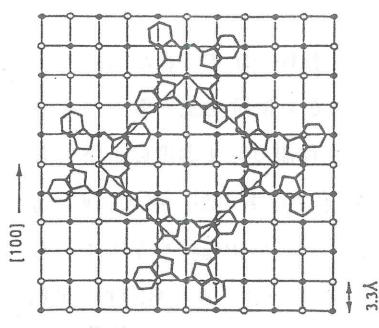


図1 KBr(001)(3×3)R45° VOPc

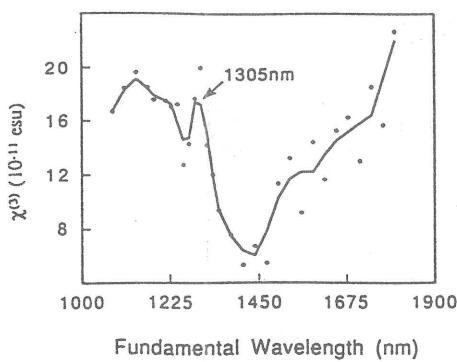


図3

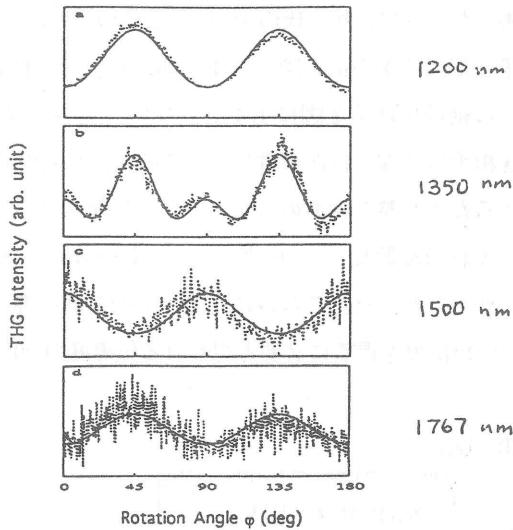


図2

### Ni(Pc)I の圧力下低温電子状態

電総研 村田 恵三

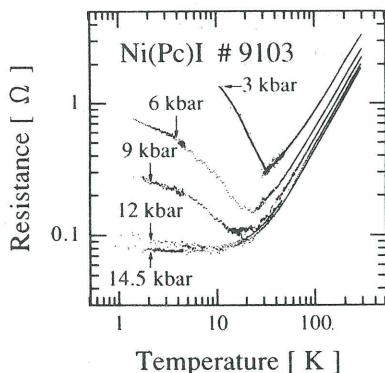
本物質の結晶は長さ 2 ~ 3 mm, 太さ  $10 \mu\text{m}$  程度の針状をなし, 表面は光沢を持った濃黒緑色をしており, 室温で  $600\text{S}/\text{cm}$  の伝導度を示し低温まで金属的振る舞いを示す。フロタシアニンは板状のマクロサイクルの中心に  $\text{H}_2$ , Ni, Co, Cuなどの原子Mをおくことができ, 3枚のM(Pc)から1個のI<sub>3</sub>に電荷移動することにより伝導性が生じている。

熱起電力の測定の結果Coは負であるほかは, 他のMではすべて正の値を示すことから, Co以外はPc部分が伝導性を担っていると想像されている。M = Ni の場合, Niは平面4配位,  $\text{Ni}^{2+}$ , d8状態になっている。ヘリウム温度付近まで金属的な振る舞いを示し, 抵抗比  $\sigma_{RT}/\sigma_{(5\text{K})} = 50$ にもなることから, 低温電子状態がどのようなものであるか, 温度圧力相図を作るべく, 圧力下で電気伝導度の温度依存性を調べてみた。

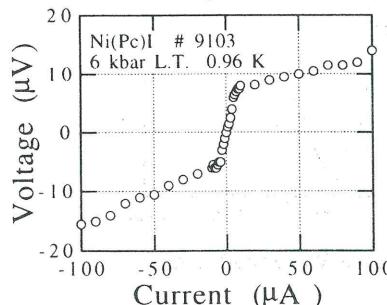
試料は Northwestern 大学の B.Hoffman 教授の group から3期に亘って提供を受けた。第2期目には現在, 日本触媒の村田和彦氏がNW大滞在中に作製されたものである。低温までの特性を改善したのは村田和彦氏のPcの精製化の寄与が大きい。

第2期の結果を第1図に示す。30K付近から低温で激しくM-I転移を示すことが分かる。この低温の絶縁相は第2図に示すようなV-I特性での原点付近の傾きから抵抗を読み取ったもので, 絶縁相手は非線形特性が激しい。この非線形電場の温度依存性は転移温度以下温度の低下とともに増加するため, 整合状態のピンニングを想起させる。しかし, 常圧下ではあるが, 東大, 鹿児島氏によるX線散漫散乱, 我々のグループの Fortune による比熱の測定では特に相転移を示唆するものは見つからなかった。ちなみに圧力下での最高伝導度は  $45,000\text{S}/\text{cm}$  にも及び,  $\beta$ -(BEDT-TTF), I<sub>3</sub>での超伝導を得るに必要と思われる伝導度  $6000\text{S}/\text{cm}$  をはるかに越えている。<sup>1)</sup>

[第1図]

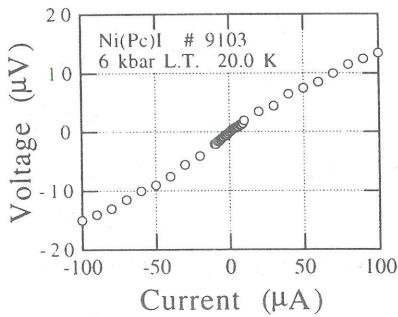


[第2図] a

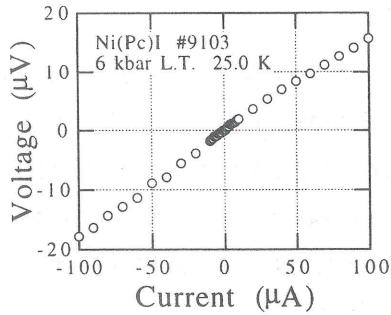


第2期の圧力下での電気抵抗の温度依存性。

[第2図] b



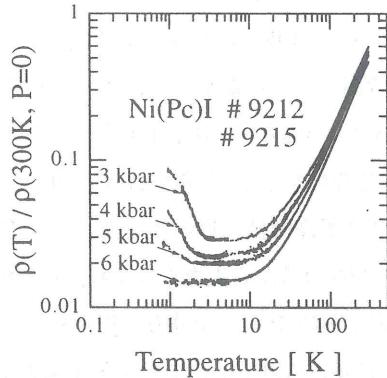
[第2図] c



第2期の低温圧力下での電気抵抗の非線形性。

第3期の結果は2期の結果と室温付近では同じ振る舞いを示したが、低温での非線形伝導が見られなくなった。また、第3図のような緩いM-I転移を示したが、その温度が第2期のものと異なった。このことから、本物質は極めて1次元性が強く、微量な不純物が大きく低温の電子状態を変えてしまうものと思われる。低温電子状態は何か興味深く、実験が試料の大きさ、強さに制限されることが多いなかで有効な研究手段を模索している。

[第3図]



第2期の圧力下での電気抵抗の温度依存性。

## 参考文献

- 1) K. Murata et al. Synth. Metals, 55 - 57 (1993) 1777.

## フタロシアニンラジカル塩における $\pi$ 電子-d電子相互作用

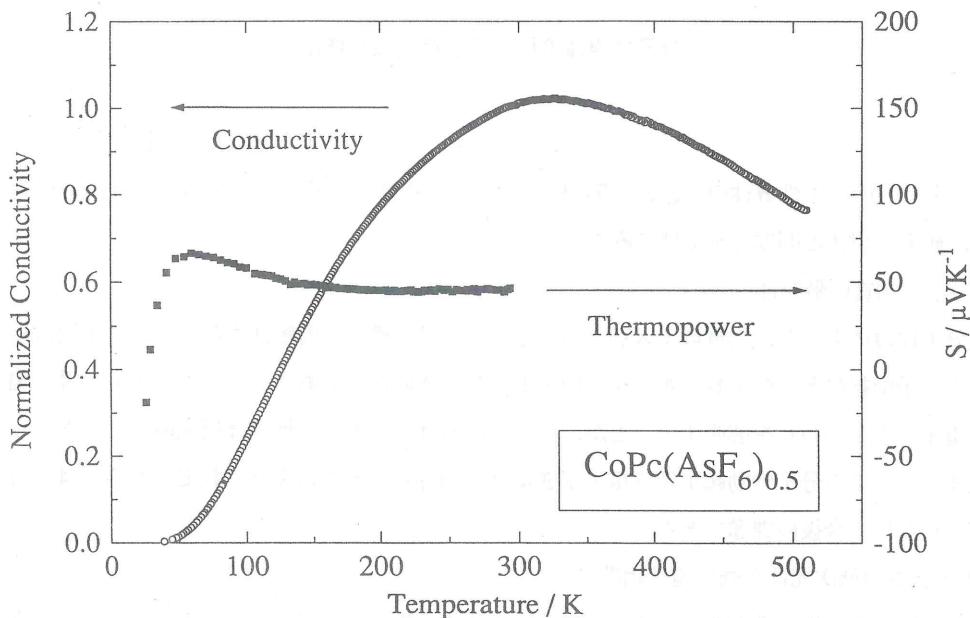
分子研 薬 師 久 弥

金属フタロシアニンは環状の $\pi$ 電子共役系(Pc)とそれに囲まれた遷移金属(M)上のd電子系から構成された分子(MPc)である。CoPcとCuPcにおけるd電子のHOMOは $\pi$ 電子系と異なる対称性を持つために直交しているが、交換相互作用によって磁気的には強く相互作用している。金属フタロシアニンの陽イオンラジカル塩は三種類の構造に大別されるが、この研究会では正方晶系の導電性のラジカル塩において金属上に局在する不対電子が環状配位子間を遍歴する $\pi$ 電子に与える影響について論ずる。

まず銅フタロシアニン(CuPc)についてはノースウェスタン大学のグループがCuPcIについて電気抵抗、磁化率、熱電能、ESRの実験を行っている。この物質の特徴はd電子と $\pi$ 電子との相互作用が予想以上に小さく、 $T > 10\text{K}$ の高温領域では両者はdecoupleした振舞いを見せている。例えば磁化率はキュリーワイス則に従うCu上に局在したd電子とパウリ常磁性を示す環状配位子に非局在した $\pi$ 電子との和で説明することが出来る。1次元性が強いために低温領域の電気抵抗は試料依存性が大きいので温度を特定できないが、少なくとも $T > 25\text{K}$ 高温領域では金属的である。また熱電能も金属的な温度依存性を示す。d電子と $\pi$ 電子との相互作用が見えてくるのは $T < 20\text{K}$ の低温領域であって、電気伝導では8Tの磁場下で負の磁気抵抗が現れ、磁化率はキュリーワイス則からはずれ、ESRの線幅とg値は急速に増大する。

コバルトフタロシアニン(CoPc)については我々のグループでCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>の電気抵抗、熱電能、磁化率、光学スペクトルについて検討した。d電子と $\pi$ 電子との相互作用はすでに室温付近から現れており、CuPcに比べてはるかに大きなd- $\pi$ 相互作用を持つことが分かった。例えば電気抵抗は室温からすでに半導体的な温度依存性を示し、熱電能は $T > 100\text{K}$ の高温領域で温度に依存せず、 $U = \infty$ の一次元ハバードバンドの高温極限値に近い値を持つ。一次元鎖方向の偏光反射スペクトルもすでに室温においてドルーデ的な分散から大きくはずれ、伝導度スペクトルは $2300\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ。磁化率もキュリー定数がCuPcIの10分の1程度までに減少し、逆にパウリ常磁性項が10倍程増大する。以上のようにCoPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>では $\pi$ 電子系のクーロン相互作用が著しく増大している。

CoとCuにおける不対電子のd軌道の性格を比較すると環状配位子の $\pi$ 電子との相互作用の強さは一見逆のように思える。この問題を解決するにはCuPc、CoPcにおけるd電子を含む電子構造の詳細な研究が必要である。



### 強相関有機導体の相転移

東大・理 福山秀敏

遷移金属錯体のひとつである $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$ は、 $\pi$ -d相互作用という点から注目すべき系である。<sup>1)</sup> この電子物性の特徴は 1) 金属・絶縁体転移は 1 次相転移であり大きなヒシテリシスを伴う 2) 絶縁体状態では 1 次元方向に 3 倍の超周期構造が現れる。3) Cu の平均原子価は金属状態、絶縁体状態いずれにおいても  $+4/3$  である。4) 磁化率は金属相に於ては温度によらないが、絶縁相では局在スピン的振舞をする。5) 有効圧力のある領域で、温度の関数としてリエントラント金属相が出現する。

これらの特異な性質を持ったこの系の金属・絶縁体転移に対する擬 1 次元的周期アンダーソン模型に基づいたミクロな理論を紹介した。<sup>2)</sup> このモデルに対して最初、分子場理論を展開したがこれを拡張して、“d 電子系のモット転移を伴う  $\pi$  電子系のパイエルス転移”と見なすと上記 1)–4) が矛盾なく理解出来ることを示した。特に、 $\text{Cu}^{+4/3}$  の安定性と大きなヒシテリシスを伴なう 1 次転移が強相関といかに関連するかについて言及した。このことには  $\pi$ -バンドの強い 1 次元性は重要であるが、d-バンドの次元性は関係がない。又 5) についてのひとつの可能性を提案した。

### 文 献

- 1) 実験事実については本研究会での加藤礼三氏のグループの講演を参照
- 2) H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn 61 (1992) 3452 62 (1993) 1436; Prog. Thoor. Phys. Suppl. 113 (1993) 125.

## 分子性導体の伝導電子相と相互作用

東大・教養 鹿児島 誠一

$d-\pi$ 系などの分子性導体の、電気伝導に関係した物性の特徴とそこにおける相互作用の役割を概観し、研究の現状と問題点をあげてみよう。

### 1. 分子性物質の階層性

分子性導体を、他の物質群と区別する最大の要因は、構造の階層性すなわち、分子内振動や分子内電子励起など、分子レベルの原子的・電子的構造の存在である。これと、電気伝導に関係する電子とのかかわりを解明することが、真っ先にあげるべき分子性導体研究の意義であろう。現在までのところ分子内励起が伝導電子状態に直接関与した現象は発見されて（あるいは気付かれて）いない。今後の課題であろう。

### 2. 電子状態の低次元性と強い電子相関

伝導電子の低次元性が強いとき、パイエルス不安定性によってフェルミ面のネスティングが起こることはよく知られている。クーロン電子相関が弱く、電子格子相互作用が強いときはCDWが現れ、この場合の諸問題はかなり解明されている。電子相関が強いとSDWが出現するが、一方でいわゆる $4k_F$ 構造が現れ、続いてスピンドルス転移が起こることもある。これらの状態の相互の関係とその移り変わりについては、現象そのものはかなり把握されているものの、理論との対比は十分にはなされていない。

1次元電子系の状態について、理論的にかなり理解が進んで来たようであり、このあたりで実験的に見直すことも必要であろう。（地味な実験ではあるが）一例として、過去の $(TMTTF)_2X$ での系統的研究をあげておく。

C. Coulon et al., J. de Physique 43(1982)1059.

### 3. 構造制御のたやすさと物質の柔らかさ

分子修飾の他に、わずかの圧力やさほど強くない磁場で、分子性導体の状態が著しく変化することがよく知られている。 $(TMTSF)_2X$  や $(BEDT-TTF)_2XHg(SCN)_4$ , DCNQI-Cuはその好例であろう。

$(TMTSF)_2X$ では、数kbar程度の圧力や数Tの磁場でSDWのパイエルス不安定性、超伝導、ランダウ量子化などがからみあって、多彩な現象をもたらす。 $(BEDT-TTF)_2XHg(SCN)_4$ では、やはり数kbarの圧力、20T程度の磁場が電子系の状態を著しく変化させるらしい。また、Xのわずかの違いによる、いわば広義の分子修飾効果が決定的違いをもたらすこともわかっている。DCNQI-Cuでも同様に、数百barの低圧や10T程度の磁場が系の状態を支配することが発見されている。特に、重水素置換が著しい影響を与えることは、この系で初めて発見されたことで、現在集中的に研究が行われている。

この種の研究では、多様な実験手法を駆使して、地味であっても現象の詳細を解明することが重要であろう。また、ミクロな実験手段と精密なバンド計算を重視する必要がある。

#### 4. まとめ

以上の分子性導体の特徴は、実は電子物性の研究全般であちこちに見られる。しかし、他の物質群と比べて分子性物質の特徴は、これらの物性的に重要な特徴をすべて持っていることである。この意味で、d-π系を含む分子性物質は、電子物性研究に最適の舞台だといえよう。

