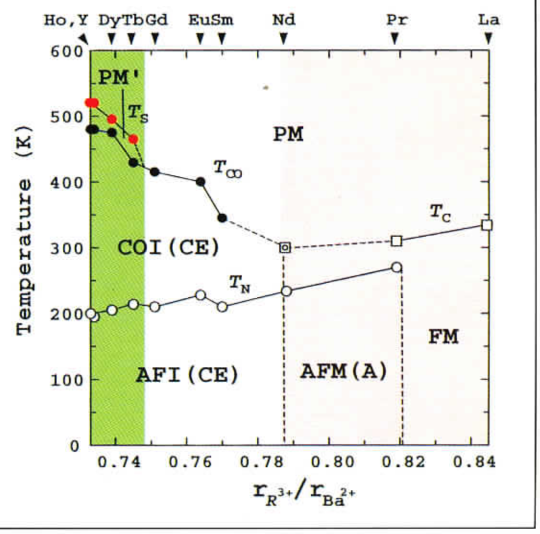
物性研だより

第42巻
第3号
2002年9月

目次



金属秩序型Mn酸化物$RBaMn_2O_6$(R=Y,rure earth)の相図

東京大学物性研究所

ISSN　0385-9843

物性研究所短期研究会

「フラストレート系の磁性と新しい物性」

日時：平成14年６月19日（水）～ 6月21日(金)
場所：東京大学物性研究所大講義室（６階A632室）

プログラム

６月19日（水）

12：55～13:00　はじめに（連絡など）

セッションⅠ　座長：　名大理　佐藤　正俊

13：00～13：30　パイロクロア格子上の局在スピン系と遍歴電子系　東大物性研　上田　和夫
13：30～13：55　スピン1/2スピネル物質における新奇な相転移　東大物性研　上田　寛、礒部　正彦
13：55～14：20　量子スピン系におけるフラストレーションに誘起された１次相転移　阪大工　川上　則雄
14：20～14：35　任意スピンを持つ直交ダイマー系における量子相転移　阪大工　古賀　昌久、川上　則雄
14：35～14：55　直交ダイマー銅酸化物の帯磁率の圧力依存性　東大物性研　陰山　洋
14：55～15：15　フラストレートした磁性体における量子効果　京大基研　常次　宏一

休　息　15：15～15：30

セッションⅡ　座長：　東大物性研　上田　和夫

15：30～15：55　遍歴電子フラストレート系の磁気構造：スピンヤーンテラー効果　京大工　志賀　正幸
15：55～16：20　パイロクロア格子を持つ酸化物のバンド構造　阪大産研　播磨　尚朝
16：20～16：40　フラストレートした金属４面体クラスタ：欠損スピネル化合物　京大工　中村　裕之
16：40～17：00　幾何学的フラストレーションによって誘起された(半)金属絶縁体転移　京大理　藤本　聡
17：00～17：15　立方晶ラーベス相(C15)構造の反強磁性 YMn_2 のスピン配列　信州大理　寺尾　洌
17：15～17：35　重い電子系物質 $YbRh_2Si_2$ における量子臨界点近傍の磁気励起(NMR、μSR実験)　京大理　石田　憲二
17：35～17：50　重い電子系反強磁性体 Ce_7Ni_3 の磁場誘起磁気秩序　広大先端物他　梅尾　和則　他

懇親会　18：00～（柏キャンパス食堂）

6月20日（木）

セッションⅢ 座長： 阪大理 川村 光

9：30～9：55 かごめ格子反強磁性体のスピン秩序とスピンダイナミックス
京大人環 前川 覚

9：55～10：15 フラストレート磁性体 $Zn(Cr_xGa_{1-x})_2O_4$ の磁性と構造
福井大工 菊池 彦光

10：15～10：35 偏極中性子を使ったフラストレート系磁性研究の可能性
原研先端基礎研究センター 加倉井和久

10：35～10：55 希土類金属間化合物の幾何学的フラストレーション
物質材料機構 北澤 英明

10：55～11：15 三角格子 Heisenberg 反強磁性体の擬 Ising 性と異常磁気励起
東理大理 満田 節生

11：15～11：35 1次元フェリ鎖3角格子系 Sr_3NiIrO_6の異常磁性 九大理 浅野 貴行

11：35～11：50 4体交換相互作用を持つスピン梯子系におけるスピン・カイラリティー双対性
筑波大物理 桃井 勉
物・材機構 引原 俊哉、胡 暁

11：50～12：05 フラストレーションと三量体性の相乗効果による量子XXZスピン鎖の異方性逆転現象
東工大理工 岡本 清美

昼 食 12：05～13：05

セッションⅣ 座長： 京大工 志賀 正幸

13：05～13：30 パイロクロア遍歴電子系における逐次相転移 東大物性研 廣井 善二

13：30～13：55 パイロクロア超伝導体 $Cd_2Re_2O_7$ の構造相転移と電子状態（NMR）
東大物性研 瀧川 仁

13：55～14：20 イリジウム系パイロクロア酸化物の金属・非金属転移
京大国際融合創造センター・京大理 前野 悦輝

14：20～14：40 量子フラストレート系の金属、非金属転移と磁気転移
東大物性研 渡辺 真仁、今田 正俊

14：40～15：00 $Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$ のmetal‐insulator 転移 名大理 相藤 夏紀、佐藤 正俊

15：00～15：15 $Bi_3Ru_3O_{11}$と $Bi_3Os_3O_{11}$ の物性 名大理 土田 克彦、佐藤 正俊

15：15～15：35 パイロクロア磁性体におけるスピン相関 都立大理 門脇 広明

休 息 15：35～15：50

セッションⅤ 座長： 京大国際融合創造センター・京大理 前野 悦輝

15：50～16：10 スピンアイス $Dy_2Ti_2O_7$ の磁場中比熱：残留エントロピーの異方的開放
京大理 東中 隆二

16：10～16：25 スピンアイス $Dy_2Ti_2O_7$ の低温磁性 九工大工 松平 和之

16：25～16：45 スピンアイス化合物の低温磁化 東大物性研 榊原 俊郎

16：45～17：05 磁場中イジング・パイロクロア磁性体の基底状態エントロピー
東大理 宇田川将文、小形 正男

17：05～17：20	スピンアイスの磁化過程	北大理　山梨　顕友、吉田　俊一 根本　幸児
17：20～17：45	高温超伝導セラミックスのカイラルグラス秩序とスローダイナミックス	阪大理　川村　光
17：45～18：05	μSRによる高温超伝導体セラミックスにおけるカイラル相転移の検出の試み	九大理　網代　芳民
18：05～18：15	YBCO超伝導セラミックスにおけるカイラルグラス相と常磁性マイスナー効果	九工大工　出口　博之 徳島大総合　小山　晋之
18：15～18：40	希薄磁性半導体のスピングラス強磁性ハーフメタル転移を用いた脳型メモリ脳演算装置　－第1原理計算によるマテリアルデバイスデザイン－	阪大産研　吉田　博、佐藤　和則

6月21日（金）

セッションⅥ　　座長：　九大理　網代　芳民

9：30～10：00	3次元ハイゼンベルグ模型におけるカイラリティ機構とスピングラス転移	東大物性研　福島　孝治
10：00～10：15	3次元ハイゼンベルグ模型におけるスピングラス転移	東北大工　中村　統太
10：15～10：30	ハイゼンベルグスピングラスの磁場中相転移	阪大理　今川　大輔、川村　光
10：30～10：55	スピングラス転移のカイラリティ機構の実験的側面：臨界現象とクロスオーバー	阪大理　谷口　年史
10：55～11：25	スピングラスにおけるエイジング現象－若返り温度カオス効果と記憶効果	東大物性研　高山　一
11：25～11：45	スピングラスの特異な連続リエントラント転移－温度カオス効果－と動的メモリー効果	阪大理　吉野　元
11：45～12：05	光照射時におけるスピングラスのエイジング	慶応大理工　佐藤　徹哉

昼　食　12：05～13：05

セッションⅦ　　座長：　東大物性研　瀧川　仁

13：05～13：35	Berry phase, monopole and Hall responses in magnets	東大工　永長　直人
13：35～13：55	弱結合領域におけるカイラリティ起源の異常ホール効果	阪大理　多々良　源
13：55～14：15	$Nd_2Mo_2O_7$の磁場に依存した磁気構造と異常ホール効果	名大理　安井　幸夫、佐藤　正俊
14：15～14：35	$Cu_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$のnon-trivialな磁気構造と異常ホール効果	名大理　飯久保　智、佐藤　正俊

14：35〜14：55	$SrFe_{1-x}Co_xO_3$のリエントラントスピングラス状態と異常ホール効果	名大理　井戸　貴彦、佐藤　正俊

休　息　14：55〜15：10

セッションⅧ　座長：　東大工　永長　直人

15：10〜15：30	パイロクロア格子のスピングラス転移	理研　香取　浩子
15：30〜15：50	量子揺動系におけるカイラル秩序化の可能性をめぐって	福井工大経営　松浦　基浩 徳島大総合科学　小山　晋之
15：50〜16：10	S＝1カゴメ格子反強磁性体における格子歪みと異方性による量子相転移	埼玉大理　飛田　和男
16：10〜16：25	不純物をドープしたハルデン系Y_2BaNiO_5の磁場誘起相転移	産総研　伊藤　利充
16：25〜16：40	スピンラダー系のフラストレーションと磁化プラトー	東北大理　坂井　徹 東工大院理工　岡本　清美
16：40〜16：50	フラストレートした近藤ネックレス模型における磁場誘起相転移	東理大理　山本　貴博、石井　力
16：50〜17：00	ひねり演算子を用いたフラストレートしたスピンS=1/2,1 梯子系での相転移の解析	東理大理　中村　正明、山本　貴博 東大工　藤堂　眞治
17：00〜17：10	層状三角格子反強磁性体のモンテカルロシミュレーション	原研　板倉　充洋
17：10〜17：20	スピンフラストレーション系の強磁場ESR	神戸大自然　稲垣　祐次 神戸大分子フォトセ　太田　仁