### ゼオライト中の配列したアルカリ金属クラスターの磁性と光物性

東北大・理 野末泰夫

多孔質結晶であるゼオライトでは、ナノメータスケールの空隙が配列している。その一種であるLTAの単純立方構造で配列した細孔を利用して、そこに配列したカリウムクラスターを作成しその磁気的光学的測定をおこなった。LTA中では、外部から吸蔵させたカリウム原子はLTAが始めから細孔内にもっているカリウムイオンと一緒にカチオニッククラスターが各細孔に形成される。この系では、細孔内に広がった4s電子は、細孔の窓を経由して隣接するクラスターを次々と遍歴し、LTA骨格と陽イオンの周期ポテンシャルによる幅の狭いエネルギー帯ができると期待される。しかも、そこに詰める電子濃度を吸蔵するカリウム濃度で制御できる。

単純金属であるカリウム金属は、本来非磁性元素であり、また、LTA骨格自身もAl, Si, Oでできていてやはり非磁性である。しかし、磁気測定の結果からこの系が液体ヘリウム温度域で強磁性を示すことがわかった。しかも、それは吸蔵させるカリウム濃度に依存し、ある決まった濃度よりも低くても高くても強磁場は弱くなるか消失した。これらの結果を、光物性から得られた結果をふまえて遍歴電子強磁性モデルで解釈した。

この系では、この他にもアルカリ金属の種類を変えたりゼオライトの種類を変えると様々な組み合わせが可能であり、磁気的性質は大きく変化することがわかってきた。光学的性質や構造についての研究も含めて今後解明しなくてはならない点が多く残されている。

### 複雑なバンド構造をもつ物質の強磁性

- T<sub>1u</sub>バンドでの常磁性、強磁性、反強磁性相互対立 -

高エネ研 那須奎一郎

アルカリ金属がドープされたゼオライト( $K_{1.2}Al_{1.2}Si_{1.2}O_{4.8}$ )の物性が、最近、野末等によって次第に明らかにされつつある。ゼオライト結晶中には、スーパー・ケージと呼ばれる原子空孔が存在し、約12Åの格子定数を持った単純立方格子を形成している。ドープされたアルカリ金属から放出

された電子は、このスーパー・ケージ内に局在し、ケージ内のS軌道、P軌道、D軌道を下から順に占有していく。野末等によれば、一つのケージ当たり5個の電子がドープされた時、最も強い強磁性が発現するという。これは、P軌道が半分だけ満たされた場合に相当する。一方、TDAEがドープされたC<sub>60</sub>結晶でも、ドープされた電子は三重縮退 T<sub>1u</sub>(P型) バンドに入る。この物質の格子定数も、格子点にあるクラスターの大きさも、ほぼ、ゼオライトと似た状況にあり、更に、格子構造もまた、単純立方格子と似ている。この理由から、我々は、三重縮退の狭い T<sub>1u</sub>(P型) バンドが半分だけ満たされた場合を想定し、そこで、強磁性、反強性、常磁性が如何に対立しているかを解明する事にした。具体的には、三重縮退した T<sub>1u</sub>(p<sub>x</sub>, p<sub>z</sub>, p<sub>y</sub>) 軌道を基底にして、軌道間輸送積分（遍歴性）、軌道内クーロン積分と軌道間交換積分の各要素を含む多電子系のモデル・ハミルトニアンを設定し、P軌道が半分だけ満たされた場合を想定して、絶対零度での基底状態の相図を平均場で計算した。その結果、次のことが判明した。電子の遍歴性として、単純なハバード・モデルを仮定してしまうと、縮退した軌道間にフント・ルールによる強磁性的交換相互作用が働いていても反強磁性となる。これはハバード・モデルが完全なネスティングを与える事による。単なる軌道縮退とフント・ルールを結合させるだけでは、1/2 占有の場合は、1サイト内では S=3/2 の局所的な強磁性が生まれても、隣接サイト間では方向が反対になるので、結晶全体としては相殺し、強磁性は発現しない。この事は、以前に、シローや稻垣等によって考察された2重縮退で1/4 占有の場合とは全く結論を異にする。従って、擬一次元の場合は、縮退した軌道といえどもネスティングからは逃れる事は出来ないので強磁性は期待出来ない。しかし、三次元の場合は、ハバード・モデルでは考慮されていない p<sub>x</sub>, p<sub>z</sub>, p<sub>y</sub> 軌道間の一電子的混成が存在するので、これを取り入れれば、1/2 占有の場合ですら、ネスティング条件がくずれ、強磁性状態が反強磁性状態よりも安定化し、弱い遍歴的強磁性が発現する。

### 金属リン化物の構造と物性

室蘭工大 城 谷 一 民

物質探索の一環として金属リン化物に注目した。金属リン化物は単純なものから複雑な構造のものまできわめて種類が多く、物性研究の立場から見直すことは重要に思われる。金属リン化物を系統的に合成して構造と物性の関係を研究はじめたのでその一部を報告する。

- 1) NaCl型 ScP, YP, LaP, Ln(ランタニド)Pなど
- 2) Pyrite型 NiP<sub>2</sub>, PtP<sub>2</sub>, SiP<sub>2</sub> など
- 3) MnP型 RuP, RuSb, WPなど
- 4) Fe<sub>2</sub>P型 h-2rRuP, h-2rRuSiなどの超伝導体
- 5) Co<sub>2</sub>P型 o-2rRuPなどの超伝導体

6) NbP, NbPS型の超伝導体

7) NiP<sub>3</sub>, LaRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub>などのリンに富んだリン化物

が我々が取上げた主なものである。ここでは主に第2周期の遷移金属を選んでいるので超伝導体が多いが、第一周期の金属を組み合わせれば磁性体になるものが多く、希土類を入れれば重い電子系になる。金属リン化物と酸化物や硫化物とのちがいは主に金属とリンが共有結合的になること、また金属やリンがクラスターを形成しやすいことである。これらの特徴が物性にどう影響するかは今後の研究を待たねばならない。

擬一次元ハロゲン架金属錯体における金属-絶縁体転移およびCDW-SDW転移

名古屋大・情報文化学部 山下正廣

擬一次元ハロゲン架橋白金系化合物は電子格子相互作用(S), 電子移動(T), 電子相関(UとV)の競合するパイエルス・ハバード系の化合物である。この化合物の特徴は金属イオンや架橋ハロゲンなどの構成成分を組み合わせることによりバンドギャップを赤外から紫外領域までほぼ連続的に変え得ることであり、言い替えれば、物理パラメーター(S, T, U, V)の大きさをコントロールできることである。この様な化合物には金属部分が单核のMX化合物と二核のMMX化合物がある。

MX化合物においてSがUより大きい場合はCDW状態(混合原子価状態)をとり、UがSより大きい場合はSDW(モット・ハバード)状態をとる。従来、PtやPd化合物はすべてCDW状態をとり、Ni化合物はSDW状態をとっていた。今回、Ni(chxn)<sub>2</sub>Cl(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が室温付近でCDW-SDW転移を起こすことを初めて明らかにした(図1)。

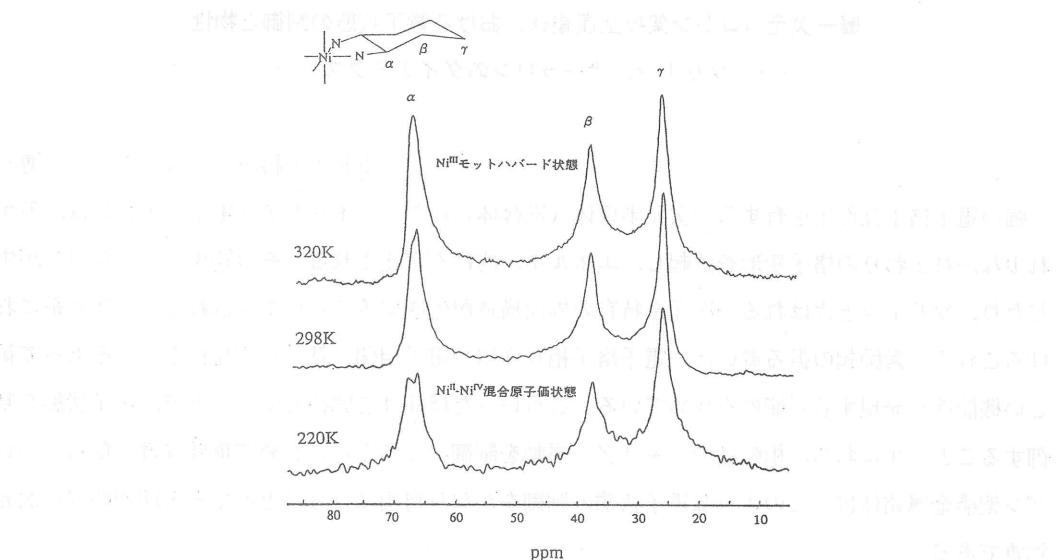


図1 Ni(chxn)<sub>2</sub>Cl(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 図

これはカウンターイオンとしてハロゲンイオンより大きな $\text{ClO}_4^-$ を用いたこと、鎖間をつなぐ強い二次元的水素結合がなくなったためである。このように $\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Cl}(\text{ClO}_4)_2$ ではSとUが競合している系であると考えられる。

金属部分が複核である化合物(MMX化合物)のうちで、 $\text{M}_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$ はSDW状態をとっている。このうちPt化合物は室温より少し高いところで金属状態を示し、金属-絶縁体(SDW)転移を起こすことを初めて明らかにした(図2)。一方、Ni化合物は起こさない。この違いは電子相関(U)によると考えられる。

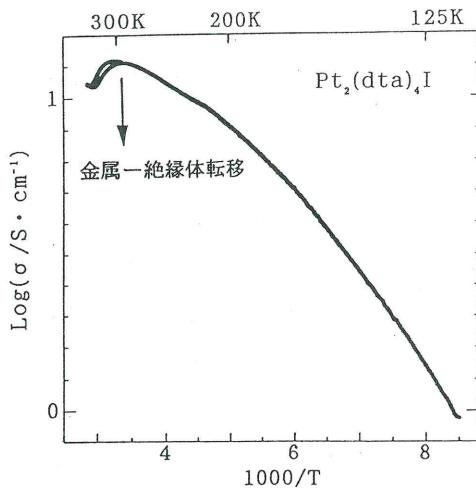


図2  $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$  の伝導度

### 擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電子状態の制御と物性

——ソリトン、ポーラロンのダイナミクス——

東北大・科研 岡本 博

強い電子格子互作用を有する一次元半導体(絶縁体)におけるキャリア(電子、正孔)は、多かれ少なかれまわりの格子変形を誘起し、エネルギー的に安定化される。その結果、ポーラロンが生じたり、ソリトンとよばれる一次元系特有の界面構造が生成することが予想される。一次元系におけるこれらの素励起の振る舞いは、電子格子相互作用や電子相関に基づく相転移とからみあって新しい機能性を発現する可能性を秘めている。こういった機能性を開拓していく上で、電子状態を制御すること、すなわち、相転移やキャリアの挙動を制御することがきわめて重要な鍵となる。ハロゲン架橋金属錯体は、このような電子状態の制御をかなり自由に行うことのできる理想的な一次元物質である。

本講演では、ハロゲン架橋金属錯体において、光によって生じるキャリアの性質を光誘起吸収分

光、光伝導度測定をもとに調べた結果について報告した。CDW 相にあるハロゲン架橋錯体 ( $[Pt(en)_2][Pt(en)_2X_2](ClO_4)_4$  : X=Br, I,  $[Pt(chxn)_2][Pt(chxn)_2X_2]Y_4$  : X, Y=Br, I) の光キャリアは、ポーラロンおよび荷電ソリトンとして存在する。これらの錯体での光誘起吸収スペクトルの励起光強度依存性、励起波長依存性、時間依存性、温度変化および光伝導度を解析することによって、光キャリアのダイナミクスを議論した。光伝導は主にポーラロンによっているが、その運動の機構は、高温でホッピング的であるのに対し低温ではトンネル的になることを提言した。Mott-Hubbard 相にある Ni 錯体についても同様な測定を行い、光キャリアが Pt 錯体のそれとは異なるギャップ内状態（一種のポーラロン）になることを示した。

### - Pd<sup>II</sup>- Br - Pd<sup>IV</sup>- 錯体の<sup>1</sup>H 核磁気緩和と一次元電子スピントン拡散

筑波大・化 池 田 龍一

ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体は 2 値と 4 値の金属が交互に並んだ一次元鎖から成り、d 電子の配置に着目すると基底状態は二重縮重していることから、*trans*-polyacetylene と同様に鎖上に位相のずれが生ずれば、ソリトンが形成されることが指摘されている。中性ソリトンモデルでは、不対電子を持つ常磁性金属 M<sup>III</sup> 状態が鎖上に非局在して拡散することが予想される。本研究では、ESR の実験により、常磁性の Pd<sup>III</sup> が  $10^{-3}$  程度生成していることが報告されている  $[Pd(chxn)_2]$   $[PdBr_2(chxn)_2]Br_4(chxn : cyclohexanediamine)$  結晶について、鎖上 - M<sup>II</sup> - X - M<sup>IV</sup> - X - 上に形成された常磁性 M<sup>III</sup> の電子スピントンによる水素核磁気緩和を測定することにより、スピントンの運動についての情報を得る試みについて紹介する。

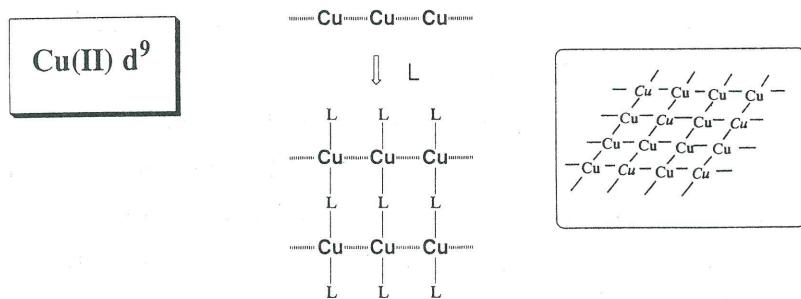
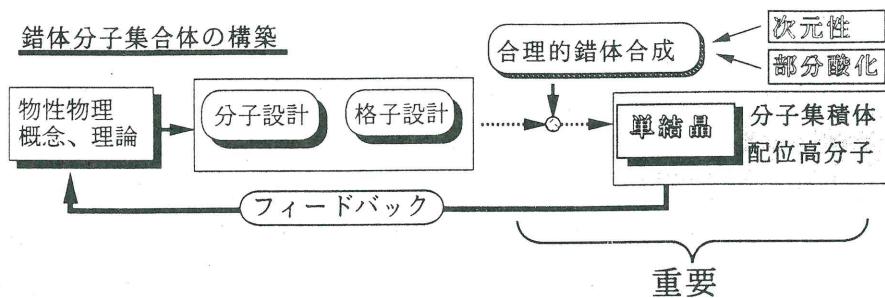
測定した<sup>1</sup>H NMR のスピントン格子緩和時間  $T_1$  の Larmor 周波数依存性は、これらのスピントンの一次元拡散モデルでよく説明され、Devreux の非局在拡散理論を適用することにより、不対電子スピントンの拡散速度 ( $D^*$ )、非局在幅 ( $\lambda$ ) が求められた。室温付近での  $D^*$  ( $\sim 2 \times 10^{13} \text{ rad s}^{-1}$ ) 及び  $\lambda$  (約 20) は *trans*-polyacetylene と同程度であることが明らかになった。これらのデータと光学測定、電気伝導度の測定結果と比較することにより、このスピントンの担体はソリトンと判断され、ドープされていない *trans*-polyacetylene とほぼ同様のソリトン挙動がハロゲン架橋錯体でも存在していることが明らかになった。拡散定数の温度変化から低温での拡散の活性化エネルギー (2~8 meV) も *trans*-polyacetylene の値 ( $\sim 2$  meV) に近いという結果が得られた。

## oxalate, chloranilate を用いる銅(II)四角格子の構築. 構造と物性

東京都立大・理 北川 進

### 1. はじめに

無機・有機のすべてを持ち合わせている遷移金属錯体は、固体電子物性の鍵をなす電子相関、電子一格子相互作用が集合構造の次元制御による幅広く変えうるため、これまでになかった「新規物質」を産み出す系と考えられる。しかしながら固体物性の舞台に遷移金属錯体集合系は殆ど現われてこなかった。これは第1図に示した単結晶を得る合成プロセスが殆ど進展していないためである。物性物理の理論と物質合成は新物質相創製の両輪であり、そのためにも遷移金属錯体分子集合体の合理的合成研究が発展されねばならない。



遷移金属錯体分子集合体は大きく分けて2種類に分類される。第一は配位高分子であり、第二は錯体分子の集積体である。伝導性錯体で例をあげれば第一のタイプは  $[Cu(DCNQI)_2]_n$  系であり第二は  $Y[Ni(dmit)_2]_2$  ( $Y = TTF, N(CH_3)_4$ ) である。本研究は配位高分子で、とりわけ主鎖に金属イオンが配位結合で導入されている backbone 型単結晶物質の設計、合成を行なった。

### 2. 配位高分子銅錯体結晶の合成

銅(II)(3d<sup>9</sup>)は6配位八面体構造をはじめ、三角両錐、四角錐などの5配位構造を与え、銅(III)(3d<sup>8</sup>)は八面体、平面構造を与える。合成法を開拓するために私達は銅錯体をユニットとする配位高分子単結晶の合理的合成法の開拓に務めてきた。すなわち、原料をまぜて偶然に混合原

子価系が生成するのを待つ立場はとらず、それらの前駆体として銅(II)配位高分子を構築する合成化学をまず打ち立てることから始めた。

### 3. 銅錯体を用いて2次元四角格子は合成できるか

酸化物超伝導体の様な2次元銅格子は、銅錯体を用いて（銅だけとは限らず他の遷移金属も対象となる）合成できるだろうか。もし、できるとすればこの格子の橋かけ配位子を変えて電子相関、電子一格子相互作用、電荷移動量などを制御しうるために系統的な物性研究が可能となり、その結果合理的な新物質相の設計ができるであろう。

#### 直鎖状銅(II)高分子の2次元化

橋かけ配位子 $L_1$ を用いてヨコ糸となる無限1次元鎖状構造銅錯体 $[-\text{Cu}-L_1-\text{Cu}-]_n$ を実現し、これをタテ糸となる橋かけ配位子 $L_2$ を用いて縫い合わせる方法により2次元シート状の新しい配位高分子を合成する方法が考えられる。銅(II)の場合、基本単位構造が平面構造や八面体構造をとることから、 $L_1$ がchloranilate(ca)やoxalate(ox)の時、無限1次元鎖状構造をとることが報告されている。従って $L_2$ を巧妙に選択することで四角格子状の2次元配位高分子の構築が可能と考えられる。最大の難関は単結晶化であり、銅(II)に関しては1960年来の30年間におよぶ課題である。我々は $[\text{Cu}(\text{ca})(\text{pz})]_n$ および $[\text{Cu}_2(\text{ox})_2(\text{pz})_3]_n$ についての単結晶化に成功した。系は $S=1/2$ の銅原子が四角格子の各点に配置された骨格と考えられ、無機・有機複合体での銅酸化物超伝導体の構造モデルとしても興味深い。

#### $\delta_{MM} - \pi^{ligand}$ 共役系の三次元分子間相互作用：

$[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$  イオンラジカル塩の結晶構造

岐阜大・工 川村 尚

筆者らの従来の研究より,<sup>1)</sup> 2-oxo-6-methylpyridine anion(mhp)を架橋配位子とするカチオンラジカル $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$ の不対電子軌道(SOMO)が、配位子の $\pi$ 系にまで非局在化した $\delta_{\text{RhRh}}^*$ 軌道になると期待される。このようなイオンラジカルの塩の結晶においては、次元性が高い分子間相互作用系が形成されると期待される。

カチオンラジカル $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$ のESRのg-テンソルは、そのSOMOが $\delta_{\text{RhRh}}^*$ 軌道であることを示した。さらに、カチオンラジカル塩 $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]\text{SbCl}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ (1)を合成しその結晶構造を調べた(図1)。<sup>2)</sup> 1のカチオン $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$ におけるRh-O, Rh-N結合距離は中性分子における距離より短かい(0.03, 0.02 Å)。これらの結果は、カチオン $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$ におけるSOMOが架橋配位子mhpの $\pi$ 系にまで非局在化した $\delta_{\text{RhRh}}^*$ 軌道であり、この軌道においてRh-O, Rh-N間が反結合性であることを示している(図2)。

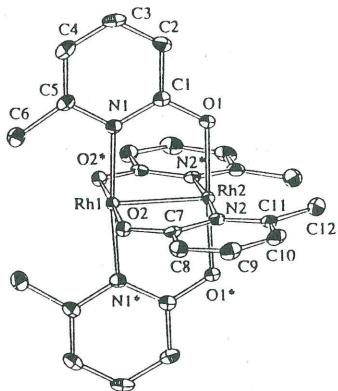


図1  $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$

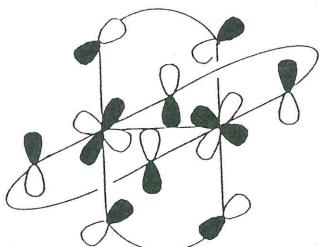


図2  $\delta_{\text{RhRh}}^*$

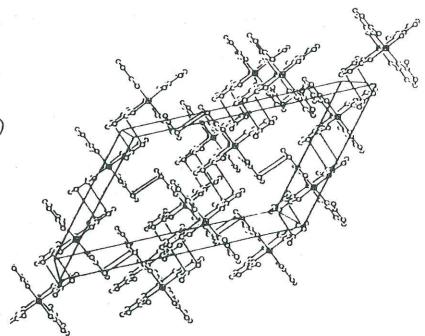


図3 パッキング図

結晶<sub>1</sub>における  $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$  のパッキングを図3に示した。1つの  $[\text{Rh}_2(\text{mhp})_4]^+$  カチオンの4つのピリジン環は隣接する4つのカチオンのピリジン環と重なっている（分子間C···C距離, 3.62-3.65 Å）。これらの結果は、分子内δ-π共役により3次元的に拡がった SOMO が分子間π-π相互作用により3次元相互作用系を形成したことを示している。

- 1) T.Kawamura, H.Katayama, H.Nishikawa, T.Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8159(1989).
- 2) T.Kawamura, M.Ebihara, M.Miyamoto, *Chem. Lett.*, 1509 (1993).

### 伝導電子が絡む系とその磁性

東大・物性研 木下 實

伝導性を担うπ電子系と局在モーメントをもつイオンやラジカルが共存する種々の系を挙げ、その中で当研究室で取り上げたラジカルを付与したドナー・アクセプター系の実験結果、ETとCoCl<sub>4</sub>錯体の大きなgシフトの例を紹介した。次いで、加藤研究室との共同で行ったDCNQIの銅錯体の磁性について、詳細に紹介した。金属-絶縁体転移を起こす  $[\text{DMe-DCNQI-d}_8]_2\text{Cu}$  と  $[\text{DBr-DCNQI}]_2\text{Cu}$  では、金属相ではパウリ常磁性的な挙動を示すが、絶縁相になると局在モーメントが現れ、Cuの1/3が2価のイオンになっているとして説明のつくキュリー・ヴァイス常磁性体になる。さらに温度を下げていくとそれぞれ約8K, 15Kで $\perp c$ の面内にスピンが揃った反強磁性体に転移するが、そのとき同時に弱い強磁性が現れる。恐らくカント強磁性と思われる。伝導度にリエントラント現象を示す  $[\text{DMe-DCNQI-d}_2]_2\text{Cu}$  では、中間の絶縁相ではやはりCuの1/3

が $\text{Cu}^{2+}$ として説明できるキュリー・ヴァイス側になり、高温域、低温域の金属相ではほぼ同じ振る舞いのパウリ的な常磁性を示す（低温相で若干大きいが、絶縁相の履歴を伴っているらしい）。問題は、低温まで金属相である  $[\text{DMe-DCNQI}-\text{h}]_2\text{Cu}$  と  $[\text{DI-DCNQI}]_2\text{Cu}$  で、前者は温度変化のないパウリ的な常磁性を示すのに対し、後者の常磁性の温度変化は120K付近に極大のあるなだらかな山を持つ。現在のところ両者を矛盾なく説明できるような解析はできていない。

### 3 d 遷移金属ハライドとTTF系ドナーとの錯体の物性

東工大・理 檻 敏 明

有機電荷移動錯体を基礎にした伝導性分子結晶においては、有機ドナー、アクセプターを構成単位として錯体固体ができあがる。この様な有機電荷移動錯体を基礎に今まで有機半導体、金属性有機物、有機超伝導体等の多くの高伝導性有機伝導体が得られてきた。このなかでは、ドナーやアクセプターの $\pi$ 電子系が伝導を担い、分子の集合により構成される一次元、二次元格子の中で運動する $\pi$ 電子は分子の持つ大きなクーロン相互作用と電子-格子相互作用のもとに、低次元電子系の不安定性からくる電荷密度波状態、スピンドル状態、スピンドル状態や超伝導状態等多様な電子相を形成している。

$\pi$ 電子系からなるこの様な有機伝導体では、 $\pi$ 電子が物性発現の主役を担い、その意味でこれらの有機伝導体の構成は単純であり、典型 $\pi$ 電子伝導体とを考えることができる。有機伝導体中に新たにd電子を持つ遷移金属イオンを導入すると、d電子の持つ局在磁気モーメントが新たに構成要素として加わり、 $\pi$ 電子とd電子の連携により、 $\pi$ 電子-d電子複合伝導体を創ることができる。ここでは、d電子は運動エネルギーが小さく、大きな電子相関効果を持ち、磁性発現の可能性を有し、一方、 $\pi$ 電子は分子間での伝導の仲立ちをする。したがって、 $\pi$ 電子-d電子複合伝導体では、 $\pi$ 電子とd電子との相互作用を通して、典型 $\pi$ 電子伝導体に比べてはるかに多様な物性現象の発現を期待できる。d電子と $\pi$ 電子との相互作用により実現する磁性と伝導の共存はもとより、金属磁性を分子性結晶で実現する試みや、低次元 $\pi$ 電子系における電荷密度波、スピンドル状態、スピンドル状態等の $\pi$ 電子集団系の電子状態の不安定性とd電子の振る舞いとの連携した多様な物性現象の発現が可能である。

我々はこの様な目的のもとに、TTF系ドナーに遷移金属イオンを導入した分子錯体を基礎に、 $\pi$ 電子-d電子複合伝導体の開拓を行っている。この中で、 $\pi$ 電子-d電子複合系として磁性と伝導の共存する典型的な錯体( $\text{BEDT-TTF})_6\text{Cu}_2\text{Br}_8$ が得られた。この物質においては、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンの持つ局在d電子スピンはBEDT-TTF分子の $\pi$ 電子を介して隣接 $\text{Cu}^{2+}$ イオンのスピンと強い反強磁性相互作用で結ばれ二次元反強磁性体を形成する。一方、 $\pi$ 電子は二次元伝導体を形成し、常圧下では半導体であり、温度の低下により、スピンドル状態を形成する。また、5 kbar

以上の高圧下では金属状態に転移し、低温で金属-半導体転移が起こる。この様な複雑で多様な電子状態の出現は $\pi$ 電子の振動エネルギー、クーロン相互作用、電子-格子相互作用、d電子間の交換相互作用、格子エネルギーが互いに拮抗し、多様な電子系の安定化が起こるためと思われる。

### 有機ラジカル金属錯体の磁性

東北大・理 大 塩 寛 紀

#### 【緒言】

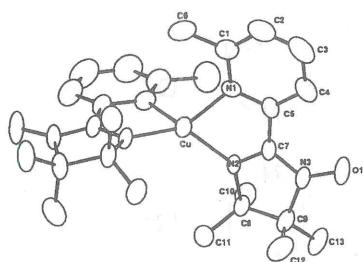
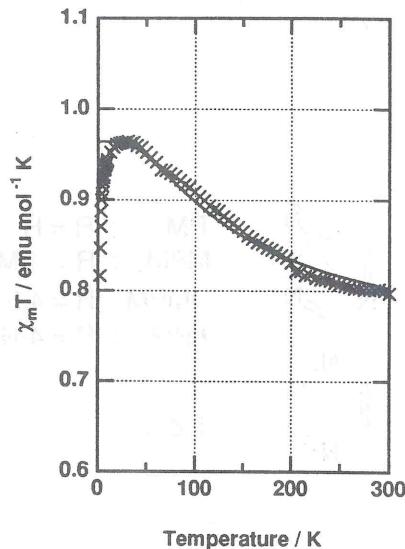
有機ラジカル常磁性金属に配位した錯体は数多く合成され、その磁性が詳細に研究されている。一方、有機ラジカルが反磁性金属に配位した錯体の場合、有機ラジカルの磁気的軌道同士の重なりは無視できるほど小さく、その磁気的相互作用は無いというのが常識であった。しかしながら、軌道の対称性およびエネルギーが許せば、反磁性金属原子をとうしても配位した有機ラジカル間に磁気的相互作用は誘起されてしかるべきである。そこで、本研究では次のことを明らかにすることを目的とした。

- (1) 有機ラジカルが反磁性金属に配位した場合、反磁性金属を介し常磁性ラジカル間に磁気的相互作用はあるか。
- (2) ふつう常磁性化学種間の磁気的相互作用は反強磁性的である。反磁性金属イオンの配位構造を利用しそれに配位した有機ラジカル間に強磁性的相互作用を発現させることが可能であるか。

#### 【結果と考察】

反磁性金属Cu(I)(d<sub>10</sub>電子配置)は四面体配位構造をもつ。二座配位子である有機ラジカルが二分子が配位すれば、自ずと配位したラジカルの磁気的軌道は直交し、有機ラジカル間に強磁性的相互作用が働くと期待される。二座配位子である有機ラジカルimmepy(=2-(2-(6-methylpyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy)が配位した銅(I)錯体[Cu(immepy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)を合成し、その構造・磁性について調べた。銅(I)イオンは四面体構造を持ち、それに配位した有機ラジカル(磁気的軌道)は直交する(図1)。磁化率(図2)の温度依存性およびESR測定より、配位した有機ラジカル間の磁気的相互作用は強磁性的であり、その大きさ2Jは106(3) cm<sup>-1</sup>と今まで報告されている金属多核錯体における常磁性金属間の強磁性的相互作用と比べひと桁大きい。

これまで、金属錯体を構成単位とする分子強磁性体開発における金属イオンは、常磁性であり、スピンの供給源として分子・分子集合体設計が行われてきた。本研究結果は、金属イオンをスピンの供給源でなく有機ラジカルをつなぐジョントとしてとらえ、反磁性金属と有機ラジカルからなる新しいタイプの分子磁性体の構築の可能性を示唆した。

図1.  $[\text{Cu}(\text{immepy})_2]^+$ のORTEP図図2.  $[\text{Cu}(\text{immepy})_2]^+$ の磁化率の温度変化  
 $g = 1.964(2)$   
 $2J = 106(3) \text{ cm}^{-1}$ 

### 各種ピリミジンを配位子とするバナジル二核錯体の強磁性的相互作用

電通大・電子物性 石田尚行, 野上 隆

分子性磁性体の開発が近年盛んに行われている。ラジカルやカルベンを芳香族環のメタ位に結合させ、スピニ分極に基づき強磁的にカップリングさせる方法があるが、スピニ源として遷移金属イオンを用い芳香族環としてピリミジン(PM)で架橋配位させた場合に、d軌道上のスピニが平行になるか反平行になるかに興味がもたれる。ここでは二核錯体(*hfac*)<sub>2</sub>VO(L)VO(*hfac*)<sub>2</sub> [Lは下図参照]を取り上げた。

ピリミジン誘導体を架橋配位子とする二核錯体では、全ての場合に低温になるに従い有効磁気モーメントの増大が見られ、分子内強磁性的相互作用を示した(図1)。STモデルによる解析では、分子内における交換パラメーターは  $J/k_B = 1.1 \sim 2.7 \text{ K}$  であった。さらに、無置換PMの場合は、4.5 K以下で三重項分子に期待される値を越えており、Weissの平均場近似を考慮して解析した結果、 $\theta = +0.49 \text{ K}$  であった。

MPM錯体の3.0 Kにおける磁化曲線は、 $S = 1$  の理論曲線に一致し、これが基底三重項分子であることを示す。なお、PM錯体の場合では1.7 Kにおける磁化曲線はそれを越え、分子間においても強磁性的相互作用が働いていることを示す。石川研究室の測定によれば、これは50 mKで強磁性

体に相転移する。

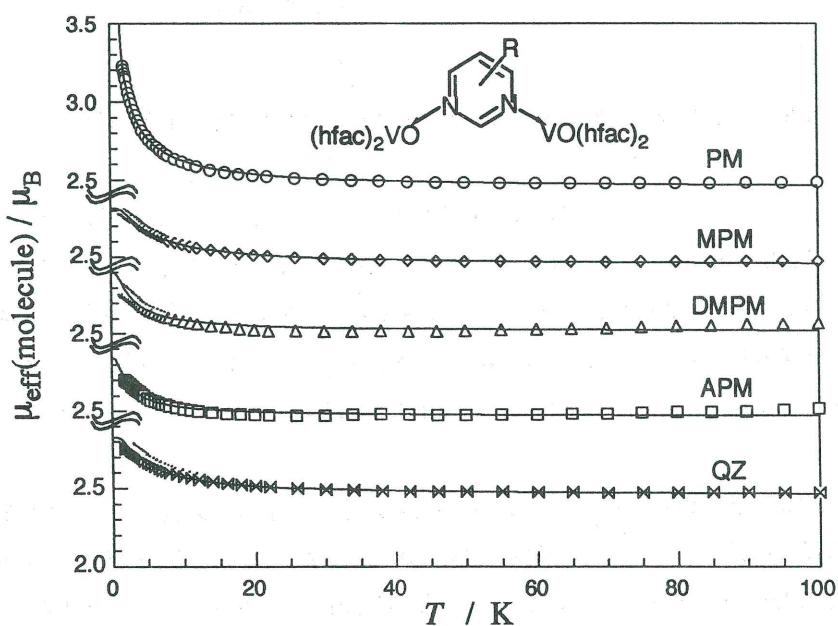
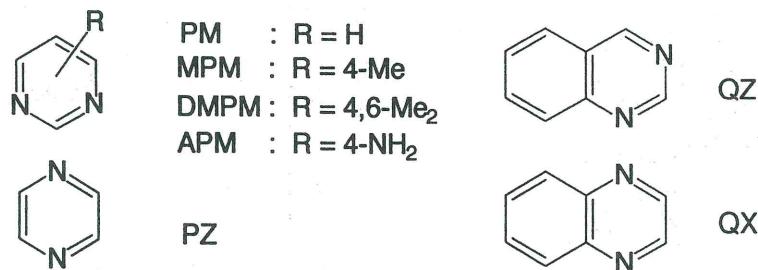