世話人：　川村　光、網代　芳民、上田　和夫、佐藤　正俊、志賀　正幸、高木　英典、前野　悦輝

パイロクロア格子上の局在スピン系と遍歴電子系

東京大学物性研究所　上田　和夫

パイロクロア格子は正四面体が頂点を共有して三次元ネットワークを形成している構造である。この構造を含む物質群としては、スピネル化合物（AB_2O_4）のBサイトがこの構造を持つ他、パイロクロア化合物（$A_2B_2O_7$）ではA、B両サイトがともにこの格子を形成し、互いに入れ子になった構造をしている。また、C15ラーベス相の化合物もパイロクロア構造をしている。これらの物質群には、超伝導を示すもの、磁性を示すもの、金属で重い電子系的振舞いを示すものなど、多様な物性がある。

パイロクロア構造上の局在スピン系を考えると、相互作用が反強磁性的な時は強くフラストレーションが存在する場合になっている。この時、構成要素である正四面体を考えると基底状態はスピン一重項であるが、その高い対称生のために縮退がある。したがって、パイロクロア格子の局在スピン系の物理を考える際の基本は、この縮退にともなうエントロピーが系全体としてどのように解放されていくかにある。われわれは、スピン1のハイゼンベルグスピン系において、結晶変形との結合による縮退の解消を考察しspin-driven Jahn-Teller効果と名付けたが、これは一つの典型例になっている[1]。また、次近接、次次近接相互作用によって縮退が解けていく過程についても考察した。[2]。

スピネル化合物の一つであるLiV_2O_4では、大きなT^2の係数を持つ電気抵抗、低温に向かって最大値を示した後一定値をとる帯磁率、温度に比例する電子比熱係数などで特徴づけられる重い電子系的振舞いが見られている。特に電子比熱係数は420mJ/mole K^2と、遷移金属化合物としては破格に大きく、f電子系で見られる重い電子系に匹敵している。一般に幾何学的フラストレーションが電子系に及ぼす影響については十分な研究がなされているとは言い難い。スピン自由度の揺らぎ、軌道自由度の揺らぎ、さらにスピン軌道が結合した自由度の揺らぎを調べることによって、その解明に向けて研究を進めている[3]。

この研究は、山下靖文氏（現在Cincinnati大学）との共同研究である。

References

[1] Y. Yamashita and K. Ueda: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4960-4963.
[2] Y. Yamashita, K. Ueda, and M. Sigrist: J. Phys.:Condens. Metter **13** (2001) L691-L697.
[3] Y. Yamashita and K. Ueda: to be published.

スピン1/2スピネル物質 $MgTi_2O_4$ における新奇な相転移

東大物性研　　上田　　寛、磯部　正彦

立方晶スピネル物質（AB_2O_4）では、Bサイト原子は4面体の頂点共有による3次元ネットワークいわゆるパイロクロア格子を形成している。このネットワークの特徴は、反強磁性磁気秩序や電荷整列において強いフラストレーションを生み出すことで、3次元フラストレート系として注目を浴びている。$3d$ 遷移金属スピネル酸化物では、B 原子あたり半整数の電子数（混合原子価）を持つ$LiTi_2O_4$や LiV_2O_4 は金属で、整数の電子数を持つ絶縁体物質 ZnV_2O_4, $ZnCr_2O_4$では、大きなワイス温度を持つにもかかわらず、正方晶への構造相転移によりフラストレーションが解け、反強磁性長距離秩序を示すようになる(表1)。これらの中で最も量子効果や量子揺らぎが期待されるスピン - 1/2 (d^1)の物質は、関心の大きさにもかかわらずこれまで欠落していた。最近、我々は、スピン - 1/2 (d^1) 物質 $MgTi_2O_4$ の開発に成功し、この物質が260Kで金属からスピン一重項絶縁体に相転移することを見出した（図１）。この転移は、立方晶から正方晶への構造転移を伴っている。転移の性格はパイエルス転移的であるが、何故１次元系特有のパイエルス転移が3次元系のスピネル物質で観測されるのか。その起源として、色々な自由度が縮退した3次元フラストレート系での電子相関効果や電子―格子相互作用が考えられる。絶縁体化の起源としては、構造相転移によりバンド縮退が解け、その結果ハーフフィルド・バンドが形成され、そこでの電子相関効果によりバンドが分裂したためとも考えられる。スピン一重項の基底状態が理論から予測される基底状態の実現であるかどうかは、観測された相転移が構造変化を伴っているので断定できない。パイエルス的転移の別な起源として、スピネル構造に内在する１次元構造要素に求めることもできる。スピネル構造では、BO_6 八面体の稜共有による１次元鎖が点連結で立体交差している。軌道秩序などが引き金となって、１次元鎖内で2量体化が起こった可能性も考えられる。

表 1 : $3d$遷移金属スピネル酸化物 AB_2O_4

AB_2O_4	d^n	Properties
$LiTi_2O_4$	0.5	Superconductor, T_C=13K
$MgTi_2O_4$	1	??
LiV_2O_4	1.5	Heavy fermion metal
ZnV_2O_4	2	Insulator, T_t=50K > T_N=40K
AlV_2O_4	2.5	Insulator, T_{CO}=700 K
$MgCr_2O_4$	3	Insulator, T_t=T_N= 13.5K
$LiMn_2O_4$	3.5	Insulator, T_{CO}=290K
$ZnMn_2O_4$	4	Insulator, T_N=21.5K
$ZnFe_2O_4$	5	Insulator, T_N=10.5K

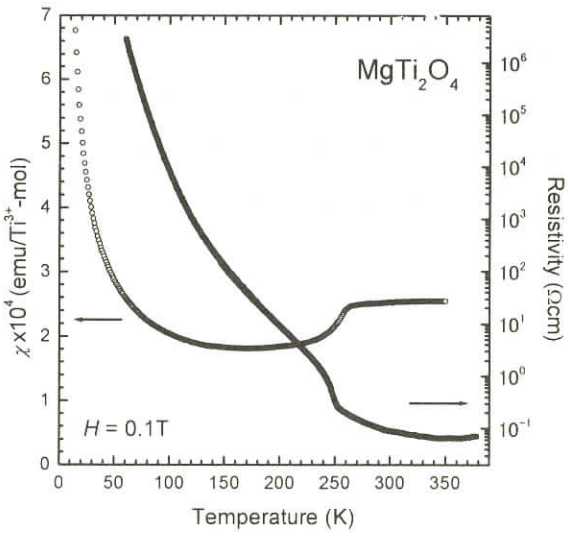


図１．$MgTi_2O_4$の磁化率と電気抵抗

量子スピン系におけるフラストレーションにより誘起された１次相転移

大阪大学　川上　則雄、古賀　昌久、川口　晃
新潟大学　奥西　巧一

近年、幾何学的なフラストレーションをもつ量子スピン系や強相関電子系に注目が集まっている。その典型例として、四面体が頂点を共有して３次元的に広がったパイロクロア格子系や、その２次元版であるカゴメ格子系などがある。また、数年前に発見された直交ダイマー量子スピン系においても競合する反強磁性相互作用がフラストレーションを生み出している。このようなフラストレートした量子スピン系においては、スピンギャップを持つ非磁性相が実現されやすくなっている。さらに競合する相互作用の大きさを変えることによって量子相転移が生じる。とくに強いフラストレーションの効果を反映して１次相転移が起こる可能性がある。同様の１次相転移は、磁場依存性やホールドープに関しても生じると考えられる。ここでは、このような強いフラストレーションをもつ量子スピン系の１次量子相転移を議論する。また、ホールドープによって生じる１次転移、およびその結果生じる金属相の性質についても調べる。

[1] パイロクロア格子系

まず３次元フラストレート系の典型例としてパイロクロア量子スピン系における1次相転移をクラスター展開法で計算した結果を報告する。パイロクロア格子上でスピン1/2を持つハイゼンベルク反強磁性模型を考える。最近接の反強磁性相互作用は３角形がユニットとなっているので強いフラストレーションを生じる。この競合の結果として、異方的な相互作用の比を変化させたとき、ダイマー型スピンシングレット相とプラケット型シングレット相の間に１次量子相転移が起こることを示す。等方的な反強磁性モデルは、ちょうどこの相転移点付近に位置しており、上記の２つの状態が競合している。

[2] 四面体構造を持つはしご格子系

パイロクロア格子を特徴づける性質として、ダイマー相とプラケット相の競合以外に「分散を持たないフラットバンドモード」の存在がある。ハーフフィリング付近のパイロクロア格子系では、このモードが系の性質に大きな影響を与える。この系にホールをドープする問題は理論的にかなり難しいものとなっている。そこで、上記の２つの特徴を持つより簡単なフラストレート系を考える。具体的には、対角相互作用を持つはしごスピン系（結合したテトラヘドロン鎖）を扱う。このはしご格子上におけるt-J模型およびハバード模型を考え、DMRGの方法を用いて種々の物理量を計算する。ます、ハーフフィリング付近でホールドープによって誘起される１次相転移について調べる。ホールをドープした金属相におけるスピン相関をみることで１次相転移の起源を議論する。さらに金属相におけるスピンギャップや２ホール束縛エネルギーなどを計算し、フラストレーションが金属相にある電子状態にどのような影響を与えるかを議論する。

任意スピンを持つ直交ダイマー系における量子相転移

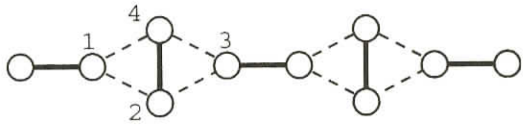
大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻　古賀　昌久、川上　則雄

低次元量子系においてフラストレーションに関する研究が盛んになされている。直交ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ [1)]においては、幾何学的な構造に起因するフラストレーションにより、分散のない励起や磁化プラトーなどの興味深い現象が見出されている。最近、$T_N=2.4K$ において反強磁性相転移を起こす直交ダイマー系 $Nd_2BaZnO_5(J=9/2)$ [2)] が合成され、フラストレート系における量子スピン $(S \geq 1/2)$ の効果が注目されている。