図1 種々のピリミジンを架橋配位子に有するバナジル二核錯体の分子あたり有効磁気モーメントの温度変化。実線はS-Tモデルに基づく理論曲線。

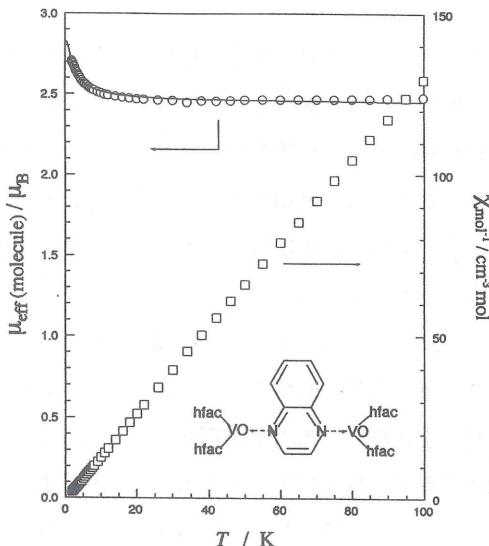


図2 キノキサリン・バナジル二核錯体の分子あたり有効磁気モーメントとモル磁化率の逆数の温度変化。実線はS-Tモデルに基づく理論曲線。

バナジル二核錯体において、ピリミジンは強磁性的、ピラジン(PZ)は反強磁性的カップラーとして働くことは、定的にはスピン分極の原理で説明ができる。また、中心金属が銅の場合に相互作用が非常に弱いことも、金属の磁性軌道と配位子との相対配置から一応の説明がつく。ところが、QXのバナジル二核錯体では、分子内で強磁性的相互作用が見られ、上記の結論の例外となっている。(図2)。QXは配位に際して立体障害があり、配位様式が上記のものと異なる可能性がある。これらの議論のために結晶構造解析を進めている。

なお、本研究は、磁気測定に関して東大理学部の岩村秀教授、物性研の石川征靖教授の研究室との共同研究である。

#### 分子内 $\pi - \pi$ 相互作用を導入した分子設計でどこまで d- $\pi$ 相互作用の本質に迫れるか

東大・教養 菅原 正

遷移金属及びその錯体の特色ある物性として、フェリ磁性、強磁性等の磁気的性質、さらに局在電子スピンと伝導電子が共存する伝導性などが興味の研究対象となっている。これらの物性は縮重したd軌道による一中心の強い正の交換相互作用や、d電子と伝導にあずかるs電子の相互作用が本質であることが知られている。このような物性はd電子が関与しなければ発現するのは不可能な

のであろうか。

我々は、ナイトレン、カルベンと総称される配位不飽和化学種における、基底三重項を与える一中心ジラジカル電子構造が、擬似的d電子構造と見なしうることに注目し、これらの化学種を積極的に利用することにより新規物質の設計・構築を行ってきた。また、有機分子の $\pi$ 共役系の中には、トリメチレンメタン(1)など2中心で正の交換相互作用を有する系が知られており、両者の相互作用を組み合わせることにより、d- $\pi$ 相互作用に帰因する物性と等価、またはそれを凌駕する顕著な物性をもつ新物質が誕生しうると考えている。

(i) 擬似的d軌道構造を有するナイトレン、カルベンの固体物性

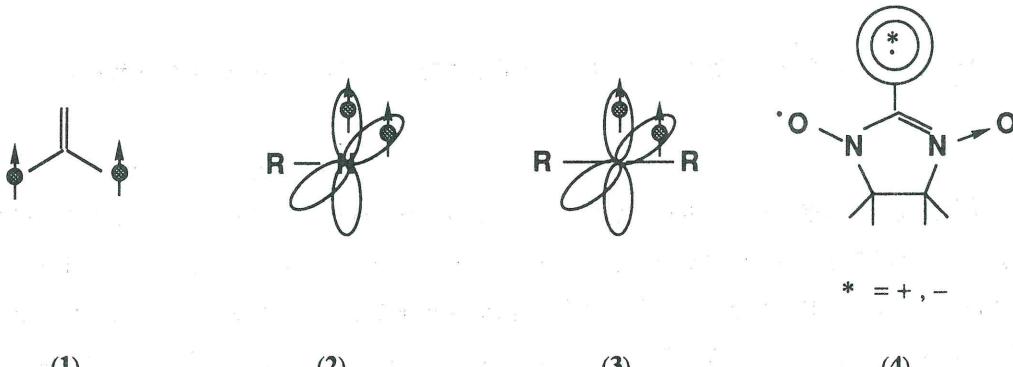
最近我々は、4位にカルボキシル基を有するフェニルアシドの結晶に低温で光照射して生成するナイトレン(2)が極めて高い安定性(室温で半減期10日)を有することを見い出した。またジアニスリルカルベン(3)も固体状態では極めて安定であることが知られており、これらの化学種に、さらに化学的修飾を施すことにより、特異な電子構造をもつ分子集合体が実現できると考えている。

(ii) 交差共役系を利用した交換相互作用の導入に基づく新しいスピニ系の構築

トリメチレンメタン、メタキシリレンなどの交差共役系は、正の交換相互作用を有する。これらの電子構造を利用することにより、高スピニ分子、局在電子スピニと伝導スピニの共存系等の実現を目指している。ベンゼン環のメタ位にニトロニルニトロキシドを導入したビラジカルは、基底3重項( $S=1$ )であることが証明されており、モノラジカル( $S=1/2$ )との交互積層型結晶においてフェリ磁性的相互作用を有する系が構築されている。

また、ニトロニルニトロキシド(NN)の2位に、ドナー性、アクセプター性を持つ $\pi$ 共役系を導入した(3)(4)の化合物を合成し、これらのカチオンラジカル、アニオンラジカルを発生させ、分子中の $\pi$ イオンラジカルとNNの中性ラジカルとの交換相互作用について実験的な知見を得た。前者は有機近藤系、後者は有機構造金属を構築する上で有用な構成分子となると考えられる。

以上、 $\pi-\pi$ 相互作用を利用した分子設計により、d- $\pi$ 相互作用系と類縁の新規物質を構築できる可能性について紹介する。



## 「多重極限下の物性研究—現状と将来展望—」

東京大学物性研究所 毛 利 信 男

日 時 1994年2月2日13:25～2月4日12:10  
場 所 東京大学生産技術研究所 第1, 第2会議室  
提 案 者 三浦 登(東大物性研) 石本 英彦(東大物性研)  
後藤 恒昭(東大物性研) 伊土 政幸(北大・理)  
本河 光博(神戸大・理) 天谷 喜一(阪大・基礎)  
都 福仁(阪大・理)

極限物性部門の超強磁場、超低温、超高压グループは物性研究所の移転を契機として「多重極限物性研究部門」に組織を改め、多重極限下の物性研究を新しい分野として切り開き日本および世界の先端的役割を果たすことを目指している。これまで物性研究所では超強磁場、超低温、超高压のそれぞれの分野で極限技術の開発に務め、共同利用を通じて幾多の成果を挙げることができ、所期の目的を果たしてきた。この過程において見いだされた多岐にわたる物性、新しい現象の解明にそれぞれの技術が協力的に果たしてきた役割は非常に大きく、これらの技術を積極的に組み合わせた極限状態で発現する著しい現象の発掘およびその物性研究に多大な成果の期待されることが示されてきた。今後の物性研究の一つの柱として多重極限下の物性研究を物性研究所が積極的に推し進めるにあたり、今回この分野で先駆的研究を進めている研究者が一堂に会し、これまでの専門の枠を越えた多角的な立場からその現状と将来展望について集中的に討議する研究会が行えたことは有意義であった。ご参加いただき、熱心な討論を行って下さった各位に敬意を表す次第である。

以下にプログラムと各講演者にまとめていただいた要旨を挙げる。

### プログラム

第一日 2月2日(水)

<座長 三浦>

- |             |       |                |
|-------------|-------|----------------|
| 13:25-13:30 | 毛利 信男 | 開会の辞           |
| 13:30-14:00 | 吉岡大二郎 | 分数量子ホール効果      |
| 14:15-14:45 | 川路 紳治 | 低温、強磁場下の二次元電子系 |
| 15:00-15:15 | 休憩    |                |

<座長 後藤>

- 15:15-15:45 三浦 登 強磁場, 高圧下における GaAs 超格子の  
磁気光学スペクトルとバンドクロスオーバー
- 16:00-16:20 黒田 規敬 高圧・強磁場・低温下における磁性半導体のフォトルミネッセンス
- 16:20-16:40 加倉井和久 多重極限と中性子散乱

第二日 2月3日 (木)

<座長 小松原>

- 9:30-10:00 町田 一成 重い電子系UPt<sub>3</sub>の特異な超伝導
- 10:15-10:45 長谷川 彰 重い電子系における f 電子の遍歴と局在
- 11:00-11:30 高畠 敏郎 重い電子系の極限条件下での実験
- <コメント> 小松原武美 物性研究拠点整備計画

11:45-13:00 昼 食

<座長 樺原>

- 13:00-13:30 後藤 恒昭 極限条件下における3d電子系の磁気的振舞
- 13:45-14:15 山田 銃二 遍歴電子メタ磁性の圧力効果
- 14:30-15:00 鹿又 武 圧力効果から見た鉄族規則合金・化合物の磁性

15:15-15:30 休憩

<座長 家>

- 15:30-16:00 村田 恵三 有機伝導体研究と低温・高圧・強磁場の関わり
- 16:15-16:45 長谷川泰正 有機導体の物性—理論的側面—
- 17:00-17:30 梶田 晃示 高圧・低温・磁場中における  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の新しい相

18:00- 懇親会

第三日 2月4日 (金)

<座長 佐藤>

- 9:00- 9:30 水崎 隆雄 超低温, 超強磁場下の偏極水素原子気体
- 9:30-10:00 畑 徹 スピン偏極<sup>3</sup>He, <sup>3</sup>He - <sup>4</sup>He

10:00-10:30 石本 英彦 超低温・強磁場下の高圧固体ヘリウム 3

10:30-10:45 休憩

<座長 石本>

10:45-11:05 榊原 俊郎 極低温強磁場下における磁化測定

11:05-11:25 巨海 玄道 多重極限下の物性測定装置の試作  
—高圧下磁歪、磁気抵抗効果の測定

11:25-11:45 天谷 喜一 多重極限と物性測定

11:45-12:05 佐藤 武郎  $^4\text{He}$  - 循環式希釈冷凍機と強磁場

12:05-12:10 毛利 信男 閉会の辞

### 分子量子ホール効果

東大・教養 吉岡 大二郎

分子量子ホール効果は強磁場 ( $B > 10\text{T}$ )、低温 ( $T < 1\text{K}$ ) で観測される現象であり、舞台は半導体の界面に実現される 2 次元電子系である。この系は強磁場下では運動エネルギーがランダウ量子化のために実質的に消えてしまい、電子間のクーロン相互作用のみが残る強相関電子系となる。分子量子ホール効果の本質は、残った電子間のクーロン相互作用によってある種の秩序状態が形成されることにある。本講演ではこの秩序状態について知られていることのレビューをおこなった。内容は、この問題の基本であるラフリンの理論、更に最近のエニオン理論を使った平均場理論で基底状態がいかに理解できるか説明し、次にエニオン平均場理論に関連して、 $\nu = 1/2$  の状態を如何に理解するかを説明した。ここまでは単一の 2 次元系についての話で、この場合は系を記述するパラメータはランダウ単位の占有率  $\nu$  だけであって系としては単純であるが、次に最近実験的にしらべられるようになった 2 重層系についての話題を述べた。この場合は系を記述するパラメータには層間距離、層間ホッピングの強さ、層毎の占有率、更には磁場の傾きが加わり、多様な基底状態の出現が期待されている。この状況で期待される相図の説明をおこなった。

さて、分数量子ホール効果は強磁場、低温という多重極限下の現象であるが、これは現在では容易に実現できる条件であろう。そこで、最後にこの系はもう一つ高易動度という極限下でのみ実現するということを指摘しておきたい。始めの 2 つの極限では日本はトップレベルにあるが、高易動度の半導体の作成については立ち遅れている。この極限の追求も行われることを期待したい。

## 低温・強磁場下の二次元電子系

学習院大・理 川 路 紳 治

半導体界面二次元電子系の研究は、1960年代半ばから主としてSi-MOSFET反転層で開始された。1980年代にはGaAs/AlGaAsヘテロ接合界面(HEMT)が加わり、主流となって現在に至っている。これらの系は、界面に垂直な方向の波動関数の広がりが極めて小さい(20~200Å)ことによる運動の量子化により、低温(1K~10mK)で純粋な二次元系となっている界面に垂直に強磁場(5~30T)を加えると、二次元運動は量子化されて、離散的なランダウ準位が形成される。この極めて単純な多重極限(一方向の空間閉じ込めに加えて強磁場による二次元運動の量子化と、これらのエネルギー準位間隔と準位幅に比べて、また、電子間クーロン相互作用ならびに励起スペクトルに比べて十分に熱エネルギーを小さくする低温度を組み合わせた環境)に置かれた電子系は、現実環境として避けられない乱雑ポテンシャルの効果も加えて、気体、液体あるいは固体と、多彩な性質を示す。

乱雑ポテンシャルが強い系で現れる整数量子ホール効果は、1990年以来、電気抵抗標準として実用されている。ランダウ準位の充填率を $\nu = N_s h/eB$ として、 $\nu = i$ (i:整数)に対応する量子化ホール抵抗 $R_H(i) = h/ie^2$ から導かれるフォン・クリッツィング定数 $R_K = ixR_H(i)$ の協定値 $R_{K-90} = 25812.807\Omega$ は、各国で測定されて1988年に報告された量子化ホール抵抗の測定値の平均値 $\langle R_H(i)xi \rangle = 25812.80765 \pm 0.00052\Omega$ と、電子の異常磁気能率と量子電気力学理論で求めた微細構造定数から導かれた $R_K(\alpha) = 25812.80599 \pm 0.00021\Omega$ との平均値から制定された。今年5月米国で開催されるCPEM'94会議で世界各地から報告される量子化ホール抵抗値を検討して、 $R_K$ の協定値の見直しが行われることになっている。CSIRO(オーストラリア)の国立計測研究所(NML)で維持されている標準抵抗 $\Omega_{NML}$ に基づいて学習院大学で測定した値は、 $R_H(GU1992) = (1+0.371(14)x10^{-6})25812.8\Omega_{NML}$ である。NMLにおける測定値 $R_H(NML1992) = (1+0.363(30)x10^{-6})25812.8\Omega_{NML}$ を用いると、 $R_H(GU1992) = (1+0.008(33)x10^{-6})R_K$ となる。これは、1998年と同じく、 $R_K(\alpha)$ と $R_H(i)xi$ の間に0.02ppmの違いがあることを示している。

量子化ホール抵抗の高精度測定の相対測定制度を0.01ppm以下に保つためには約50μAの電流を試料に流す必要がある。この電流により、量子数2のホールプラトーでは、約0.6Vのホール電圧が測定される。この事実は、実用されている量子ホール効果は線形応答理論の適用範囲外にあることを示す。量子ホール効果状態のホール電流が量子力学的端状態により輸送されるとする描像があり、二次元系バルク状態で輸送されるとする描像と対立する。線形応答理論は、この問題に明快な解答を与えないようである。試料電流による量子ホール効果のブレークダウン現象で、その臨界電流が試料幅に比例することが実験で確かめられたことは、ホール電流はバルク状態で輸送されることを示している。微細構造定数と量子化ホール抵抗を比較する議論では、線形応答理論を越える

理論が必要なのではあるまいか。

乱雑ポテンシャルが弱い系で現れる分数量子ホール効果は、理論と実験の両面で、現在なお発展しつつある。その周辺にある低電子濃度領域の基底状態も強磁場下二次元電子系の重要課題である。ヘテロ界面で高移動度をもつ二次元電子系が制作されるようになり、大きな発展があった。充填率が $1/5$ 以下で現れる絶縁相あるいは活性化型伝導相は、ラジオ波の吸収と電流電圧特性に現れる非線形性からウイグナー結晶であるとの主張がある。けれども、結晶の融解度で伝導率に変化が見られないことなど、まだ不明確な問題がこされている。強磁場下二次元電子系の基底状態として、ホール絶縁体の理論が提出され、 $\nu < 1/5$ の絶縁体相でこれを支持する実験が報告されている。この状態は、低温度で伝導率はゼロであり、対角抵抗率は発散するが、ホール抵抗は古典的な値をもつことで特徴づけられる。この特徴は、弱磁場下の二次元系の強局在で観測されたものと同じである。磁場の強弱によらず、強局在のホール効果はまだ未解決であることを示している。