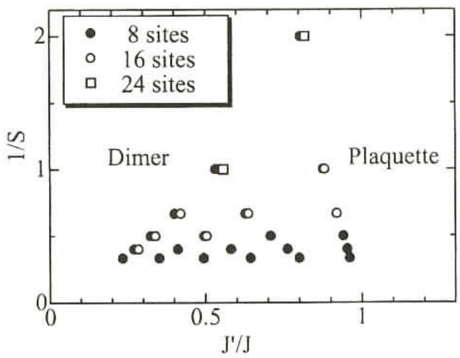
そこで本研究では、下図のような直交ダイマー構造を持つ反強磁性ハイゼンベルグ模型 $(S \geq 1/2)$ を用いて、フラストレーションの効果について考察した。

$$H = J \sum_j (\mathrm{S}_{2,j} \cdot \mathrm{S}_{4,j} + \mathrm{S}_{3,j} \cdot \mathrm{S}_{1,j+1}) + J' \sum_j (\mathrm{S}_{2,j} + \mathrm{S}_{4,j}) \cdot (\mathrm{S}_{1,j} + \mathrm{S}_{3,j}) , \qquad (1)$$

図中における実線、破線サイト間の交換相互作用の違いを表し、それぞれ J, J' で与えられる。ここでは有限系における厳密対角化法を用いて基底状態を定量的に調べ、一次相転移が（$2S$）回起こることを明らかにした（相図）[5)]。特に、$S=1$ の場合については、フラストレートした交換相互作用により誘起される非磁性相の存在を示した。また、鎖間相互作用を導入することにより、直交ダイマー系の性質がどのように変わるかについても厳密対角化を用いて調べた。その結果、フラストレーションにより誘起される非磁性相が二次元直交ダイマー模型まで生き残り、一次元系において実現している一次相転移が二次元直交ダイマー模型まで連続的に変化することを示した。



直交ダイマー模型 $(S \geq 1/2)$



相　図

参考文献

[1] H. Kageyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82** 3168 (1999).

[2] H. Kageyama *et al.*, preprint.

[3] N. B. Ivanov and J. Richter, Phys. Lett. **232A**, 308 (1997).

[4] A. Koga, K. Okunishi and N. Kawakami, Phys. Rev. B **62**, 5558 (2000).

[5] A. Koga and N. Kawakami, Phys. Rev. B **65**, 214415 (2002).

直交ダイマー銅酸化物の帯磁率の圧力依存性
Pressure Dependence of the Magnetic Susceptibility in $SrCu_2(BO_3)_2$

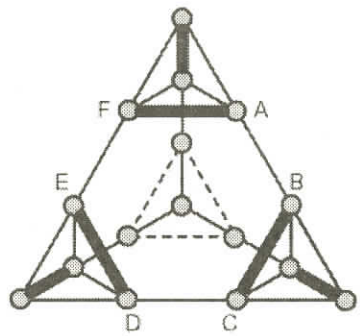
東大物性研　　陰山　　洋

直交ダイマー系 $SrCu_2(BO_3)_2$ は Shastry - Sutherland 模型と等価であり34 Kのギャップをもつスピンギャップ系である。実験、理論の比較より、本物質は量子臨界点近傍に位置していることが指摘されている。よって相互作用（ダイマー内相互作用J、ダイマー間相互作用J'、面間相互作用J"）を系統的に変化させることができれば、理論によって予言されているプラケットシングレット相、あるいは反強磁性相を観測することができると期待できる。しかし、これまでのところそのような相転移、それどころかギャップの大きさを変化させることに成功していない。最近、物性研後藤研究室では Cu - Ti 合金を用いたクランプシリンダー型圧力セルを開発した。これは殆ど非磁性でかつ温度、圧力変化は無視できるので、従来型の Cu - Be 合金に比べ磁化の小さい試料の測定に適している。今回、その Cu - Ti の圧力セルを用いて帯磁率の温度変化を11kbarまでの圧力下で行った。残念ながら、圧力によらず帯磁率は低温でゼロに向かって減少することから、基底状態は相変わらずダイマーシングレット相であった。しかしながら、30Kでは圧力変化はみられないが、それ以下の温度で圧力依存性が顕著に現れた。すなわち、圧力とともに帯磁率が全体的に低温にシフトする傾向がみられた。常圧下では17Kであった帯磁率極大の温度は圧力とともにほぼ直線的に減少し11kbar では12Kになった。単純に外挿するとこの温度は 3.5kbar 程度でゼロになるから、それ以下の圧力で何らかの相転移があることを期待させる。現在、より高い圧力下での実験（Raman, NMR）を計画中なので、相転移が観測されるのは時間の問題であろう。

フラストレートした磁性体における量子効果

京大基研　　常次　宏一

幾何学的フラストレーションをもつ3次元系の典型例であるパイロクロア格子上のS=1/2ハイゼンベルグ模型に関しては、磁気励起にエネルギーギャップのあるスピン液体が基底状態であることが期待されている。局所的なスピンシングレット状態を基底に用いる記述で量子揺らぎを取り込み、低エネルギーの有効理論を構築した結果、期待される基底状態はtriple-q構造をもつスピンシングレットのdimer/tetramer (plaquette)長距離秩序状態であることが分かった。図はこの構造の模式図で、(111)平面への射影を示した。影をつけた部分が、パイロクロア格子を構成する正4面体であり、逆向きの正4面体は描いていない。太線部分がスピンシングレット対（dimer）を表わしている。中央の点線で示した正4面体の部分では、これら3通りのdimer対配置のどれか、あるいは共役な3通りのtetramer(plaquetteシングレット)のどれかがやはり長距離秩序を示す。triple-q構造が安定化される原因は、この空間構造が特にdimerパターンの量子揺らぎを利用して、さらにエネルギーを下げることが可能であるからである。具体的には、triple-q構造ではパイロクロア格子中の6員環パス（図のA-F）の部分でdimerが1つおきに並ぶ形を取っており、ベンゼン環の2重結合配置のケクレ構造と類似した状況にある。この構造は、dimer位置が6員環パス中で1つずれた構造（A-B, C-D, E-Fがdimerを作る状態）と量子効果によって混成をおこすため、エネルギーが下がる。ただし、他の部分のdimer配置を考慮すると、dimer配置がずれた状態は元のdimer配置よりエネルギーが高くなっているので、混成の仕方は部分的で（つまり完全共鳴ではない）、この長距離秩序状態が壊れることはないと考えられる。



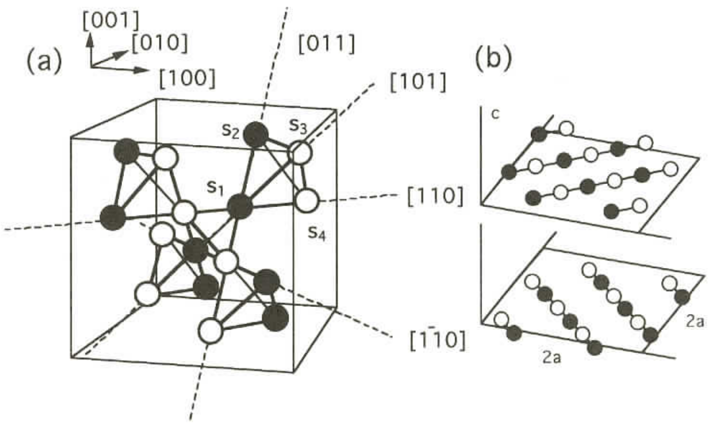
逆に、古典極限から出発して量子揺らぎをスピン波近似で取り入れると、量子揺らぎはcollinearなスピン配置を安定化することがわかる。ただし、幾何学的フラストレーションを反映して、調和近似の範囲内ではスピン波の半分の自由度は零モードとなる。調和近似を超えてスピン波間の相互作用を考慮することによって、真の低エネルギーダイナミックスが記述できると期待されるが、この理論は未だ建設途上である。

[1] H. Tsunetsugu, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 640.
[2] H. Tsunetsugu, Phys. Rev. B **65** (2002) 024415.

遍歴電子フラストレート系YMn2の磁気構造　－スピン・ヤーンテラー効果－

京都大学名誉教授　材料工学専攻　　志賀　正幸

YMn_2 はC15ラーベス相構造で磁性原子であるMnは、いわれるパイロクロア型格子を形成する。最低エネルギーをとる条件は、よく知られているように四面体4隅のスピンの和 $S_1+S_2+S_3+S_4=0$ で与えられる。Villain は結晶中でこの条件を満たすスピン配列の取り方として、反強磁性結合した最近接スピンをつないで閉じたリングを作り、このリングの集合で全てのスピンを覆えばいいことを指摘した[1)]。リングの作り方は無数にあり、リング間の相互作用は分子場が打ち消し合い0である。つまり、この系は、互いに独立な1次元反強磁性鎖の集合と見なせるわけである。従ってこのままでは特定の反強磁性構造は取り得ない。事実、圧力下では、YMn_2 の基底状態は常磁性で、四面体シングレットのスピン液体であることが中性子散乱の解析から示されている[2)]。この物質は磁気体積効果が大きく、すなわち磁気相互作用と原子間距離の相関が強く、格子歪みを通じての反強磁性秩序の形成が期待される。我々は以前、この物質が100K付近にネール点をもつヘリカル変調のある反強磁性体であることを見いだしたが[3)]、反強磁性になると同時に、c軸が縮み正方晶になることも見いだした。反強磁性のスピン構造を下図に示すが、これはc面内にある[110], [1-10]軸上に並ぶ直線一次元反強磁性鎖(半径無限大のリング)の集合と見なせる。この構造は原子間距離が伸びると交換相互作用が増加する場合に必然的に生じる磁気構造である。すなわち、スピンヤーンテラー効果により生じた磁気構造といえる。ただし、これだけでは、鎖間の結合がないので3次元の磁気秩序は生じない。鎖間の結合のためにはさらに別のメカニズムを必要とする。最近、長波長の中性子回折とNMRスペクトルの解析を組み合わせ、ヘリカル回転面の決定などスピン構造の詳細を明らかにした[4)]。しかし、現時点では長周期ヘリカル反強磁性が発生するメカニズムはわかっていない。



YMn_2 の磁気構造 (a)とこれを<110>一次元反強磁性鎖に分解した図(b)

1) J. Villain : Z. Phys. **B 33** (1979) 31.
2) R. Ballou *et al*. : Phys. Rev. Letters **76** (1996) 2779.
3) Y.Nakamura *et al*. : Physica **B 120** (1983) 212.
4) H. Nakamura *et al*. : J. Phys. Condens. Matter **13** (2001) 475.

パイロクロア格子を持つ酸化物のバンド構造

阪大産研　　播磨　尚朝

パイロクロア構造（$A_2B_2O_7$）のAサイトとBサイト及びスピネル構造（AB_2O_4）のBサイトは、正四面体の頂点を共有するいわゆるパイロクロア格子を形成する。これらの化合物の中で金属的な性質を示す興味ある物質として、最近発見された超伝導を示す $Cd_2Re_2O_7$ や重い電子的性質を示す LiV_2O_4 がある。これらの物質を中心にいくつかの物質で電子構造計算を行なった。計算は局所密度近似と FLAPW 法を用いている。

これらの物質のバンド構造は、酸素の p バンドの上に B サイトの d バンドが位置し、これが伝導帯となる。共に B サイトは正八面体に近い酸素に囲まれているために、結晶場で d バンドが e_g バンドと t_{2g} バンドに分かれ、t_{2g}バンドが伝導体となる。格子定数の違いから、$Cd_2Re_2O_7$のRe - 5d(t_{2g})バンドとLiV_2O_4のV - 3d(t_{2g}) バンドのバンド幅はほぼ同じ 2〜3eV 程度である。Re - 5d バンドに対するスピン軌道相互作用の影響は大きい。どちらの構造も B サイトの d 電子と酸素の p 電子との混成は無視できず、フェルミ準位近傍の電子構造は酸素の位置を決める内部パラメーターに依存して変化する。

$Cd_2Re_2O_7$ は半金属の電子構造になり、定性的に実験と一致する。しかし、$Cd_2Re_2O_7$ は高温の立方晶から 2 度の構造相転移を経て超伝導を示すことが明らかになっており、低温での低対称構造での電子構造計算が超伝導機構を考える上で欠かせない。残念ながら、低温相の構造は最終的に決定していないが、構造相転移に伴い状態密度が減少しキャリア数が増えること、さらに高温相のバンド構造においてK点にホール面があることから、高温側の転移はバンドヤーンテラー効果によりこのホール面の一部が消失する転移であることが予想される。

LiV_2O_4 のバンド構造の特徴は、周囲の酸素正八面体が歪むことにより、t_{2g} バンドが e_g と a_{1g} のバンドにわかれるが、高エネルギー側の a_{1g} バンド幅が e_g バンドの半分の1eV程度であるということである。関連物質の AlV_2O_4 は Al の s バンドの影響で a_{1g} バンド幅は e_g バンドと同程度まで拡がっている。

フラストレートした金属四面体クラスタ

京都大学工学研究科　　中村　裕之

量子臨界現象に対するフラストレーションの効果が多くの研究者の注目を集めており、特にパイロクロア格子が精力的に研究されている。一方、我々は、同種の構造を持つ遍歴電子磁性体（YMn_2等）で幾何学的フラストレーションの効果を長く議論してきた。しかし、本来局在スピン系に対する「フラストレーション」という概念が一部の遍歴電子系で有効に機能する理由は必ずしも明白ではない。そこで、遍歴電子系におけるフラストレーションの効果をより原理的に理解するための１つの試みとして、四面体クラスタを取り上げる。すなわち、四面体「金属」クラスタを遍歴電子フラストレート系のミニチュアと位置づける。

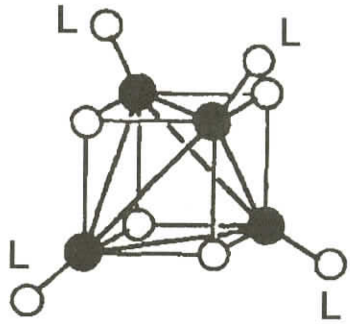


図１:cubane 型クラスタ$(T_4X_4)^{n-}$の例
Lは配位子

ここで「金属」とはクラスタを形成する遷移金属のd電子間に直接の結合（分子軌道的な結合）があるという意味で用いる。この種のマイクロクラスタでは電子状態の計算が比較的簡単なのでスピン・電荷の空間的分布を評価することが簡単で、電子の遍歴性と局在概念のフラストレーションを結びつけるのに、役立つ可能性がある。また、幾何学的フラストレーションは孤立四面体で既に存在するので、パイロクロア格子で観測される多くの異常が、格子の周期性を反映するものなのか、それとも局所的な性質なのかを区別する上で役立つと考えられる。

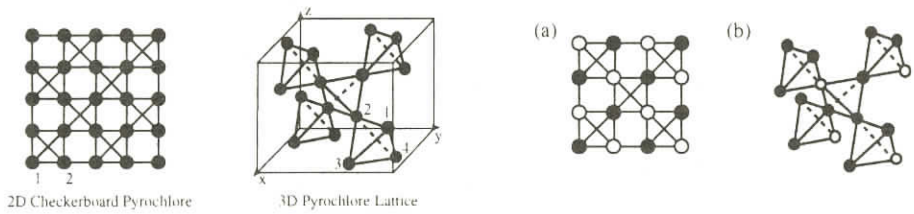
ここではパイロクロア格子の基本単位になっているcubane 型のクラスタを取り上げる。cubane型クラスタは$(T_4X_4)^{n+}$型（T: 遷移金属、X: 酸素・カルコゲン等）の構造をもちTは四面体構造を持つ。cubane 型クラスタは有機錯体やタンパク質（フェレドキシン）に多く見出されるが、無機結晶にも存在する。その代表例が$GaMo_4S_8$型のカルコゲナイドである。$GaMo_4S_8$型の構造は、以前は、スピネル構造AT_2X_4のAサイトに空孔が規則配列した結果T原子間距離が２種類に分裂した欠損スピネル構造$A_{0.5}T_2X_4$と位置づけられていたが、電子論的には$(AX_4)^{n-}$四面体と$(T_4X_4)^{n+}$cubane型クラスタがNaCl型にイオン結合した系と考える方が適当である。言い換えれば、４つのT原子が共有するd電子の個数、すなわち、クラスタが磁性を持ちうるかどうかが比較的はっきりしている。

$GaMo_4S_8$型の化合物中では$GaMo_4S_8$がMo系で強磁性を示す物質として既に多くの研究がなされているが、それ以外の物質では、磁性に関する洗練された研究は少ない。我々は手始めにV系の化合物GaV_4S_8、GeV_4S_8等を取り上げ、主にNMRの研究を行った。これらは低エネルギー側から１重、２重、３重に縮退したd電子分子軌道をもち、クラスタあたりGa系は７つ、Ge系は８つのd電子を持つ。その結果、Ga系は１つ、Ge系は２つの不対d電子を持ち、実際、巨視的な磁化率にはそれらに対応したCurie-Weiss則が観測される。基底状態はGa系は強磁性、Ge系は反強磁性であるが、微視的にはどちらも遍歴電子系の弱い強磁性体の性質を示し、いくつかの興味深い話題を提供している。ただし、ここでの遍歴性はクラスタ内のみでのd電子の移動に対応していると考えられる。また、これらの物質は低温で構造転移を示すが、対称性の低下に伴ってクラスタ内のd電子状態が大きく変化すること（ギャップの形成）がわかった。以上はクラスタ内の結合が強磁性的な場合であり、狭い意味での幾何学的フラストレーションとは直接は結びつかないが、クラスタ内の結合が反強磁性的な物質が存在すれば、クラスタの外に磁化が現れず、（YMn_2系と類似の）４体スピン一重項（テトラマー）的な状態が出現すると期待される。今後、その候補物質の研究を行う予定である。

幾何学的フラストレーションによって誘起された（半）金属絶縁体転移

京大理　　藤本　　聡

幾何学的フラストレーションのある量子スピン系については、これまでスピン液体や、その他のエキゾチックな相の実現の可能性について多くの研究がなされてきている。これに対して遍歴電子系では、電荷の自由度が存在するために磁気的フラストレーションがある程度和らげられるが、電子相関が十分強ければ、幾何学的フラストレーションは、低エネルギーの性質に本質的な影響をもたらすと期待される。たとえばパイロクロア酸化物の遍歴電子系である $Tl_2Ru_2O_7$では、T～120Kで金属絶縁体転移を示す。この系は頂点共有四面体という幾何学的フラストレートした構造を有するので、絶縁体相の磁気状態は極めて非自明であり、十分解明されていない。また、金属絶縁体転移の機構もまだ理解されておらず、幾何学的フラストレーションが何らかの重要な役割を果たしているのではないかと期待される。このような観点から、ここでは3次元パイロクロア型ハバードモデル（頂点共有四面体モデル；下図）、および、それの2次元版である2次元チェッカーボード格子上のハバードモデル（下図）における電子相関効果を調べた。これらのモデルは、格子がいわゆるlineグラフに属するために相互作用が無いときのバンド構造が特異で、バンド端にフラットバンドが存在し、その下に分散を持ったバンドがΓ点で接している。ハーフフィリングでは、分散を持ったバンドが完全に電子で満たされ、上にあるフラットバンドは空っぽの状態である。すなわち、系は励起ギャップを持たないがフェルミ速度は消えているので、半金属状態である。このハーフフィリングでの半金属状態に対して、オンサイトのクーロン相互作用 $U>0$ の効果を摂動計算で取り入れると自己エネルギーに発散が現われることが分かる。[1]この発散を無限次数まで系統的に扱うために汎関数繰り込み群法を適用する。4点バーテックスの繰り込みを1 loop近似で調べると、フラットバンドと分散的なバンドの間の相互作用が強結合に繰り込まれることが示される。さらに1粒子の自己エネルギーの繰り込み群方程式の解析から、この強結合固定点では、フラットバンドと分散的バンドの間で並行スピンを持つ電子と正孔の対凝縮が起こることが分かった。この転移は2次元では任意の$U>0$で、3次元では、十分大きいがバンド幅よりは小さいUで起こる。さらに平均場とギンツブルグランダウ流の解析から、この相転移温度は、2次元で$T=0$、3次元では有限温度であることが示された。電子-正孔対凝縮相では、電荷とスピンの両方の励起にギャップがあり、絶縁体になっている。すなわち、3次元では半金属絶縁体転移が有限温度で起こる。この絶縁体相では、スピンは単位包内でシングレット状態にあり、長距離の磁気秩序は存在しないが、他方、電荷の自由度については、平均場解を用いた解析から下右図に示したような電荷秩序を伴うことが示された。この結果は、上述の $Tl_2Ru_2O_7$に関係があると考えられる。この系では、RuサイトとTlサイトがそれぞれ頂点共有四面体を組んでいる。バンド計算によると、フェルミ面に寄与しているのはRuの t_{2g} 軌道とほぼハーフフィリングに近いTlのs 軌道であり、後者は上記の3次元モデルでよく近似できる。以上の結果によれば、この系の金属絶縁体転移はTlのs 軌道の特異性が、主な要因となって引き起こされている可能性が高いと考えられる。



図．左：2次元チェッカーボード・パイロクロア格子、および3次元パイロクロア格子。
右：(a) 2次元の場合の電荷秩序パターン。(b) 3次元の場合の電荷秩序パターン。

参考文献

[1] S. Fujimoto, Phys. Rev. B**64**, (2001) 085102.