### 強磁場・高圧下におけるGaAs系超格子の

### 磁気光学スペクトルとバンドクロスオーバー

東大・物性研 三浦 登

半導体物理学を多重極限という立場でみた場合、強磁場、低温下では、量子ホール効果（本研究会川路氏講演）、分数量子ホール効果と絶縁体移転（本研究会吉岡氏講演）、メソクコピック効果など最近の興味ある話題がある。強磁場、超高圧という見地から興味あるある話題としては、CaAs/A1As短周期超格子では、その周期によって、伝導帯下端と価電子帯上端が実空間、逆格子空間ともに同一層内にある直接型（Type I）と、異なる層にある間接型（Type II）であるかが決まる。われわれは先にフォトルミネッセンススペクトルにおいて超強磁場を加えることによって直接型から間接型への転移を見いだし、これよりX点における伝導帯の緩和時間および有効質量に関する知見を得た[1]。一方、高圧を加えることによって同様な転移を引き起こすことができる。このように電子帯のエネルギー位置に大きな効果をもつ強磁場と高圧を同時に印加した場合には、2つのパラメータを調節することによって任意の周期の試料について容易に転移を観測でき、転移についての詳細な研究を行うのに非常に有利である。本講演では、パルス強磁場、高圧の多重極限状態の実現に伴う実験的諸問題を議論し、次に最近得られた磁気フォトルミネッセンスの実験結果とその考察を紹介した。

高圧下での磁気光学測定には、物性研八木所員の協力を得て直径15mmの小型ダイアモンドアンビルを作製したが、その材料はステンレス鋼が用いられている。このような金属装置をパルス強磁場に挿入する場合には渦電流の発生をできるだけ抑えるため、磁場のパルス幅はできるだけ長い方が望ましい。長時間パルス強磁場を発生するとき、幅が長くなるにつれてジュール損失の効果が

大きくなり、必要なコンデンサーバンクのエネルギーが増大する。コンピュータシミュレーションから、一定の磁場の大きさと幅に必要なバンクの容量と電圧を求めた。磁場を60T、幅を数10msにするにはMJのオーダーのコンデンサーバンクが必要である。

(CaAs)<sub>14</sub>(AlAs)<sub>6</sub> 超格子について磁気フォトルミネッセンスの測定を行ったが、この試料では磁場ゼロのとき約4.4kbarで直接一間接の転移が見られた。種々の圧力下で40Tにおよぶパルス強磁場下での励起子発光を測定した。その結果、間接型に転移後は反磁性シフトが有効質量の増大を反映して減少し、発光強度が磁場とともに大きく減少することが見られた。興味深いことは、磁場ゼロの状態では間接型発光ピークが直接型と変わらない強度をもつてパルス磁場では間接型ピークは直接型に比べ非常に小さく、しかも転移点から離れるにしたがって強度が急激に減少することである。これはパルス磁場における測定時間が短いためと考えられるが、詳細はまだ明らかではない。

1. S.Sasaki, N.Miura, T.Yagi and Y.Horikoshi : J.Phys.Soc.Jpn.62(1993)2490.

### 高压・強磁場・低温下における磁性半導体のフォトルミネッセンス

東北大・金研 黒田 規 敬

§ 1. 磁性半導体と圧効果 磁性半導体、特にII-VI族半導体の陽イオンサイトを磁性イオン（一般的には遷移金属）で希釈に置換したような系は希釈磁性半導体（DMS）とよばれ、1980年代最初の頃から盛んに磁気的、磁気光学的性質の研究が行われている。局在した磁性イオンのd電子準位は母体結晶の価電子帯（伝導帯）と強く混成し、d電子のスピントバンド電子のスピント電子の間には強い交換相互作用が生じる。圧力は、磁性イオンのd電子準位と母体結晶のバンドの相対的なエネルギー位置を変化させることができるので、混成の度合いや、それを通じたスピント電子の間の交換相互作用を人工的に操作できるものと期待できる。

§ 2. 装置構成 高圧発生はクランプ式のダイ

ヤモンドアンビルセル（DAC）を用い、光学部品と光ファイバーを組み合わせ、光学クライオスタッフに組み込む。クライオスタッフを、東北大・金研のハイブリッドマグネット[HM1b or HM2]（または水冷式ビッター型マグネット[WM5]）に適合させ、

液体Heにより冷却する。以上のような構成で表1の様な複合極限条件下での発光スペクトルを測定することができる。

§ 3. 現状、問題点 DMS の一種Cd<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Se(x=0.012)について、最高磁場27Tまでの実験を

圧力	<	10 ~ 20 GPa (DAC)
磁場	≤	28 T (Hybrid Magnet)
温度	≤	4.2 K

表1 複合極限条件

含んだ0 ~1.7 GPaの高圧下での発光スペクトルの測定を行ったところ、A励起子の巨大ゼーマンシフトが圧力によって増大される傾向が見られた。(図1) 前述したスピニン間交換相互作用が圧力によって増強されたものと考えることができる。Co以外の磁性イオンについてや、濃度のことなるものについても実験を進めており、磁性イオノン間の交換相互作用や、結晶場に圧力が及ぼす効果も検討中である。低温・高圧下の実験においてよく問題になるのは圧力の静水圧性である。DACによく使われる圧力媒体はアルコール系の混合液や、フロリナートであるが、これらの媒体は低温で凍るため、圧力にいくらかの不均一性、一軸性、または歪みの要素が加わることはさけることができない。この問題を改善するためにはHeやAr等の不活性元素を凝縮、液化させ圧力媒体とするのが有効であると思われる。そこで、液化したArをDACに圧媒体として封入するための簡単な装置を試作し、低温においても静水圧性に高い信頼性のおける実験を進めつつある。

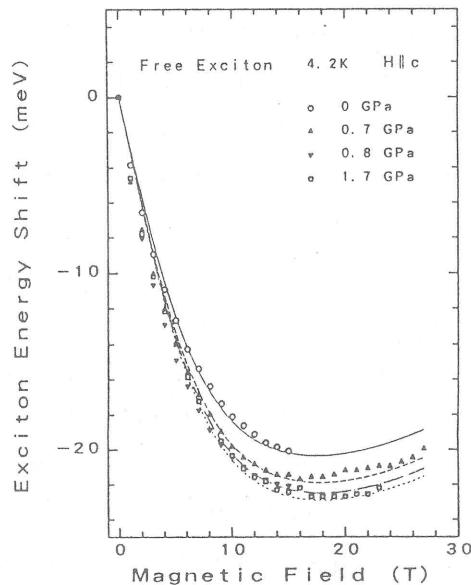


図1 各圧力下でのA励起子ゼーマンシフトの磁場依存性

### 重い電子系 $\text{UPt}_3$ の特異な超伝導について

岡山大・理 町田 一成

数ある超伝導体のなかで通常の一重項s波対称ではない超伝導状態が出現していると思われている最も有力な物質が表題の $\text{UPt}_3$ である。銅酸化物の超伝導体で異方的クーパー対、特にd波対称の対の可能性が取り沙汰される超伝導研究の中で重い電子系の超伝導体（現在までのところ6種類の物質が知られておりそのいずれもがギャップノードをもつような異方的クーパー対であると考えられている）とりわけ $\text{UPt}_3$ の研究は重要な意義をもっている。我々はここ数年にわたってGinzburg-Landau展開に基づき $\text{UPt}_3$ で実現しているクーパー対の対称性の同定に努めてきた。そうした研究を通じて多重極限条件下で求められているいくつかの実験を理論的立場からまとめた。

研究会では望まれる実験として、次の項目について述べた。

- (1) 圧力下での比熱実験は4 kbar以上の圧力下で $\gamma T$ 項が $T \rightarrow 0$ で残るか。そのとき比熱係数 $\gamma$

は正常状態のそれのちょうど半分になっているか。

- (2) 常圧下で,  $H$ 対 $T$ の相図はA, B, Cの3つの相に別れているが圧力と共にどう変わっていくか。4 kbar以上で, A相は消失することがわかっているがその辺りの圧力でB, C相はどうなるか。特に, 高圧ではB相だけが残ることが理論的には期待されているが, C相だという実験もあり精密な測定が望まれる。
- (3) 高圧下で $T_{c1} = T_{c2}$ となったとき磁場( $H$ )によってさらなる相転移が出現するか。
- (4) 低温での $T_1$ の温度幅は, 今のところの実験では線状ノード特有の $T_1^{-1} \propto T^2$ が観測されている。 $T_1^{-1} \propto T$ へのcrossoverが低温で期待されるがそれが見えるか。圧力をかけるとcrossoverではなく $T \rightarrow 0$ で $T_1, T = \text{一定}$ になるがそれが見えるか。
- (5) 他の種々の物理量(熱伝導率, 超音波吸収係数, 等々)に(4)と同じことが予想されるが今までのそうした実験の極低温領域での再検討。
- (6) 小角中性子散乱実験やSTM等による渦構造の直接観察。アブリコソフ構造とは異なる特異な渦, 並びにB→C相相転移に対応した $H \perp c$ 軸の配向の場合の歪んだ三角格子状態の相転移の観測。ざっと考えただけでも種々の興味ある実験が理論の側から待たれている。何れもが多重極限下の実験であり, この研究会を通して日本で立ち遅れていたこの分野での実験が開始されることを切望する。

### 重い電子系におけるf電子の遍歴と局在

新潟大・教養 長谷川 彰

バンド理論とド・ハースーファン・アルフェン効果の実験との協力により, 重い電子系Ce化合物における4f電子の本性が明らかにされつつある。磁気構造をもつ化合物(CeB<sub>6</sub>, CeIn<sub>3</sub>, CeSbなど)においては, 4f電子は局在して結晶運動量をもたず, フェルミ面の形成には直接関与しないので, そのフェルミ面は, 同じ結晶構造をもち, 4f電子もたないLa化合物のフェルミ面と基本的に同じである。しかし, 常磁性化合物(CeSn<sub>3</sub>, CeRu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>など)においては, 4f電子は遍歴的であり, フェルミ面の形成に直接関与するので, そのフェルミ面はLa化合物のものとは本質的に異なる。

Ce原子における4f軌道の中心部は5dや6sなどの外殻軌道の内側にあって, 外からの影響は受けにくくなっているが, 波動関数の広がりは外へ浸透しているので, 隣接原子の他軌道と混成する可能性はある。混成が十分に強ければ, 4f電子は結晶中を遍歴するようになるであろう。現状では, Ce原子あたり1個の4f電子の遍歴と局在という両極端しか観測されておらず, あたかも両者の間には明確な境界が存在するかのように見える。遍歴・局在を決定する要因や中間の状態の存在については不明である。

局在 4f 電子をもつCe化合物に圧力をかけて格子定数を小さくすることにより、混成を増加させ、局在する4f電子を遍歴電子に変えることができないものであろうか。

フェルミ面を測定することにより、この 4f 電子の[ 局在→遍歴] 遷移のプロセスを追跡することは可能であろう。このような実験ができれば、4f 電子の遍歴・局在の機構を明らかにする手掛かりが得られ、究極的には重い電子系における異常物性の起源の根本的解明に通じると考えられるので、試みる価値は十分にあると思う。

他の伝導電子の存在のために、4f 電子の[ 遍歴→局在] 遷移はマクロな[ 金属→非金属] 遷移を引き起こすわけではない。このような実験の特徴は、フェルミ面の測定を通して4f 電子の遍歴・局在を明確に決定できること、及び、純粋な結晶で行うことができる事である。最近、青木( 金材技研) 達は、強磁場により  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  における4f電子の[遍歴→局在] 遷移を実現し、フェルミ面の測定を通してそれを確認している。

### 重い電子系の極限条件下での実験 近藤半導体の場合

広島大・総合科学 高 島 敏 郎

半導体的基底状態を持つ重い電子系化合物が最近注目を浴びている。その典型例である  $\text{CeNiSn}$  と  $\text{CeRhSb}$  は、10K付近で金属的価数揺動状態から微小ギャップを持つ半導体的状態へと転移する。この金属- 非金属転移の機構を探るために、我々は高磁場や高圧下での物性を調べてきた。

$\text{CeNiSn}$  では、磁化容易軸である  $a$  軸方向に 13T 以上の磁場をかけると、準粒子バンドはスピン分極を起こしてギャップは潰れる。これに伴って、重い電子状態が復活してくる事が、磁場下での比熱測定によって確認された。一方、 $\text{CeRhSb}$  のギャップも大きい事を示唆している。

近藤格子系において、c-f混成によって生じるギャップの大きさは近藤温度  $T_K$  に比例するものと一般には考えられている。ところが、 $\text{CeNiSn}$  の  $T_K$  は圧力下で上昇するにもかかわらず、ギャップは減少し約 20kbar で消滅する。一方、 $\text{CeRhSb}$  のギャップは 23kbar までは圧力と共に増加するので、さらに高い圧力下での実験が望まれる。

以上の結果は、主に電気抵抗の測定結果から得られたものであるが、電気抵抗はギャップ内の不純物状態の影響を受けやすい。現在、熱力学的情報を得るために、高圧下及び高磁場下での比熱測定の準備を進めている。

$\text{CeNiSn}$  については、電荷ギャップの形成は反強磁性的スピントリニティの発達を伴っていることが、最近の中性子非弾性散乱実験によって明らかになった。前述したように、電荷ギャップは 13T 以上の磁場によって潰れる事が判っている。この時、スピントリニティがどの様に変化するのかを明らかにするには、高磁場中での中性子非弾性散乱実験が必要である。

## 極限環境条件下における3d電子系の磁気的振舞

東大・物性研 後藤恒昭

遷移金属やその合金、金属間化合物など、3d遍歴電子が磁性を担っている系では、その電子状態に依存して、様々な磁気的な状態が実現される。これらの物質の中には、磁場や圧力などの極限条件下で磁気モーメントが著しく変化するものが存在する。ここではその典型的な例として、Coをベースとする金属間化合物の遍歴電子メタ磁性が紹介された。

Pdやラーベス相化合物 $\text{YCo}_2$ 、 $\text{LuCo}_2$ 等の常磁性体では、強磁場によって強磁性状態にメタ磁性相転移することが予想されていた。我々のグループは最近 $\text{YCo}_2$ 及び $\text{LuCo}_2$ が約70Tでメタ磁性転移することを見いだした。さらに、Coのサイトの一部をAlなどで置換した試料に関する系統的な研究から次の事実が明らかにされた。

- (1) メタ磁性転移する物質の帯磁率は全て異常を示す。即ち、帯磁率はブロードなピークをもつ。
- (2) Alなどの置換によって転移磁場 $H_c$ は急激に減少するが、同時に帯磁率のピークの位置 $T_{\max}$ も減少し、 $H_c$ と $T_{\max}$ は比例する。

帯磁率の異常はスピンの揺らぎによって生じると考えられていたが、その起源は不明であった。上記の結果は、帯磁率の異常がメタ磁性の発現と同じ機構で生じることを示している。即ち、メタ磁性を発現する特異なバンド構造によって生じるスピンの揺らぎが原因で、これまで謎とされていた帯磁率の異常が起こると結論された。

メタ磁性の転移磁場は $T^2$ に比例して低磁場側にシフトする。この熱力学的な考察から、メタ磁性転移によってスピンの揺らぎが著しく抑制されることがわかる。 $\text{Lu}(\text{Co}, \text{Ga})_2$ の磁場中比熱の測定からもこの事が確認された。

メタ磁性体の磁気的性質は圧力によって敏感に変化することが観測された。例えば強磁性体の $\text{Lu}(\text{Co}_{0.88} \text{Ga}_{0.12})_2$ では、圧力を加えると3kbarで強磁性相は消失し、メタ磁性が観測される。転移磁場は圧力と共に高磁場側にシフトする。

$\text{YCo}_3$ は3b, 6c, 18hの三つのCoのサイトをもつ強磁性体である。60Tと82Tでメタ磁性転移を起こし、Coのモーメントは二倍以上に増大することが見いだされた。

転移は三つのサイトが同時に起こるのではなく、最初の移転は3b, 6cサイトで、次の転移は18hサイトで起こることが判明した。転移に伴い、正の強制磁歪が観測された。磁歪による体積の増加はCoのモーメントの二乗に比例し、その係数は上記ラーベス相化合物の場合とほぼ等しい。 $\text{YCo}_3$ の場合にも、同様な強磁場帯磁率の異常が観測された。

## 遍歴電子メタ磁性の圧力効果

岐阜大・教養 山田 銀

金属磁性の分野で最近話題となっている「遍歴電子メタ磁性」の理論に関するレビューを行い、高圧、強磁場下での1つの興味ある現象を紹介する。遍歴電子系でも、バンド構造によっては強磁場下で常磁性状態より強磁性状態のエネルギーが低くなる場合があり、磁化曲線にとびが生じる可能性がある。これは、常磁性状態でフェルミ準位が状態密度曲線の谷とか鋭いピーク近傍に位置するとき起きる。Stoner模型によれば、この場合、帯磁率の温度変化に異常が現れる。すなわち、帯磁率は低温で増加し高温で減少する。その結果、帯磁率の温度変化に極大が出現する。このような現象は、遍歴電子の電子構造との関連から、「遍歴電子メタ磁性」とよばれている。