立方晶ラーベス相（C15）構造の反強磁性 YMn_2 のスピン配列

信州大・理　　寺尾　　洌

標記物質中でMn原子は大きな磁気モーメントを持ち，複雑な反強磁性配列を示す。[1)]これを以下では、NSK配列と呼ぶ。このMn原子は強くフラストレートしたパイロクロア型スピン系を構成しており、空間格子は面心立方fcc 構造である。この系のバンド計算を行ったが実験で得られた配列より、層状配列の方が少し低いエネルギーをもつ。バンド計算に何が欠けているのか探る目的で、この系のスピン配列を、以前に、古典スピンHeisenberg 模型に基づいてスクリュー構造のスピン配列の研究に用いられた方法を用いて調べた。[2、3)] 最近接反強磁性相互作用だけを考慮した系について、一つの変調波数ベクトル qで記述できる配列では、q が Brillouin 帯域のΔ軸、Σ軸上にある変調についてエネルギーは縮退している。格子の一様な正方変形、または、第二近接相互作用により波数ベクトルについての縮退がΔ軸の両端Γ点、X点だけに減少するが、単位胞内の配向角が不定となる縮退が残った。また、この模型では第三隣接まで考慮しても長周期変調が生じないことを示した。なお、NSK 配列は共線配向で q がX点の場合である。今回は、最近接相互作用模型に交換歪みの影響を考慮することにより、縮退が大幅に除かれNSK 配列と反平行のスピンの層状配列（q=0、すなわち、Γ点）の二つだけになることを示す。Mn原子間距離の変化を $|r_{ij}|/r_0=1+\rho_{ij}$ とすると交換相互作用の係数は $J_{ij}/J_0=1+\gamma\rho_{ij}$ になる。ただし、$\gamma=\mathrm{d}\ \ln|J|/\mathrm{d}\ \ln r$ である。J の変化による交換エネルギーの変化と、原子対間の力定数 k を仮定した弾性エネルギーの変化との和を極小化すると原子間距離の変化率 $\rho_{ij}=(J_0\gamma/\mathrm{k})S_i\cdot S_j$ とエネルギーの変化 $\delta E=-J_0{}^2\gamma^2/4\mathrm{k}\,\Sigma(S_i\cdot S_j)^2$ が得られる。これを摂動として、Δ軸上の変調ベクトルを持つ縮退した状態について一次摂動によるエネルギー変化を計算すると $\delta E=-NS^4J_0{}^2\gamma^2/2\mathrm{k})(1+2\cos 2\zeta\cos 2\theta)$ となる。ζ は q の z 成分で、θ は単位胞内スピン間の角である。これは、(1) $\zeta=\pi/2$ かつ $\theta=\pi/2$、または(2) $\zeta=0$ かつ $\theta=0$ の場合に最小になる。前者では θ に ζ が加わって π になり共線配向で、変調ベクトルはX点であり、NSK配列を与える。後者は反平行の層状配列である。両者の縮退が、猶、残っている。γ が負なら逆向きスピン対の距離の方が同じ向きの場合より長くなる。この場合は、ネール点で c 軸方向に縮んだ顕著な正方歪みが生じるという報告[4)] と合致する。γ が正なら、逆向きスピン対の距離の方が同じ向きの場合より短く、正方歪みの実験結果と両立させるには、Mn原子の正四面体を捻って、反平行のスピンが交互に並ぶ（110）方向のMn列を少しジグザグにしなければならない。格子の歪み、並びに、長周期変調は、今後の検討課題として問題が残った。

参照文献

1) Y. Nakamura, M. Shiga and S. Kawano: Physica **120B** (1983) 212.

2) T. Nagamiya: *Solid State Phys*. **20** (1967) 305.

3) K. Terao: J. Phys. Soc. Jpn **65** (1996) 1413. *ibid* **66** (1967) 1796.

4) I. Yu. Gaydukova and A. Markosyan: Phys. Met. Metall. **54** (1982) 168.

重い電子系物質 $YbRh_2Si_2$ における量子臨界点近傍の磁気励起(Si - NMR、μSR実験)

京都大学大学院理学研究科　　石田　憲二

重い電子系物質$YbRh_2Si_2$は規則系としては珍しく、電気抵抗、帯磁率、比熱の測定から10K以下2桁の温度域に渡り非フェルミ液体的振る舞いが観測され注目を集めている物質である[1]。最近の研究では70mKで磁気転移をすることが電気抵抗、帯磁率の実験から報告され量子臨界点近傍に位置する物質であることが明らかになった[2]。低温の磁気秩序は僅かな磁場印加(500Oe程度)で抑えられた後、更なる磁場印加に対しフェルミ液体状態に移り変わる[2]。我々はこの物質における量子相転移近傍の磁気励起をμSRとSi - NMRの実験から調べた。

低温での磁気転移は我々の行ったμSRの実験からも確認することが出来た。ミューオンサイトの内部磁場の大きさから、誘起されたモーメントの大きさは$10^{-2}\mu_B$以下の微弱なものであることがわかった。図1にナイトシフト(スピン帯磁率)の温度依存性を示す。高磁場では低温のフェルミ液体状態への移り変わりに対応して、ナイトシフトはキュリーワイス的振る舞いから低温で一定値を取るようになる。磁場の低下に伴い、フェルミ液体状態への移り変わりの温度も低下し、一定となる帯磁率の値も大きくなっていく。

これに対しゆらぎの波数積分に関係した $1/T_1T$ の温度依存性を図2に示す。高磁場下では $1/T_1T$ の振る舞いはスピン帯磁率に比例し、$1/T_1T$ とナイトシフトの関係から、q=0 のゆらぎが支配的であることがわかった。これに対し測定最低磁場(~1.5 kOe)では、大きな強磁性ゆらぎと、低温で発達が顕著になる反強磁性ゆらぎが共存していることが明らかになった。ゼロ磁場下で反強磁性秩序が起こることを考慮すると、1.5kOeで見られた反強磁性ゆらぎが低磁場ではさらに顕著になり、磁気転移を引き起こすと考えられる。この物質の量子臨界点近傍では強磁性と反強磁性ゆらぎが競合しており、ゆらぎの競合がこの物質に見られる顕著なNFL的振る舞いに関係しているものと考えられる[3]。

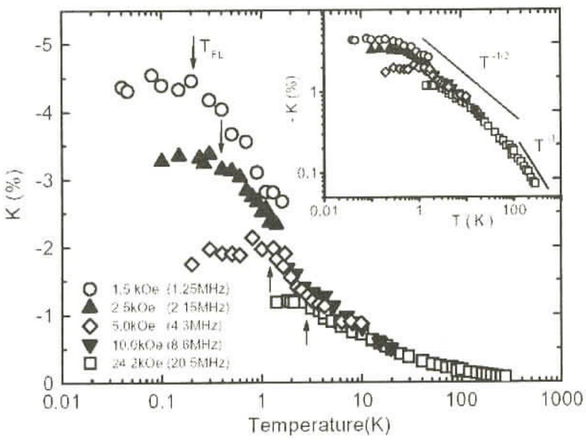


図1：ナイトシフトの温度依存性

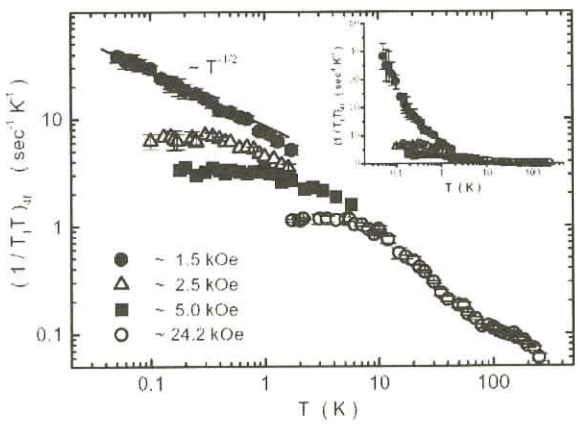


図2：$1/T_1T$の温度依存性

[1] O.Trovarelli *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 626 (00).

[2] P. Gegenwart *et al.* to be published PRL.

[3] K. Ishida *et al.* to be published in PRL.