帯磁率の温度変化を議論する際、スピン揺らぎの影響を無視するわけにはいかない。スピン揺らぎの効果を取り入れ、帯磁率極大現象とメタ磁性との関連を議論する必要がある。局所的な磁気モーメントに関し6次の項まで含むLandau-Ginzburgエネルギーから出発し、状態方程式をスピン揺らぎの振幅の関数として表すことができる。状態方程式の係数は、このスピン揺らぎの振幅をとおし温度変化するとすれば、帯磁率極大現象やメタ磁性転移を半定量に説明できる。更に、メタ磁性の圧力効果を議論するには、局所的な体積揺らぎの影響をも考慮する必要がある。磁気体積効果をとおし、磁場と磁気モーメントに対する状態方程式と、圧力と体積に対する状態方程式とが結合し、メタ磁性状態における種々の特異な現象への圧力効果が議論できる。 $YCo_2$ と $LuCo_2$ に対する数値計算から、メタ磁性消滅圧力がそれぞれ、53kbarと144kbarと評価される。

遍歴電子メタ磁性に関する理論は、上記のスピン揺らぎ模型以外にも、Fermi Liquid理論に基づく模型や電子相関からメタ磁性を説明する理論がある。しかし、このような模型では、電子構造の特異性が考慮されておらず、どんな物質でも、いわゆるenhancement factorが大きければメタ磁性の性質を必ず示すことになる。これに対し、上記のスpin揺らぎ模型では、Landau係数の値により、メタ磁性を示したり、示さなかったりする。現在、Landau係数は、fixed spin moment法で計算されるようになった。既に、 $YCo_2$ ではバンド計算からそれらの値が求められており、スピン揺らぎ模型から得られた結果とほぼ一致している。更に、 $(Y,Lu)(Co,Al)_2$ の強磁場下でのweak ferroからstrong ferro状態へのメタ磁性転移も遍歴電子メタ磁性の一種であることが示される。この種のメタ磁性の温度変化、圧力変化等の研究が、理論的にも実験的にも今後行われる必要がある。

## 圧力効果から見た鉄族規則合金・化合物の磁性

東北学院大・工 鹿 又 武

鉄族規則合金・化合物においては多種多様な磁気状態、磁気秩序間転移が出現し、鉄族原子が幅広い磁気モーメントを持つ。従来、鉄族規則合金・化合物の高圧下の磁気特性は、局在スピンの立場から、交換相互作用を鉄族原子間距離にプロットした、いわゆる相互作用曲線を基にして説明されてきた。最近、これら合金・化合物の電子状態がバンド計算、光電子分光等によって詳しく調べられ、これら合金・化合物の3d電子は電子相関のかなり強い遍歴電子として取り扱われるべきであることや、バンド幅（transfer積分）が原子内クーロン相互作用と拮抗していることが明らかになってきた。<sup>1)</sup> 一方、1970年代、守谷らによってスピンのゆらぎという一般的立場で、局在電子系から遍歴電子系まで、物質の磁性（特に有限温度における磁性）を理解できる統一理論が提起され、スピンのゆらぎの理論は遍歴電子系と見られる物質での磁気相転移の理解に大きな成果を上げた。以上の様に、鉄族規則合金・化合物の高圧力下磁気特性もバンドモデルに立ち、スピンのゆらぎを考慮した立場から理解されるべきであろう。本講演では鉄族の中でも特に多種多様な磁気特性が出現するマンガン合金・化合物の圧力効果を中心に、最近の実験結果をレビューした。

### 内 容

#### (1) 鉄族絶縁体化合物の磁気転移温度の圧力効果

MnO, NiO, フェライト, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, 硫化物等では主に反強磁性、フェリ磁性が出現する。これら化合物のネール温度の圧力変化においては、10/3乗則と呼ばれる経験則が成立する。講演ではネール温度の圧力変化が超交換相互作用の動的部によるものとして10/3乗則の起因について検討した。

#### (2) Cu<sub>2</sub>Sb型金属間化合物の磁化と磁気転移温度の圧力効果

Cu<sub>2</sub>Sb型化合物の中でもMnAlGe, MnGaGe, MnZnSbは擬二次元層状化合物で、これら化合物は一軸性の強い異方性をもつ強磁性体である。これら化合物のキュリー温度は加圧によって急激に上昇し、0Kにおける磁化は加圧によって減少する。MnZnSbでは4GPaの圧力を作用するとキュリー温度は100K上昇する。講演ではこれら化合物における特異な磁気体積効果の実験結果とその起因について報告した。

#### (3) マンガン系ペロブスカイト型化合物の圧力効果

マンガンペロブスカイト型化合物Mn<sub>3</sub>GaCは低温で反強磁性を示し、約170Kで強磁性に一次相転移する物質として有名である。講演ではMn<sub>3</sub>GaCを加圧すると約3kbar以上の圧力で反強磁性と強磁性の間に新磁気相が出現することを報告し、圧力効果と合金効果の違いについて議論した。

#### (4) 遍歴電子系規則合金の磁気特性の圧力変化

典型的な遍歴型の弱い強磁性体  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{ZrZn}_2$ ,  $\text{Sc}_3\text{In}$ ,  $\text{Y}(\text{Co},\text{Al})_2$  等の磁気体積効果をレビューした。

#### 参考文献

- 1) Recent Advances in Magnetism of Transition Metal Compounds, edited by A.Kotani and N.Suzuki (World Scientific, Singapore, 1993)

### 有機導体と高圧, 低温, 磁場の関わり

電総研・村田 恵三

結晶有機導体の研究が本格化したのは TTF - TCNQ の伝導特性の 圧力依存性 から CDW の特性が明らかになったことから始まる。TTF - TCNQ では TTF から TCNQ への電荷移動があり、その量が 0.56 であったため CDW が格子と不整合になっていた。これが加圧されると電荷移動量が増えて  $2/3$  に近づき両者は整合関係になり、転移点が上昇する。このことから、CDW 自身の実証と同時にその性質が明らかになった。

その後現れたある種の有機金属伝導体は温度を下げるに従うて、ある温度で絶縁体化するという低次元金属の特性を示しながらも、TTF - TCNQ とは異なりこの金属絶縁体転移の転移温度が圧力で下降するという性質を示した。こうして低温まで金属であり続ける有機導体が、続いて 1980 年に  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  が数 kbar の圧力下で超伝導となることが発見された。圧力という手段が有機超伝導の発見の鍵となった。

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$  型の塩は分子軌道を基にした tight binding の結合が良い近似を与える。その結果得られた 3 方向の transfer energy は典型的には 2000K, 200K, 7K といった大きさになる。このことは、室温付近では第 2, 第 3 の方向の Fermi 面の微細な構造が第 1 の方向での伝導の散乱のぼけよりも小さいことを意味し、一次元的になる。こうして室温付近では一次元的、数十 K 以下では二次元的といった 温度による次元性の変化 が現れる。

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$  型の塩のこの 3 方向の transfer energy や電子相関が SDW (スピン密度波) を実現し、また、数 Tesla から 20 Tesla という磁場を加えると一次元化し、磁場誘起の SDW への相転移を起こす という極めて特異な状態も得ることになった。

極めて多様性を示した TMTSF 塩であったが超伝導の転移温度は 1K であった。有機超伝導の弾みをつけたのが、常圧で 1K の  $T_c$  をもつ  $\beta$  -  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  が 1.3 kbar の 圧力下で 8K の超伝導を示したこと による。超伝導の特性を調べるには超伝導の物理量が  $T/T_c$  のどのような関数になっているかで議論することが多い。 $T_c$  自身が  $^3\text{He}$  温度では  $T/T_c$  の広範囲にわたって測定できる手段がかぎられてしまう。8K の到来はこうして多くの物理実験を可能とし、又、物質探索にも弾みを

付けた。

また, Fermi 面研究も盛んに行われ, 希釈冷凍の温度域, 十数Tesla の磁場, 数kbarの圧力が太いに役に立っている。

$\text{TTF} \cdot \text{TCNQ} \rightarrow (\text{TMTSF})_2 \text{X} \rightarrow (\text{BEDT-TTF})_2 \text{X}$  の流れとは異なるが  $(\text{DCNQI})_2 \text{Cu}$  という一群の物質があり, ここでは圧力(上昇), 又は温度(下降)により絶縁体を得る。ここで圧力スケールは数十bar から数kbarであり 3枚のFermi 面や相転移に伴った  $\text{Cu}^{2+}$  の出現や温度・圧力相図上の reentrant など数々の面白い現象を示している。

このように, 有機伝導体の研究の節目毎に温度, 圧力, 磁場を組み合わせた環境下で研究が重要な位置を占めてきた。

### 有機導体の物性—理論的側面—

姫路工大・理 長谷川 泰 正

現在までに合成された有機導体には, さまざまな種類があるが, それらの特徴として, (1)低次元性, (2)比較的単純なバンド構造, (3)圧力や同位体の置換などで, フェルミ面の形状がコントロールでき, 物性が変えられる, (4)磁場により, 物性が大きく変わる, などがあげられる。物質としては, 一次元的な伝導電子が  $\text{Cu}$  の局在モーメントや格子と結合している  $(\text{DCNQI})_2 \text{Cu}$  (構造転移と  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  の空間的秩序をともなった金属絶縁体転移や, 金属相のリエントランスなどの興味深い性質が観測される), 二次元と一次元の両方のフェルミ面を持つ  $(\text{BEDT-TTF})_2 \text{KHg}(\text{SCN})_4$  など注目すべきものが多く存在するが, 特に多くの研究がなされてきた物質に,  $(\text{TMTSF})_2 \text{X}$  がある。この物質は, 温度, 圧力, 磁場, によって, 金属相, 超伝導相, 絶縁体相(スピン密度波状態, SDW及び磁場誘起スピン密度波, FISDW)など多彩な相が存在する。さらに,  $(\text{TMTSF})_2 \text{X}$  の FISDW相では, 量子ホール効果も測定されている。この場合の量子ホール効果は, よく知られている半導体での量子ホール効果と以下の点で異なる。(1)半導体の場合, 第一次元(異方性が強いが三次元の)強結合電子系と考えられる。(2)半導体の場合には, 10テスラ程度の磁場で最低ランダウレベルだけが占有された状態が実現されるのに対し, 有機導体では, 面内の電子密度が半導体の場合の約1000倍もあるので, 同様の状況(1電子あたりの磁束が1磁束量子になる)になるには実現不可能なほど強い磁場が必要になる。実験では, 10テスラ程度の磁場で, ホール効果が測定されている。(3)有機導体の場合は, 磁場の大きさを変えると, ある領域でホール係数の符号が反転するという現象がみられる。以上のように, 半導体の場合とは異なった量子ホール効果である。これらのこととは, 周期系の量子ホール効果を FISDW が存在する場合に拡張すればよく理解できることを示した。つまり, 周期系で化学ポテンシャルがエネルギーギャップ中にある場合には, ホール伝導度は, 磁気ブリルアンゾーン(周期系であるためトーラスになる)上での積分としてトポロジカル

な数になるが、異方的な場合にはエネルギーギャップが一次元的に求められるので、ギャップ関数のワインディング数として得られる。FISDW の場合のSDW のオーダーパラメータが  $k_x = -k_F$  と  $k_x = k_F$  の状態からできているとホール伝導度は 0 であるが、磁場に比例する量の定数倍シフトした状態からなるオーダーが可能で、そのときに、ホール伝導度はシフトの量子数で与えられることが示せる。多数のオーダーパラメータが共存する場合にも、同様の議論が可能である。また、磁場が結晶軸から傾いた方向に加えられた場合や、結晶軸が直交していない場合への拡張もできる。この場合、 $\sigma_{xy}$  と  $\sigma_{xy}$  の両方が量子化された状態など、さらに興味深い現象が期待される。

また、準1次元系では強磁場での超伝導状態のリエントランスの可能性が理論的に予言されるなど、多くの興味深い問題がある。現在まで、量子ホール効果を含め、有機導体では多くの現象は平均場近似の範囲で理解されているが、低次元の電子相関が本質的に重要な現象も今後の研究でさらに注目されるようになるであろう。

### 高压、低温、磁場中における $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の新しい相

東邦大・理 梶田晃示

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は、有機分子BEDT-TTFの層と、I<sub>3</sub>の層が交互に積み重なった構造の有機結晶である。バンド計算によれば、この物質の電子系は擬二次元的なエネルギースペクトルをもち、正孔と電子が同数存在する半金属である。実際、室温付近におけるこの物質は、伝導面内の電気伝導度が数十(S/cm)の二次元金属として振る舞う。

$\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の特徴の一つに135Kでおこる金属-絶縁体転移がある。温度を下げると、電気伝導度は非常にゆっくりと上昇してゆくが、135Kで絶縁体に転移する。この金属-絶縁体転移自身もその起源もまだ明らかでないので問題であるが、ここでは、室温から135Kにいたる領域で観測される温度依頼性の小さい電気伝導に着目する。

有機金属の中には、低温で絶縁体になるものが少なからずあり、その中には、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> と同様に、転移温度より高温の電気伝導度の温度依存性が小さいもののがかなりある。一方、低温まで金属的な性質を維持する有機金属の多くは、温度低下とともに上昇する電気伝導特性をしめす。この差が、どこに在るかを調べるために、絶縁体への転移温度をさげて、温度依存性の小さい電気伝導現象がどの程度低い温度までのびるかを調べた。有機伝導体の性質は圧力に敏感であり、この物質の場合も15kbar程度の圧力の印加によって転移温度を10K以下にまで下げができる。その結果、高圧力印加によって絶縁体転移を抑えた場合、電気伝導度は室温から4.2Kまでの広い範囲で殆ど温度変化しないことが明らかになった。

この現象は、この物質が“汚い”金属であって、不純物散乱によって電気伝導度が決められていることを示しているように見える。しかしそうではないことがホール効果の測定によって明らかに

なった。低温になるに従って、電子あるいは正孔の移動度は上昇するのであるが、一方電子、正孔の数が減少して電気伝導度は殆ど一定にとどまる。これが結論である。この物質は半金属であるので、温度低下によって格子常数の変化が起き、それによって電子のエネルギースペクトルが変わると、電子、正孔濃度が変わりうるのである。大事なことは、電子数の変化と、移動度の変化がちょうど相殺していることで、これが偶然でないとすると、二つの変化が同一の起源をもっていることになる。有機伝導体で温度依存の小さい物質についてこれが普遍的であるかどうかを調べる必要がある。

なお、高圧下で低温まで金属状態になった試料に磁場を印加すると、磁場によって金属-絶縁体が誘起されたように見える現象があらわれる。この現象の特徴は、比較的弱い磁場（例えば0.5T）が10Kをこすような転移温度の絶縁体転移を引き起こすことである。

#### 超低温、超強磁場下の偏極原子状水素気体

京都大・物理 水崎 隆雄

量子効果の極めて大きい偏極原子状水素( $H\downarrow$ )は絶対零度まで気体のままであり、十分低温まで冷却すればボーズ凝縮(BEC)を起こすことが期待されるなど、超低温における高密度の偏極水素気体の基礎物性は極めて興味あるものと考えられる。しかしながら現在までのところ、3体の再結合機構がネックになり今一步の所でBECに至っていない。また、偏極水素の応用的研究として低温での超安定水素メーター、素粒子物理学の精密実験、プラズマ核融合等が提示されている。講演では(1)( $H\downarrow$ )について概略し、超低温(<1K)、強磁場(~10T)による原子状水素の安定化と閉じ込め、新しい量子系の特徴とBECの可能性、(2)磁場中水素原子の状態と、選択的水素分子への再結合機構による電子、核両スピンが偏極した2重偏極水素( $H\downarrow\uparrow$ )について述べた後、 $H\downarrow\uparrow$ の圧縮実験とBEC達成のネックが3体の再結合機構である事について説明した。3体の再結合機構の磁場依存性は27Tに極小値があり、実験が実際に行われている。10T程度の値に比較して1桁程小さい事が予想されるので、定的な超強磁場下での実験が重要である。続いて、現在進行中の $H\downarrow$ の巨視的量子凝縮相を目指した以下の2つの試みについて説明した。(3)磁気閉じ込めによるBECの探索。この方法は $H\downarrow$ の磁場による閉じ込めは磁場の極大が自由空間では存在しないので、ある方向には試料の壁が必要であるのに対して、 $H\downarrow$ を磁場の極小値に貯めようとするものである。 $10^{14}/\text{cm}^3$ の密度の $H\downarrow$ を $100\mu\text{K}$ に冷却することに成功しているが、BECには到っていない。(4)京大で行われている液体He上の2次元 $H\downarrow$ の超流動(K-T移転)の探索。平衡状態において表面に吸着された $H\downarrow$ の密度は温度と共に指数関数的に増大するので100mK以下には冷却出来ない。この方式では吸着面(部分的に周囲の温度よりも十分に低温に冷却された面)に流入するフラックスを制御して吸着面上の $H\downarrow$ の表面密度を一定に保つことによって超流動ヘリウム上に吸着された