重い電子系反強磁性体Ce_7Ni_3の磁場誘起磁気秩序

広大院先端物質、東大物性研A、物・材研究機構B
梅尾　和則、越前　勇次、高畠　敏郎、榊原　俊郎A、寺嶋　太一B、寺倉千恵子B

結晶学的に異なる3つのCeサイトをもつ重い電子系化合物Ce_7Ni_3は二段の反強磁性転移をT_{N1}=1.8KとT_{N2}=0.7 Kとで示す。1.4 Kでの磁気構造は3つのサイト(1, 2, 3)のCeがそれぞれ 0.46, 0.70, 0.10 μ_B の磁気モーメントをもつ非整合なスピン密度波(SDW)構造である[1]。図1に示すように、磁化容易軸方向である六方晶のc軸方向に磁場を加えると、約0.3 TでT_{N1}とT_{N2}は消失する。さらに磁場を増すと、0.6T以上で新たな磁場誘起磁気秩序相（FIM相）が出現することを電気抵抗、比熱、磁化の測定から見出した。このFIM相は低磁場のSDW相と隣接していないという点で通常の反強磁性体のスピンフロップ相とは異なる。

図2(a)にc軸方向の磁化の磁場依存性を示す。0.3T付近の磁化の跳びはメタ磁性転移に起因する。0.7T付近の微少な変化を表すために、0.4Kでの磁化を差し引いた値を図2(b)に示す。0.05Kでの磁化はFIM相境界の 0.7T 付近で約 0.004 μ_B 増加する。この増加は Ce1とCe2の大きなスピンの磁気構造の変化に起因するとは考えにくい。Ce1,Ce2サイトのスピンの容易軸はc軸方向であるが、Ce3サイトのそれはc軸に垂直方向である[1]。FIM相境界では、比熱の変化が小さく、磁気異方性が変化しているので[2]、主にCe3サイトのスピンがその秩序に関与していると予想できる。2つの相の中間で常磁性状態であるのは、3つの異なるCeサイト間の相互作用の競合や幾何学的なフラストレーションと近藤効果による強いスピン揺らぎのため、磁場中でCe3サイトのスピンの秩序が阻害されていると考えられる。

[1] H. Kadowaki et al. J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2269.
[2] 梅尾 和則 他、日本物理学会第56回年次大会 (2001) 27aZA - 3.

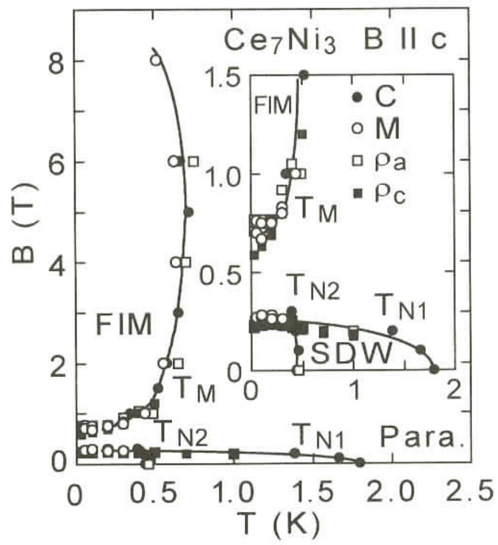


図1　磁気相図

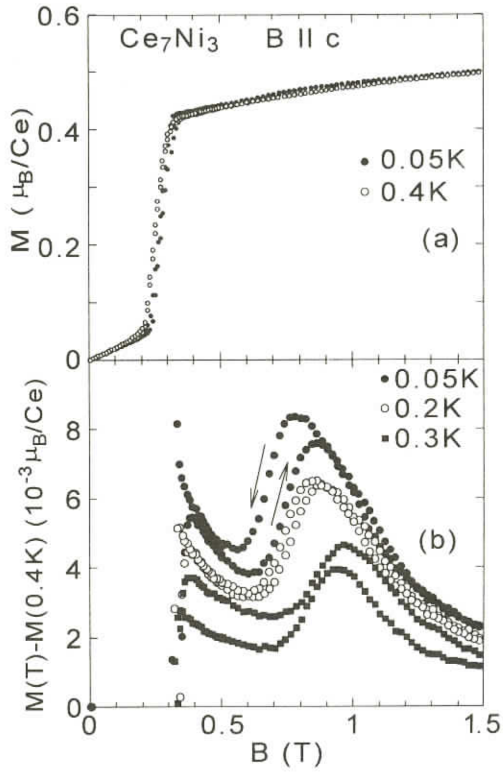


図2　磁化の磁場・温度変化

かごめ格子反強磁性体のスピン秩序とスピンダイナミックス

京都大学大学院人間・環境学研究科　　前川　　覚

幾何学的フラストレーション系であるハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体においては、基底状態において連続無限の縮退が存在し、絶対零度においても長距離秩序化しない。しかし、次近接相互作用や異方性、あるいは熱揺らぎや量子揺らぎにより縮退が解け、磁気秩序化が起こるともいわれている。また、RVBやスピンシングレット等の新奇な秩序状態の出現も予想されている。我々はモデル物質としてジャロサイト$AM_3(OH)_6(SO_4)_2$［M＝Fe, Cr、A＝ K, Rb, Na, NH_4］を取り上げ、かごめ格子反強磁性体における磁気秩序化過程、秩序構造、スピン揺動について、磁化、核磁気共鳴、中性子回折により研究を行っている。

Fe 系ジャロサイトは約65Kで磁気相転移をする。常磁性相における磁化率はハイゼンベルグ型かごめ格子反強磁性体の高温展開[1]の計算値と良く一致し、交換相互作用 J＝23K、ワイス温度 θ ＝ -530K、TN /｜θ｜＝0.12で、フラストレーションにより転移点降下が起こっている。一方、Cr ジャロサイト系は転移温度は約4Kであり、J＝5K、θ ＝ -50Kで、T_N /｜θ｜＝0.08である。＝秩序相におけるスピン構造はカイラリティ κ ＝ +1の q＝ 0 型の120° スピン構造をしている。[2]、[3] ジャロサイトにおいては小さな異方性により有限温度で磁気相転移が起こると考えられる。Feジャロサイトにおいて相転移が逐次的に起こり、5 K程低温で再度相転移を起こす試料が存在する。[4] これは欠陥や不純物等が存在すると二次元秩序領域がドメイン化し、二次元秩序化と三次元秩序化が異なる温度で起こっていると考えられる。

ジャロサイトの秩序相における核スピン格子緩和率 $1/T_1$ は反強磁性体スピン波の 2 マグノン散乱過程により説明することができ、実験値と理論との比較よりスピン波励起のエネルギーギャップは T_0＝25Kと求められ、相転移の原因となる異方性の大きさを見積もった。[2]

ジャロサイト系でも$H_3OFe_3(OH)_6(SO_4)_2$は1.5Kまで磁気相転移をせず、15Kでスピングラス的転移をすることが報告されている。[5] また、$SrCr_8G_4O_{19}$においても3K以下でスピングラス的転移が報告されている。しかし、これらの物質においては欠陥や不純物置換が起こりやすく、完全なかごめ格子反強磁性体にはなっていない。一方、我々が研究したKFeジャロサイト等は完全なかごめ格子に近く、実験結果から、幾何学的フラストレーション系におけるスピングラス的振る舞いは、完全なフラストレーション系に固有の性質ではなく、不規則性、乱雑性に起因するものと考えられる。

この研究は京大人環の西山昌秀、森本多磨喜、日本原子力研究所関西研究所の稲見俊哉、京大総合人間学部の故岡与志男との共同研究である。

文　献

[1] A. B. Harris, C. Kallin and A. J. Berlinsky, Phys. Rev. **B45**, 2899 (1992).
[2] M. Nishiyama, T. Morimoto, S. Maegawa, T. Inami and Y. Oka, Canadian J. Phys. **79**, 1511 (2001).
[3] T. Inami, M. Nishiyama, S. Maegawa and Y. Oka, Phys. Rev. **B61**, 12181 (2000).
[4] S. Maegawa, M. Nishiyama, etal, J. Phys. Soc. Jpn. , **65**, 2776 (1996).
[5] A. S. Wills, A. Harrison, etal., Europhys. Lett. 42. 325 (1998).

フラストレート磁性体$Zn(Cr_xGa_{1-x})_2O_4$の磁性と構造

福井大工　　菊池　彦光

$ZnCr_2O_4$は室温では正スピネル構造をとり、Bサイト上にある磁性イオンCr^{3+}間に働く反強磁性相互作用の結果、幾何学的スピンフラストレーション効果の存在が期待される。$ZnCr_2O_4$では構造相転移と磁気転移とがT_N=13.5Kにおいて同時に起こり、スピンフラストレーションに起因するスピン自由度の巨視的縮退が構造歪みによって解消する、いわゆるスピンJahn - Teller 効果が見られる系として注目される。$ZnCr_2O_4$の磁性を理解するために、我々は低温X線回折[2]、磁化率測定[2]、遠赤外電子スピン共鳴[3]、μSR実験[4]を行ってきた。また、非磁性置換によるフラストレーションの部分的解消による効果を検討するために、Cr^{3+}を非磁性のGa^{3+}に一部置換した試料の磁性測定も行った。

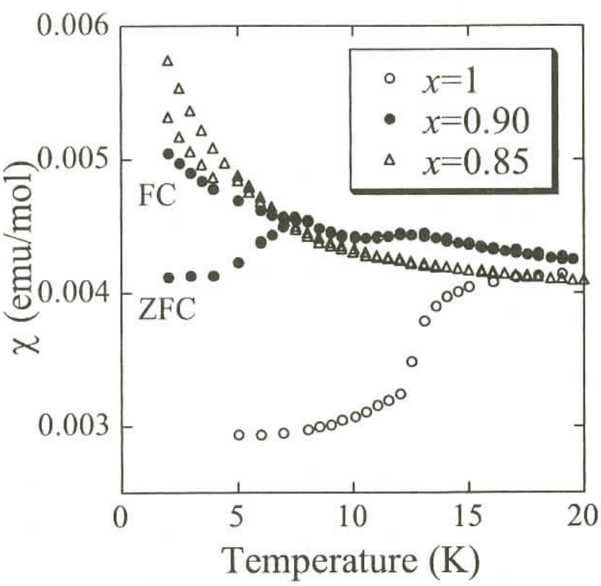


図1　$Zn(Cr_xGa_{1-x})_2O_4$（x=1.0〜0.85）の磁化率の温度依存性。FCは磁場中冷却、ZFCはゼロ磁場中冷却。測定磁場は100Oe。

図1に$Zn(Cr_xGa_{1-x})_2O_4$(x=1.0〜0.85）焼結試料の磁化率測定結果を示す。x=1では構造転移を反映してT_Nで磁化率が大きく飛んでいる。この飛びはx減少とともに小さくなり、x=0.90では14K近傍での緩やかなピークが見られるのみになった。これはx=0.90近傍の組成域で構造転移を伴わない新しい磁気秩序相が出現した事を示唆するものと思われる。x=0.90では14Kでの磁気異常以外にスピン凍結が7Kで生じた。$x \leqq 0.8$ではスピン凍結だけが見られた。磁気秩序過程を更に調べるために、x=0.90試料のZFμSR測定を行った結果、磁化率にピークが見られた14K以下で磁気秩序が発達しだすものの、スピンゆらぎは依然残っており、7Kのスピン凍結温度以下でほぼ静的にふるまう事が分かった。

参考文献

1) D. Fiorani, *et al.* ; Phys. Rev. **B 30** (1984) 2776.
2) H. Kikuchi and H. Mamiya ; *Proc. of ICF8*, September 18 - 21, Kyoto, Japan, 2000.
3) H. Ohta, S. Okubo, H. Kikuchi and S. Ono ; Can. J. Phys. **79** (2001) 1387.
4) H. Kikuchi, H. Fukushima, W. Higemoto and K. Nishiyama ; Hyperfine Interactions in press.

偏極中性子を使ったフラストレート系磁性研究の可能性

原研先端基礎研究センター　　加倉井　和久

この講演では以下の偏極中性子散乱実験例を解説し、フラストレート系磁性研究への応用に関して議論した。

（１）純粋な磁気散乱が中性子偏極度に依存するケースとして、カイラリティーが存在するMnSiの偏極中性子散乱実験結果 (B. Roessli et al., PRL88(2002)237204) を解説した。この系は空間反転対称性を持たないため、転移点以上の温度でも非弾性磁気散乱が磁気相互作用のカイラリティーを示唆する偏極度依存性、すなわち中性子のスピンの向きが散乱ベクトルに対して平行か、反平行かで異なる波数依存性、が偏極中性子散乱実験により検証された。空間反転対称性の存在する結晶構造の場合にはこの項はゼロになり、磁場をかけたり、ドメイン分布を非対称にしないとこのカイラリティーを示唆する偏極度依存性は観測できない。

（２）偏極中性子散乱により観測が可能になる核散乱と磁気散乱の干渉項を利用する非弾性実験を可能にする三次元偏極解析実験を紹介した。この実験装置はこれまでの中性子スピン方向に平行な偏極度だけではなく、垂直方向の偏極度も測定可能にする装置である。これによりスピン揺らぎと格子振動に相関が存在する特殊な条件が満たされた時に生ずる垂直方向の偏極度の変化を観測することにより、スピンー格子相関を直接的に観測しようとするものである。このようなスピンー格子相関が存在する可能性が強いジャロシンスキー・守谷相互作用を持つ２次元フラストレート・ダイマー系物質 $SrCu_2(B0_3)_2$ を紹介した。

（３）偏極中性子を利用するスピン・エコー分光法による高エネルギー分解能非弾性散乱によるスピン凍結状態の観測を紹介した。中性子スピン・エコー分光法は中性子スピンの磁場中におけるラーマー歳差運動を利用して散乱前と後における中性子の速度変化（エネルギー変化）を精度よく測定するものである。このスピン・エコー分光法を熱中性子三軸分光器に導入すると、$\Delta E/E \sim 10^{-4}$の高分解能でスピン揺らぎを検出できる。２次元的三角格子層状物質 $LuFe_2O_4$ におけるスピン揺らぎの凍結をこの熱中性子スピン・エコー分光法を用いて測定し、凍結温度近傍のスピン揺らぎの発達が波数に依存する特異な振舞を示すことを明らかにした実験結果を紹介した。

このような新しい偏極中性子実験によりカイラリティー、スピンー格子相関、非常にゆっくりとしたスピン揺らぎ等のフラストレート磁性に特有な情報が得られる可能性を示し、このような実験が原研改３号炉で整備されつつある現状を紹介した。

希土類金属間化合物の幾何学的フラストレーション

物質・材料研究機構　　北澤　英明

六方晶系ZrNiAl型結晶構造をとる希土類三元系化合物RXAl（R＝希土類元素、X＝Ni, Pd）は、(3f)サイトに占められた希土類磁性イオンが、結晶学的に等価な最近接の希土類磁性イオン同士と、c面内で正三角形を形成し、その三角形はお互い頂点を共有して二次元構造をなしたいわゆるカゴメ格子構造となっている。また、c面間では、非磁性原子PdとAlの層で隔てられている特徴を有する。これまでの研究によって、それらの磁性が、主に結晶構造に由来する磁気的フラストレーション効果に起因することがわかってきた。本講演では、低温において重い電子状態と磁気的フラストレーションが協奏的に働いているCePdAl[1]と、逐次相転移が観測されているイジング反強磁性体TbXAl (X=Ni, Pd)[2]に関して物性を紹介する。

CePdAlは、北澤らによって電気抵抗率、帯磁率、比熱測定によりT_N = 2.7 K以下で反強磁性磁気秩序を示す高濃度近藤系（γ_0= 270 mJ/molK^2）の１つであることが報告された[3]。CePdAl多結晶試料を用いた中性子粉末回折実験によって、T_N以下の磁気構造は非整合相であり、その伝搬ベクトルはk=[1/2, 0, τ], τ～0.35が明らかとなった[1]。実験を最も良く説明する磁気構造を、図１に示す。b軸方向に沿ったCe(1) - Ce(3) チェーン内では、磁気モーメントがc軸方向に強磁性的にそろい、Ce(2)の磁気モーメントは磁気オーダーしていない。このCe(2)を介した隣のCe(1) - Ce(3) チェーンは、逆向きに強磁性的に整列している。この特異な磁気構造は、二次元三角格子的に配置したCeにおける磁気モーメントのフラストレーションに起因していると考えられる。また、最近の0.6Kまでの中性子回折実験によっても新たな磁気秩序が観測されておらず、残留エントロピーが低温まで存在することを暗示している。この系は、高濃度近藤系でもあるため、伝導電子によるスピンの遮蔽効果もフラストレーション効果に作用している事が期待され、今後ミクロな実験手段によって、両者の相関を探ることは非常に興味深い。

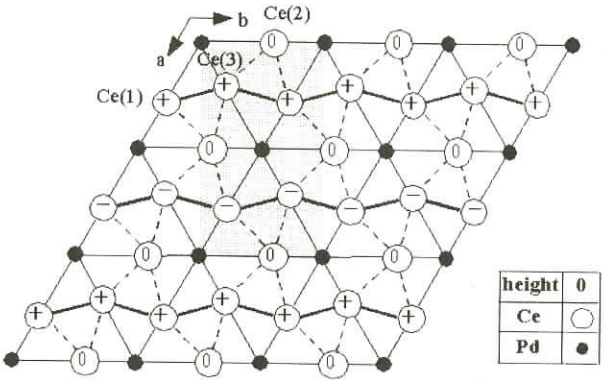


図 1. CePdAlの磁気構造

一方、イジング反強磁性体TbXAl (X=Ni, Pd) では、二段階の逐次相転移 (X=Ni:T_{N1}=47 K, T_{N2}=23 K, X=Pd:T_{N1}=43 K, T_{N2}=22K) が観測されており、中間相（T_{N2}<T<T_{N1}）では、部分無秩序相が出現しているが、T<T_{N2}で、完全に反強磁性的にオーダーする。CePdAlの常磁性サイトの起源を探る上でも、今後TbXAlとの物性の対比が重要と考えられる。

1) A. Dönni et al., J. Phys. : Condens. Matter 8 (1996) 11213.
2) A. Dönni et al., J. Alloys and Compounds 289 (1999) 11.
3) H. Kitazawa et al., Physica B 199 - 200 (1994) 28.

三角格子Heisenberg反強磁性体の擬Ising性と異常磁気励起

東京理科大学　理学部　物理　　満田　節生

デラフォサイト型結晶構造もつ酸化物磁性体$CuFeO_2$は三角格子反強磁性体のモデル物質であり、磁性を担うFe^{3+}(S=5/2, L=0)が軌道１重項のHeisenberg spinであるにもかかわらず、基底状態として典型的なnon-collinearな3-sublattice120°構造ではなくcollinearな4-sublattice構造(↑↑↓↓)を持つ。ゼロ磁場中では、4-sublattice相から部分秩序相（PD）を経た温度誘起逐次相転移を、また磁場中では多段階メタ磁性転移(4-sublattice⇔5-sublattice like⇔5-sublattice)等の擬Ising的挙動を示すことから興味が持たれてきた。

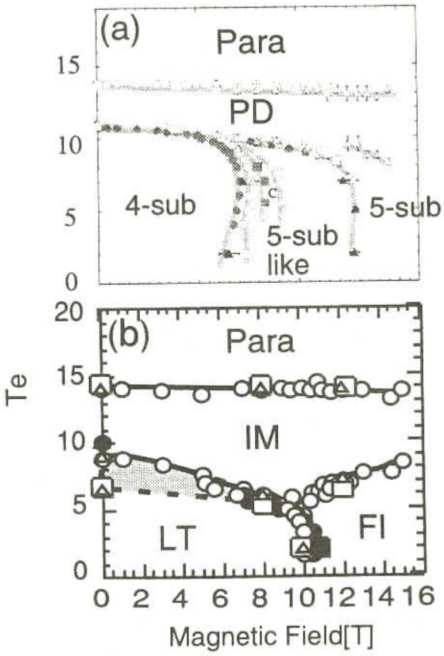


Fig.1 H-T磁気相図
(a)$CuFeO_2$ (b) $CuFe_{0.98}Al_{0.02}O_2$

最近、この擬Ising性が競合した相互作用の微妙なバランスに起因すると考え、$CuFeO_2$を微量希釈したところ、僅か２％で磁場-温度磁気相図（磁気構造、相境界線の概形）を著しく変貌させ擬Ising性が消失する結果を得た。この擬Ising性を消失させた$CuFe_{0.98}Al_{0.02}O_2$と擬Ising性を示す$CuFeO_2$の磁気励起の予備的な測定をしたところ、$CuFeO_2$のスピン波分散はギャップを持ち、スピン波分散のボトムは基底状態の波数q＝1/4ではなくHeisenberg的挙動を示す$CuFe_{0.98}Al_{0.02}O_2$の基底状態の波数 q≃0.21にあるという興味深い関係を、また$CuFe_{0.98}Al_{0.02}O_2$の基底状態を特徴づけるもう一つの波数1/2-q≃0.29でも$CuFeO_2$のスピン波分散に異常が見られる事を見い出した。一方、$CuFe_{0.98}Al_{0.02}O_2$のスピン波分散は基底状態の波数q≃0.21、1/2-q≃0.29から立ち上がるHeisenberg的なものであった。これらの結果は$CuFeO_2$の示す擬Ising的挙動が励起スペクトルにも明瞭に現われていることを示しており、その起源について考えたい。