2 次元  $H \downarrow$  を  $100\text{mK}$  よりも十分に低い温度( $50\text{mK}$ )に冷却する。この実験により  $H \downarrow$  の 2 次元超流動を実現を目指す。

現在,  $10^{12}/\text{cm}^2$  程度の面密度の  $H \downarrow$  を  $80\text{mK}$  に冷却した。この方法の特徴は再結合の際に発生する  $50,000\text{K}$  の巨大な結合熱は励起状態の  $\text{H}_2$  分子によって運び去られるので 2 次元  $H \downarrow$  の冷却がバルクの場合と比較して容易である事であるが,  $K-T$  には密度, または温度で 2 倍足りない。現状での限界は周りの高温部の試料壁からの熱の流入とリプロンーフォノン界面熱抵抗で決まっているので, 今後実験条件の最適化を計ると共に上述したように 3 体の再結合を抑えるため に 超強磁場下(27T)での実験が切望される。

### 超低温・強磁場下の液体 ${}^3\text{He}$ , ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$

大阪市立大・理 畑 徹

この 2 つの体系は,  ${}^3\text{He}$  原子に着目すれば, 典型的なフェルミ粒子 (ただし, 有効質量は 1 ではない) の多体系で, 温度を下げるこによってフェルミ縮退した状態を作り出すことができる。この体系で最も面白い現象は超流動の出現であるが, 次に課題となるのがスピン偏極の物性に与える効果である。純粋な液体  ${}^3\text{He}$  では P 波超流動が発見されて久しいが,  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  混合液はまだ超流動自体も発見されていない。ある理論計算によると  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  混合液ではクーパー対も S,P 波の両方の可能性が示唆されている。最も確からしい計算によると, 転移温度は  $10\mu\text{K}$  前後と推定されるが, 現在の到達温度は我々の得た  $100\mu\text{K}$  が最低温度である。

スピン偏極の効果も液体  ${}^3\text{He}$  では数百テスラの磁場が要求されるが,  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  混合液では  ${}^3\text{He}$  の濃度コントロールによって, 現在到達可能な  $10\text{T}$  から自由に設定できる。

これらを超低温に維持し, 磁場を加えていった場合に起こる現象を見てみると, 純粋な液体  ${}^3\text{He}$  ではゼロ磁場での 2 つの超流動相, A 相, B 相以外に A1 相が新たに安定した相として現れ, 転移温度も磁場に比例して上昇する (B 相は逆に  $0.6\text{T}$  で消滅する)。計算では, 百テラス程度で転移温度は 5 倍近くも上昇することになっている。しかし, 磁場が強くなれば, 磁場によるスピン整列が優勢になり, A1 相のクーパー対の形成が抑えられ, 転移温度はある磁場以上で下がってくることが期待される。現在のところ我々の研究によると, 有効磁場  $18\text{T}$  までは直線的に転移温度が上昇しており, まだ直線からのずれが見られない。磁場は, まだ超流動のオーダーパラメータのスピン部分を制御する役割を果たすので, 軌道部分を制御する壁の効果と併用することによって, P 波特有の Texture をコントロールできる。その状態での, 流体力学的な性質, たとえば粘性係数などもよくわかっていない, 物性研との共同研究として現在進めている。

${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  混合液では, スpin偏極の効果を調べた第 2 音波の実験より, 粘性係数の増加が導かれているが, 理論計算による発散の傾向はまだ実験的に見い出されていない。現在, 超流動探索と

同時にスピン波や粘性の測定を進めている。

以上のように、このシステムの研究においては超低温と強磁場が不可欠であり、技術開発も含めてこの方面的研究を発展させたい。

### 超低温・強磁場における高圧固体ヘリウム 3

東大・物性研 石本英彦

固体ヘリウム 3 は量子性が非常に強く、原子は量子トンネル効果により直接位置を交換し結晶中を動き回っている。その結果、ヘリウム 3 原子（核スピン1/2）の間に直接交換相互作用が生じる。この交換相互作用の大きな特徴は三体・四体などの多体交換が主たる役割を果たしていることである。その大きさは、液相と共存する最も柔らかいbcc 固体（圧力約3.4 MPa, モル体積Vm=24.2 cm<sup>3</sup>/モル）で約 1 mK であるが、圧力を加えるとVm<sup>17~20</sup>の依存性で急激に減少し、hcp 相への転移直前（約10.5 MPa）では数10 μK となる。このように僅かの圧力によって交換相互作用を自由にコントロールすることができる。又bcc 相では二体、四体交換が反強磁性的、三体交換が強磁性的と相反する相互作用が競合している。さらに反強磁性相互作用は融解曲線上のbcc 固体でも約20 T の定常強磁場で抑えることが出来ると予想されている。こうしてbcc 固体ヘリウム 3 は超低温・高圧・強磁場下の物性測定の一典型例となる。講演では、高圧のbcc 固体（モル体積22.69 cm<sup>3</sup>/モル）における全磁気相図の測定や強磁場中の反強磁性相と常磁性相の間の上部臨界磁場のモル体積依存性など我々が行った実験結果の報告をした。

### 極低温強磁場下の磁化測定

北大・理 横原敏郎

重い電子系の研究では、その特徴的温度スケールが低いために、その基底状態の挙動を探るために 1 K 以下の低温が必要になることが多い。実際、比熱、帶磁率、電気抵抗、dHvA 振動等について希釈冷凍機温度領域の測定はこれまで盛んに行なわれている。しかし磁化に関しては、主として技術的な困難さから、これまで国内では AC 法を除く <sup>3</sup>He 温度以下の測定はほとんど行なわれていなかった。最近われわれは、最低温度100mK を目標に、磁場 9 T までの低温磁化測定装置を開発し、実用化の試験を行っている。

極低温下では、測定に伴う発熱を極力抑えなければならないので、通常の誘導法（引抜き、VSM 等を単純に用いるわけにはいかない。そこで小型の希釈冷凍機を用い、混合器に固定された試料を検出コイルの中で冷凍機ごとに上下に運動させるという技術を用いた測定がフランスやドイツのグループで行われている。この方法は低温部に摺動機構が無く、発熱の心配が少ないというのが利点

である。しかし、冷凍機全体をスムーズに運動させるのは実際問題としてかなり困難である。特に、据置型の希釈冷凍機では不可能と考えられる。そこでわれわれは発想を変えて、ファラデー法の応用を試みた。磁場勾配の発生と力の検出法さえ工夫すれば、ファラデー法は試料を運動させる必要が無いのでむしろ低温向きであるとの判断である。

まず、磁場勾配については、均一な中心磁場（最大 9 T）に任意の大きさの一様な磁場勾配（最大 10T/m）を重ね合わせることができる、専用の超伝導マグネットを導入した。またファラデー力の検出には、MIT の強磁場施設で微小試料の磁化測定に使われたことのある可動電極キャパシタンス方法を発展させて、小型のキャパシタンス式ロードセル（一種のバネばかりで直径 30mm、高さ 15mm 程度）を独自に製作した。これを高分解能の自動バランスデジタルキャパシタンスブリッジと組み合せることにより、希釈冷凍機の断熱セル中でマイクログラムオーダーの荷重変化が検出可能となった。現在、種々の試料 ( $\text{CeB}_6$ ,  $\text{TmT}_2$ ,  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  等) を用いた測定を開発しており、新しい実験結果が出つつある。極低温、強磁場という条件を考慮した場合、この測定法は有力な手段の一つであると考えている。

### 多重極限下の物性測定装置の試作

#### —— 高圧下の磁歪、磁気抵抗効果の測定 ——

熊本大・教養 巨海玄道、上床美也、加賀山明子

物性実験の原理は、ある物理量  $f$  を外力（場）の中に置き、その応答を見るといったことが最も普遍のことであろう。この場合の外力とは温度  $T$ 、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、磁場  $H$  などが代表的なものである。通常の状態（環境）では  $f = f(T, P, V, H, \dots)$  と書け、 $f$  は多くの因子が絡んで複雑な様相を呈している。しかし極限状態では 1 つないし 2 つの変数を極端に変化させるため、他の変数（又は因子）は無視できるようになり複雑な系が単純化されることになってしまう。例えば、低温では phonon の効果が無視でき、比熱や電気抵抗には電子的寄与が main になってくるのはその典型的な例であろう。

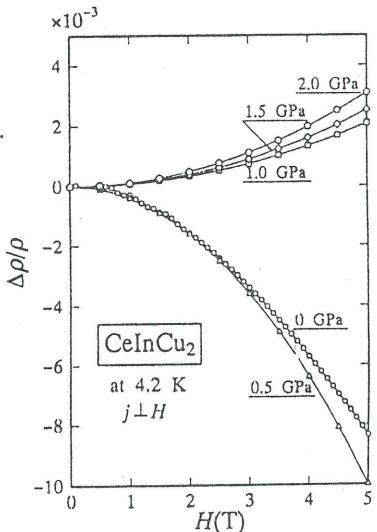
我々のグループではこれまで低温・高圧・強磁場の 3 つの極限条件を同時に変化させ（いわゆる多重極限下）広範囲の物性を追求するという目的で装置の開発を行ってきた。〔1〕。クライオスタットとしては Oxford 社から市販されている SMD-8 型を用いた。中に bore 径 75mm  $\phi$  の超伝導マグネット（最大磁場 5 T）を組み込んだ。このマグネットの中に圧力が外から自由に変化させ得る Swenson 型の高圧装置を入れた。但し、compression member として日立化成の FRP を積層状態にして（1 枚の disk は 44mm  $\phi$  で 10mm の厚さ）使った。この場合 FRP には圧力伝達材としてだけでなく熱絶縁材としての役目を持たせている。現在、液体ヘリウムをポンピングすることによって 1.8K まで、又、圧力は静水圧で 25kbar までの極限環境をつくることに成功している。

図1に測定例の代表的なものとして重い電子系CeInCu<sub>2</sub>の高圧下における磁気抵抗効果を示す[2]。1気圧の測定では0.5KまでCeInCu<sub>2</sub>  $\Delta \rho / \rho$ は正とならず、他の重い電子系物質と大きな違いを見せている。0.5GPaまでは  $\Delta \rho / \rho < 0$ であり、系はincoherentであることを意味している。しかし1GPaの圧力を印加することにより、 $\Delta \rho / \rho$ は正となり、系がcoherent stateへcrossoverしたことを意味している。すなわち1気圧のもとでは実現できなかったCeInCu<sub>2</sub>のcoherent stateが高圧下で誘起されたことになる。

このように極限環境は物質から純粋な情報を取り出せるばかりでなく、新しい物理的状態（又は相転移）が実現できるという側面を持っており、いくつかの極限環境を組み合わせればそこから得られる知見は量的に質的にも正常状態のものに比べてはるかに優れているものと考えてよい。

#### References

- [1] G.Oomi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993)349.
- [2] T.Kagayama et al., J.Phys. Soc. Jpn. 61(1992)2632.



#### 極限と物性測定

大阪大・基礎工 天 谷 喜 一

<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 希釈冷凍機を用いた30ミリK域極低温度下、ダイヤモンドアンビルセルによる80万気圧の達成と、その複合極端条件下における電気的・磁気的測定に関し最近開発した技術について報告した。

電気的測定に関しては従来の4端子電極のダイヤモンド圧力発生面上の設定に熟練を要する事に鑑み、新たにリソグラフ加工技術を使った電極の蒸着を試みた。具体的には、20万気圧下のPbの超伝導移転の観測に成功している。今後熱処理加工等を加える事により、100万気圧域での電気抵抗測定も可能であるとの見通しを得ている。又、磁気測定に関しても、SQUIDを用いた振動コイル磁化測定をDAC中微少磁化検出に適用し従来の直流法に対しても同等の感度をもつほか磁化の絶対値、磁化過程の測定等がより広い温度域で可能な事を報告した。

又、上記極端条件発生装置の応用例としては、固体ヨウ素の圧力誘起超伝導の最近の観測結果のうち超伝導転移温度の圧力依存性や磁場依存性について報告した。

又、金属ヨウ素に関し、超高压下ホール効果の測定を行い、キャリヤーがホールであることを決定づける結果を得たので紹介した。

最後に多重極限の夢に向けて高圧下分子性固体：酸素、氷、水素等の磁性、金属化について触れ、その実現の可能性について触れた。

#### <sup>4</sup>He 循環式希釈冷凍機と強磁場及び強磁場勾配

東北大・理 佐藤 武郎

##### 1. <sup>4</sup>He - D.R. made with insulating materials.

<sup>4</sup>He - D.R. の最大の特徴は、相分離した<sup>3</sup>He - 希薄相と<sup>4</sup>He - 濃厚相との間の直接熱交換という所にある。従って、<sup>4</sup>He - D.R. の構成材料に金属を使用する必要は全くない。しかも熱交換は内径 4 mm 程度、長さ 20 cm 程度の管で事足りる。この観点から、<sup>4</sup>He - D.R. はパルス強磁場や変動強磁場下での使用に適したものに製作することが容易である。[ref. N. Satoh et al., J.Low Temp. Phys. 67('87)195.]

##### 2. <sup>4</sup>He - D.R. と強磁場

<sup>4</sup>He - D.R. と強磁場の組み合わせは、He の研究の観点からも重要な可能性を有する。その一つは、<sup>3</sup>He 及び<sup>3</sup>He - <sup>4</sup>He 混合液中でスピノ偏極した状態を定期的に作り出せるということである。[ref. G. Vermeulen and A. Rodrigues, Proc. of LT - 20('93); G. Vermeulen, J.Low Temp. Phys. 94('94)5.] 現在 100 mK, 6.6 T の下で平衡状態の 10 倍近い 20% の偏極が報告されている。

##### 3. <sup>4</sup>He - D.R. と強磁場勾配

上述の偏極した<sup>3</sup>Heにおいて興味ある問題は、超流動状態に関するものである。このためにも<sup>4</sup>He - D.R. の混合室の温度を超流動移点以下に下げる工夫が必要である。<sup>4</sup>He - D.R. の最低到達温度は現在迄のところ 3.4 mK である（上記 1 の ref.）。到達温度の限界を決めている大きな原因是、重力による位置エネルギーの散逸である。従って、He の反磁性と磁場勾配を利用して、effective g (g は重力加速度) を小さくしてやれば、2 mK を切ることも可能と考えられる。そのためには必要な磁場勾配は、

$$\left| x_{He} B \frac{\partial B}{\partial z} \right| \approx g \quad \therefore B \frac{\partial B}{\partial z} \approx 20 T^2 / \text{cm}$$

程度である。この程度はすでに射程距離内であろうか？

##### 4. He に関する研究と (強磁場) × (強磁場勾配)

###### (i) 無重力状態下での液体ヘリウム

上述の程度の  $B(\partial B/\partial z)$  が得られれば、無重力下でのHeの実験が可能となる（スペースシャトルより、はるかに安上がり！）。我々は現在、 $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  混合液を用いての核形成・核成長の研究を行っているが、これを無重力条件下で行いたいと考えている。これはまた、droplet liquid Heの研究にもつながる。

(ii) negative pressure 下での液体ヘリウム

磁場勾配を利用して negative pressure を静的に実現することは、液体ヘリウムの研究にまったく新しい興味ある領域を切り拓くであろう。 $B(\partial B/\partial z) \approx 200T^2/\text{cm}$  程度までを実現する日が来るであろうか？

上記の“無重力状態”や“負圧状態”も「極限状態」の視野の中に取り入れていくことが望まれる。

## 物性研究所談話会

日時 1994年1月31日（月） 午後1時30分～2時30分

場所 物性研究所 旧棟1階講義室

講師 上村 洋 氏

（所属） （東京理科大学・理学部応用物理）

題目 高温伝導領域における電子状態の理論

要旨

最近、偏光X線吸収スペクトル（XAS）、中性子回折、電子比熱等の測定による「二階屋モデル」（1階は局在スピン、2階は伝導キャリヤー）の実験的検証が盛んになりつつある。われわれは、C. T. Chenらによる偏光XASの最近の実験結果に基づいて、従来の二階屋モデルを発展させる形で、超伝導領域での電子状態を導出した。この理論では、ホール濃度による絶縁体相から超伝導領域の金属相への転移には、 $\text{CuO}_6$ 八面体や $\text{CuO}_5$ ピラミッドの局所的歪（われわれの理論では、頂上酸素とCu間距離の縮み）による電子状態の変化が本質的であり、同時に金属状態を維持するには、1階の局在スピンによる反強磁性状態の存在が重要である。本講演ではこれらの結果について述べ、さらに常伝導相でのスピン磁化率の異常な振舞いや超伝導発現機構について述べる。

日時 1994年3月15日（火） 午後1時30分～2時30分

場所 物性研究所 旧棟1階講義室

講師 Prof. Volker Heine

（所属） （Cavendish Laboratory, Cambridge University, U. K.）

題目 Rigid Unit Phonon Modes and the Mechanism for Structural Phase Transitions in Silicate Framework Structures

要旨

Silicate framework structures consist of rather stiff units (tetrahedra and octahedra) rather loosely jointed at their corners by shared oxygen atoms. Rigid Unit Modes are special phonons which are geometrically possible motions while the units remain completely rigid. They provide pathways for soft mode phase transitions, and also have wider application to fluctuations, atomic ordering, the theory of the transition temperature, pressure effects, negative coefficient of expansion, and adsorption sites in zeolites.

日時 1994年3月17日（木） 午後2時30分～4時

場所 物性研究所 旧棟1階講義室

講師 Prof. W. Brenig

(所属) (Institut für Theoretische Physik, Technische Universität München)

題目 Hydrogen Adsorption on and Desorption from Si: An Apparent Contradiction of Detailed Balance

要旨

Some experimental and theoretical results concerning the adsorption and desorption dynamics of H<sub>2</sub> on Si are discussed.

Due to lattice reconstruction during desorption, the barriers for adsorption and desorption differ widely and lead to an apparent violation of detailed balance. The dynamics of lattice reconstruction leads to a very strong "phonon assisted sticking" of H<sub>2</sub> on Si.

日時 1994年4月11日（月） 午後1時30分～2時30分

場所 物性研究所 旧棟1階講義室

講師 Prof. Mario Liu

(所属) (Institut für Theoretische Physik, Universität Hannover)

題目 The Hydrodynamic Maxwell Equations

要旨

The complete set of hydrodynamic equations, rigorously describing the behavior of both the ponderable fluid and the electromagnetic fields is presented.

More specifically, the macroscopic Maxwell equations

$$\dot{D} = \nabla \times H^M - j^e, \quad \dot{B} = -\nabla \times E^M \quad (1)$$

can be conveniently considered as the equations of motion for D and B, two fields that are constrained to satisfy  $\nabla D = \rho^e$ ,  $\nabla B = 0$  at all time. The fields H<sup>M</sup> and E<sup>M</sup> then need to be expressed in D and B to render Eqs (1) closed. Usually, one either takes H<sup>M</sup> and E<sup>M</sup> as real functions of B and D, which neglects dissipation, or takes  $H^M = B/(\mu_B + i\mu_I)$ ,  $E^M = D/(\epsilon_B + i\epsilon_I)$  for a given frequency, valid only in the linear regime of weak fields. In this seminar, the non-linear yet dissipative relationships,

$$H^M = H - \alpha \nabla \times E, \quad E^M = E + \beta \nabla \times H, \quad (2)$$

valid for the stationary, isotropic, polarizable and magnetizable liquid, will be presented. Note the difference between H<sup>M</sup>, E<sup>M</sup> and H ≡ ∂ε/∂B, E ≡ ∂ε/∂D, respectively, ε being the energy density: The former are the general, non-equilibrium M(axwell)-fields, defined by Eqs(1). the latter are equations of state and contain only equilibrium information. Generally, H and E are non-linear functions of all the thermodynamic variables, especially D and B. The dissipative terms  $\alpha \nabla \times E$  and  $\beta \nabla \times H$  are of different parity under time reversal than H and E, respectively, and account for damping in Eqs (1) irrespective of the

constitutive equations. In the linear regime, Eqs(2) naturally reduce to a complex  $\varepsilon$  and  $\mu$ .

日時 1994年4月12日（火） 午後1時30分～2時30分

場所 物性研究所 旧棟1階講義室

講師 Dr. Antoinette Hamelin

(所属) Laboratoire d'Electrochimie des Interfaces, CNRS

題目 Structure and Reactivity of Gold Single Crystal Faces in Aqueous Solutions

要旨

- Structure of low-index faces, stepped faces and polycrystalline gold electrodes.
- Electrochemical double layer structure at gold faces. In-situ observations of gold faces, reconstruction and deconstruction.
- Reduction of solvated protons at gold faces:
  - relation: pzc/reaction rate,
  - the Au(111) case,
  - the Au(100) case.
- Oxydation of polyalcohols: the glycerol.
- Conclusions.

## 物性研ニュース

### 東京大学物性研究所教官公募の通知

下記により教授の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をお願いいたします。

#### 1. 研究部門名等及び公募人員数

理論部門 教授 1名

#### 2. 研究内容

物性理論（計算物理学）

物性研究所では、スーパーコンピューターを導入し、全国の物性研究者の共同利用に供する計画を進めています。計算物理学を発展させるとともに、スーパーコンピューターの管理運用体制の構築も含め、この計画を協力に推進する人を望みます。

#### 3. 公募締切

平成6年6月1日（水）必着

#### 4. 就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

#### 5. 提出書類

##### (イ) 推薦の場合

- 推薦書（健康に関する所見を含む）
- 履歴書（略歴で結構です）
- 業績論文リスト（必ずタイプすること、リスト中特に主要と思われる論文5篇に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 研究業績の概要（2000字程度）
- 研究計画書（2000字程度、物性研のスーパーコンピューター・プロジェクトの推進に関する抱負を含む）

##### (ロ) 応募の場合

- 履歴書
- 業績論文リスト（必ずタイプすること、リスト中特に主要と思われる論文5篇に○印をつけること）
- 主要論文の別刷
- 研究業績の概要（2000字程度）
- 研究計画書（2000字程度、物性研のスーパーコンピューター・プロジェクトの推進に関する抱負を含む）

る抱負を含む)

○健康診断書

○本人に関する意見書

6. 宛先

〒106 東京都港区六本木7丁目22番1号

東京大学物性研究所 総務課人事掛

電話 03 (3478) 6811 内線 5021, 5022

7. 注意事項

理論部門教授応募書類在中の旨を朱書し、書留で郵送のこと。

8. 選考方法

東京大学物性研究所教授会で審査決定いたします。ただし、適任者のない場合は、決定を保留いたします。

平成6年3月3日

東京大学物性研究所所長

竹内伸

## 人 事 異 動

### 1. 研究部

(採用)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
理 論 部 門	助手 小笠原 春彦	6. 3. 1	採用

### 2. 事務部

(転出)

所 属	職・氏名	発令日	異動内容
經 理 課	用度掛 森 英人	6. 2. 1	文学部用度掛へ

## Technical Report of ISSP 新刊リスト

### Ser. A

- NO. 2758 Neutron Scattering Studies of In - Plane Zone Boundary Phonons of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  ( $T_c \approx 53\text{K}$ ) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ( $T_c \approx 90\text{K}$ ). by Hiroshi Harashina, Shin-ichi Shamoto, Katsuaki Kodama, Masatoshi Sato, Kazuhisa Kakurai, Masakazu Nishi, B. J. Sternlieb and Gen Shirane.
- NO. 2759 Neutron Scattering Study on the Spin - Peierls Transition in a Quasi - One - Dimensional Magnet  $\text{CuGeO}_3$ . by Masakazu Nishi, Osamu Fujita and Jun Akimitsu.
- NO. 2760 A New Self - Consistent Approximation for the Mobility Edge Trajectories. by Tohru Kawarabayashi.
- NO. 2761 Fermion Simulations of Correlated Systems. by Masatoshi Imada.
- NO. 2762 A Theory of Antiferromagnetic Correlations in High -  $T_c$  Cuprates. by Masatoshi Imada.
- NO. 2763 Generation of 500 T Fields by Electromagnetic Flux Compression and Their Application to Cyclotron Resonance Experiments. by H. Nojiri, T. Takamasu, S. Todo, K. Uchida, T. Haruyama, H. A. Katori, T. Goto and N. Miura.
- NO. 2764 Evidence for Magnetic Polaron State in a Low Carrier System CeP. by M. Kohgi, T. Osakabe, K. Kakurai, T. Suzuki, Y. Haga and T. Kasuya.
- NO. 2765 Neutron Scattering Study of Metallic Sodium. by H. Abe, K. Ohshima, T. Suzuki and S. Hoshino.
- NO. 2766 Integer versus Half - Integer - Spin Antiferromagnetic Chains, an Experimental Test of the Haldane Conjecture: Excitations in the  $S=5/2$  system  $\text{CsMnI}_3$  versus Excitations in the  $S=1$   $\text{CsNiCl}_3$ . by M. Enderle, K. Kakurai, K. N. Clausen, T. Inami, H. Tanaka and M. Steiner.
- NO. 2767 Resonant Photoemission and X - ray Photoemission Spectra of  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ ,  $\text{UPt}_2\text{Si}_2$  and  $\text{U}_2\text{PtSi}_3$ . by Takeo Ejima, Shoji Suzuki, Shigeru Sato, Noriaki Sato, Shinichi Fujimori, Mitsuki Yamada, Ken Sato, Takashi Takahashi, Takemi Komatsubara, Yasuhisa Tezuka, Shik Shin and Takehiko Ishii.
- NO. 2768 Anomalous Peak Structure of Specific Heat around  $T_c$  of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ . by Y. Nakazawa, J. Takeya and M. Ishikawa.
- NO. 2769 Single Crystal Neutron Diffraction Study of the Magnetic Phase Diagram of the Heavy Fermion Superconductor  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ . by Hiroyuki Kita, Andreas Doñni,

- Yasuo Endoh, Kazuhisa Kakurai, Noriaki Sato and Takemi Komatsubara.
- NO. 2770 Cu Nuclear Quadrupole Resonance Study of CuGeO<sub>3</sub>. by Jun Kikuchi, Hiroshi Yasuoka, Masashi Hase, Yoshitaka Sasago and Kunimitsu Uchinokura.
- NO. 2771 Persistent Current in Isolated Mesoscopic Rings. by Juan F. Weisz, Ram Kishore and Feodor V. Kusmartsev.
- NO. 2772 Strong - Correlations Versus U - Center Pairing and Fractional Aharonov - Bohm Effect. by Feodor V. Kusmartsev, Juan F. Weisz, Ram Kishore and Minoru Takahashi.
- NO. 2773 Order - Disorder Phase Transition the Si[001] Surface; Critical Role of Dimer Defects. by Kouichirou Inoue, Yoshitada Morikawa, Kiyoyuki Terakura and Masatoshi Nakayama.
- NO. 2774 Spin Dynamics of Half - Integer - Spin Quasi - One - Dimensional Heisenberg Antiferromagnet CsMnI<sub>3</sub>. by Toshiya Inami, Kazuhisa Kakurai, Hidekazu Tanaka, Mechthild Enderle and Michael Steiner.
- NO. 2775 Laser - Induced Desorption and Etching at Surfaces. by Moon - Bong Song, Manabu Suguri, Katuyuki Fukutani, Fumio Komori and Yoshitada Murata.
- NO. 2776 Anisotropic Specific Heat of CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in Magnetic Fields. by T. Hanawa, K. Shinkawa, M. Ishikawa, K. Miyatani, K. Saito and K. Kohn.
- NO. 2777 An Organic Ferromagnet:  $\alpha$  - Phase Crystal of 2 - (2',5' - Dihydroxyphenyl) - 4,4,5,5 - tetramethyl 1 - 4,5 - dihydro - 1H - imidazolyl - 1 - oxy - 3 - oxide (  $\alpha$  - HQNN). by Tadashi Sugawara, Michio M. Matsushita, Akira Izuoka, Nobuo Wada, Naoya Takeda and Masayasu Ishikawa.
- NO. 2778 Weak Ferromagnetism in (DBr - DCNQI)<sub>2</sub>Cu (DBr - DCNQI=2,5 - dibromo - N, N' - dicyanoquinonediimine). by Masafumi Tamura, Hiroshi Sawa, Yoshiaki Kashimura, Shuji Aonuma, Reizo Kato and Minoru Kinoshita.
- NO. 2779 Magnetic Study of Metal - Insulator - Metal Transitions in (DMe - DCNQI -  $\alpha$  , -  $\alpha'$  - d<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. by Masafumi Tamura, Hiroshi Sawa, Shuji Aonuma, Reizo Kato and Minoru Kinoshita.
- NO. 2780 Resonant Angular Oscillation of Magnetoresistance in Synthetic Layered Metal: Stage 2 SbCl<sub>5</sub> - Intercalated Graphite. by Yasuhiro Iye, Mark Baxendale and Vladimir Z. Mordkovich.
- NO. 2781 UV - laser - induced Desorption of NO from Pt(111). by K. Fukutani, Y. Murata, R. Schwarzwald and T. J. Chuang.
- NO. 2782 Laser Induced Desorption. by Yoshitada Murata and Katsuyuki Fukutani.

- NO. 2783 The Free Energy and the Scaling Function of the Ferromagnetic Heisenberg Chain in a Magnetic Field. by Hiroaki Nakamura and Minoru Takahashi.
- NO. 2784 Resonant X - Ray Emission Spectroscopy in Dy Compounds. by Satoshi Tanaka, Kozo Okada and Akio Kotani.
- NO. 2785 Heavy - Electron Behavior in CePd<sub>3.8</sub>Al<sub>7.2</sub>. by J. Kitagawa, N. Takeda, H. Sawa and M. Ishikawa.

## 物性研だより第33巻目録（第1号～第6号）

### 第33巻 第1号 1993年5月

物性研究所の現状	1
物性研究所談話会	23
物性研ニュース	
○ 東京大学物性研究所 助教授（又は教授）公募	24
○ 東京大学物性研究所 助手公募	28
○ 東京大学物性研究所における大学院修士及び博士課程進学ガイダンスの お知らせ	32
○ 人事異動	33
○ 平成5年度 物性研究所協議会委員名簿	37
○ 平成5年度 共同利用施設専門委員会委員名簿	38
○ 平成5年度 軌道放射物性研究施設運営委員会委員名簿	39
○ 平成5年度 外来研究員等委員会委員名簿	39
○ 平成5年度 人事選考協議会委員名簿	40
○ 平成5年度 中性子散乱研究施設運営委員会委員名簿	40
○ 平成5年度 前期短期研究会一覧	41
○ 平成5年度 前期外来研究員一覧	42
○ 平成5年度 中性子回折装置共同利用課題採択一覧	75
○ 平成5年度 後期共同利用の公募について	83
○ 第5回ISSP国際シンポジウム公募案内	104
○ 物性研究所物性科学入門講座	105
○ 物性研究所規則一部改正	106
○ 中性子散乱研究施設規則の制定	106
○ 中性子散乱研究施設運営委員会規則の制定	107
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	108
第38回物性若手夏の学校	110
編集後記	

### 第33巻 第2号 1993年7月

○ 「物性研レーザーグループの見解に反論する」	阪大・理 櫛田 孝司	1
○ 「櫛田氏の御意見に関連して」	竹内 伸	4
○ 「量子分光計画と共同利用」 極限レーザー	松岡 正浩	5
物性研究所談話会		7
短期研究会報告		
○ 「光の量子論的状態と極限分光」 世話人 松岡, 櫛田, 五神, 末元		9
○ 「表面動的量子課程」 世話人 興地, 村田, 八木, 高柳、吉森, 小森, 笠井		36
物性研ニュース		
○ 東京大学物性研究所 助手公募		59
○ 人事異動		65
○ テクニカル・レポート 新刊リスト		67
編集後記		

### 第33巻 第3号 1993年9月

○ 物性研に着任して	勝本 伸吾	1
○ 第6回物性専門委員会（第15期）議事録		2

短期研究会報告

○ 「スピン偏極電子によって展開する物性物理学」	7
世話人 溝口, 早川, 菅, 中西, 吉岡, 柿崎	
物性研究所談話会	76
物性研ニュース	
○ 東京大学物性研究所 客員部門教授・助教授公募	77
○ 1994年度日米科学協力事業「中性子散乱」研究計画の公募	79
○ 人事異動	80
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	81
編集後記	

第33巻 第4号 1993年11月

○ 物性研究所改組計画	1
物性研究所談話会	9
物性研ニュース	
○ 東京大学物性研究所 助手公募	11
○ 人事異動	13
○ 平成5年度 物性研究所協議会委員名簿	15
○ 平成5年度 後期短期研究会一覧	16
○ 平成5年度 後期外来研究員一覧	17
○ 平成6年度 前期共同利用の公募	47
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	70
編集後期	

第33巻 第5号 1994年1月

○ 第7回物性専門委員会（第15期）議事録	1
物性研短期研究会報告	
○ 「物性物理の現状と今後の方向」	5
世話人 斯波弘之, 安岡弘志, 小松原武美	
物性研究所談話会	16
物性研ニュース	
○ 人事異動	17
○ 第4回 I S S P国際シンポジウム 「強磁場における最前線」報告	三浦 登 18
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	21
編集後記	

第33巻 第6号 1994年3月

物性研短期研究会報告	
○ 「 $\pi$ -d相互作用を持つ遷移金属錯体-開発の現状と物性-」	1
世話人 小林速男, 城谷一民, 榎 敏明, 薬師久弥, 木下 實, 加藤礼三	
○ 「多重極限下の物性研究-現状と将来展望-」	35
世話人 毛利信男, 三浦 登, 石本英彦, 伊土政幸, 本河光博, 天谷喜一, 都 福仁	
物性研究所談話会	57
物性研ニュース	
○ 東京大学物性研究所 教授公募	60
○ 人事異動	62
○ テクニカル・レポート 新刊リスト	63
○ 物性研だより 第33巻目録（第1号～第6号）	66
編集後記	

## 編 集 後 記

物性研だよりの3月号をお届けします。本号には2つの短期研究会報告が入りました。新しいトピックスや将来への展望が熱い調子で語られていると思います。どうぞ御意見をお寄せ下さい。

なお、次号の締切りは3月10日です。

所属、住所変更の場合等は事務部共同利用掛まで連絡願います。

小 谷 章 雄

武 居 文 彦