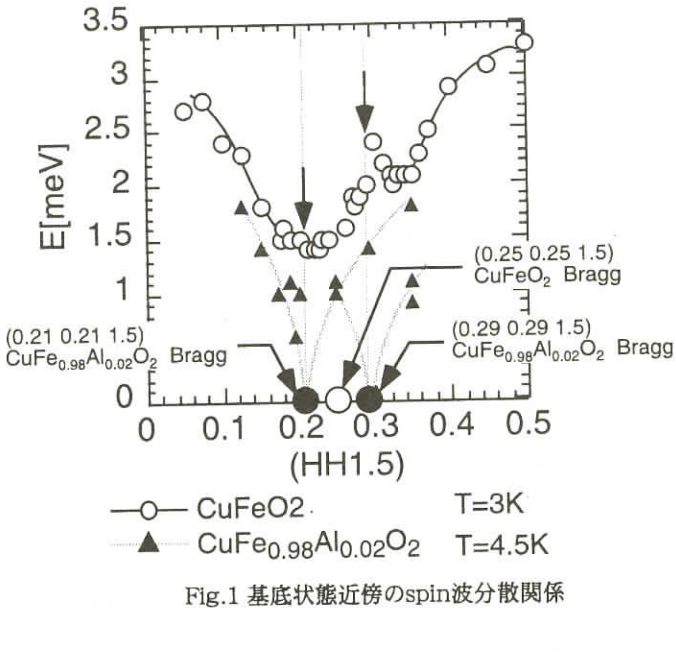


Fig.1 基底状態近傍のspin波分散関係

Unusual Magnetic Properties of Linear Chain Oxide Sr_3NiIrO_6 with Alternating Spins S=1/2 and 1

Department of Physics, Kyushu University
Takayuki Asano and Yoshitami Ajiro

So far, we have studied the unique ground states of various low - dimensional materials which exhibit the strong quantum - spin and spin - frustration effects: such as $AgVP_2S_6$ as the Haldane system, $CuGeO_3$ as the spin - Peierls system, $CuFeO_2$ as the triangular lattice, $SrCr_8Ga_4O_{19}$ as the Kagom lattice and so on. The materials $Sr_3MM'O_6$(M=Cu, Ni, Zn, ⋯ ; M'=Pt, Ir, ⋯) are the frst inorganic compounds in which a different kind of magnetic or non - magnetic ions with different spin quantum number, say, Cu^{2+}(S=1/2), Ni^{2+}(S=1), Zn^{2+}(S=0), Ir^{4+}(S=1/2) and Pt^{4+}(S=0) are regularly and alternately arranged into one dimensional chains. Furthermore, we should not overlook the possible effect of geometrical spin frustration in view of that these mixed magnetic chains form triangular lattice on the planes perpendicular to these chains. Consequently, we can expect novel ground states closely related to both the quantum effect and spin frustration effect in regularly (not randomly) mixed spin systems with various combination of magnetic or non - magnetic ions.

Here, we concentrate our attention on unusual magnetic properties of Sr_3NiIrO_6 with different quantum number, S=1(Ni^{2+}) and 1/2(Ir^{4+}). The compound, therefore, represents a triangular lattice composed of an S=1/2 and 1 quantum ferrimagnetic chain. We have revealed that the response of magnetic susceptibility and magnetization is quite unusual; spin - glass like behaviors with large thermal and magnetic field hysteresis below 70 K and a sudden decrease of magnetic response just like a first order transition to the antiferromagnetic state below 15 K in the macroscopic measurements. To our surprise, in contrast, the specific heat does not show any traces of phase transition down to 1.0 K with and without magnetic fields.

From the comparison with the recent experiment on the closely related compound Ca_3CoRhO_6 which is characterized by the triangular lattice system consisting of ferromagnetic chains, instead of ferrimagnetic chains in our substance, it is suggested that a partialy disordered (PD) state may exist between 70 K and 15 K and a frozen PD state may appear below 15 K. AC susceptibility also supports this scenario.

In the future works, we will try to some microscopic measurements; magnetic resonances (NMR, ESR and μ SR) and neutron scattering in addition to electric resistance measurements. We are very grateful to Dr. H. Aruga Katori and Dr. K. Katsumata at RIKEN for specific heat measurement, and to Dr. M. Hagiwara for AC susceptibility measurement.

4体交換作用を持つスピン梯子系におけるスピン・カイラリティ双対性

物質・材料研究機構[1]、筑波大物理[2]
引原　俊哉[1]、桃井　　勉[2]、胡　　暁[1]

近年、銅酸化物2本鎖梯子系 $La_xCa_{14-x}Cu_{24}O_{41}$ 及び、正方格子系 La_2CuO_4 に対する実験から、これらの系においては、通常の2スピン相互作用に加えて、4体環状交換相互作用（図1参照）が無視できないぐらい強いことがわかってきた。しかし、このcyclic相互作用の効果についてはよくわからないことが多く、特に、この相互作用がどのような磁気状態を実現するか、などの基本的な問題についても、未知の部分が多く残されている。

今回我々は、4体 cyclic 相互作用を持つ $S=1/2$ 2本鎖梯子系

$$\mathcal{H} = \sum_l \{J\mathbf{s}_{1,l}\cdot\mathbf{s}_{2,l} + J(\mathbf{s}_{1,l}\cdot\mathbf{s}_{1,l+1} + \mathbf{s}_{2,l}\cdot\mathbf{s}_{2,l+1}) + J_4K_l\} \qquad (1)$$

に着目し、cyclic相互作用の効果について調べた。ここで、$S_{\mu,l}$はμ-th leg 上、l番目のサイトのS＝1/2スピン演算子、K_lは4体cyclic相互作用である。このモデルについては、4体相互作用が弱い場合 ($J_4/J\lesssim 0.3$)に、系は反強磁性秩序が支配的な disorder 相(いわゆるresonating - valence - bond 相)に属することが知られている[1,2]。

まず我々は、系の反強磁性秩序 $\left(\sum_l(-1)^l(\mathbf{s}_{1,l}-\mathbf{s}_{2,l})\right)$ とベクトル・カイラリティ秩序 $\left(\sum_l(-1)^l(\mathbf{s}_{1,l}\times\mathbf{s}_{2,l})\right)$ の間に、厳密な双対変換が成り立つことを発見した。特に $J_4/J=1/2$ の場合には、系は自己双対になっており、反強磁性秩序とベクトル・カイラリティ秩序が全く同じ振る舞いを示した。また、この双対変換と、密度行列繰り込み群法を用いた数値計算から、J_4 が自己双対点を超えて十分大きくなると、ベクトル・カイラリティ秩序が支配的な新奇な相が現れることがわかった[3]。

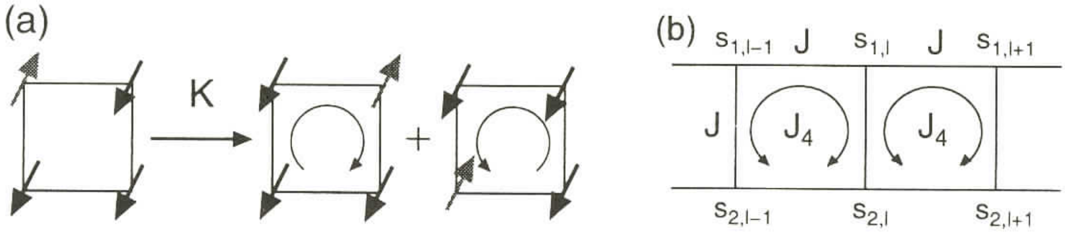
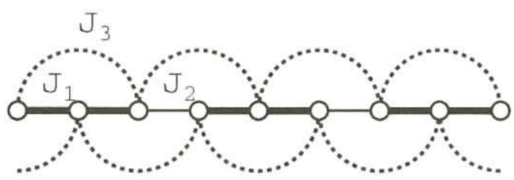


図1：(a) 4体cyclic相互作用 K_l の効果。プラケット上4スピンの状態を時計回り、反時計回りに循環させる。(b)ハミルトニアン(1)の模式図。

[1] Y. Honda and T. Horiguchi, cond - mat/0106426.
[2] K. Hijii and K. Nomura, Phys. Rev. B 65, 104413 (2002).
[3] T. Hikihara, T. Momoi and X. Hu, cond - mat/0206102.

フラストレーションと三量体性の相乗効果による量子XXZスピン鎖の異方性逆転現象

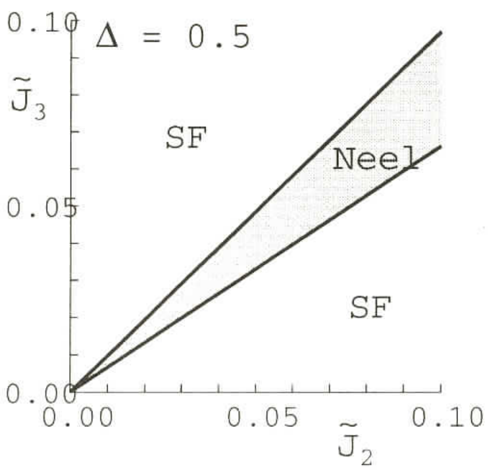
東工大院理工　　岡本　清美

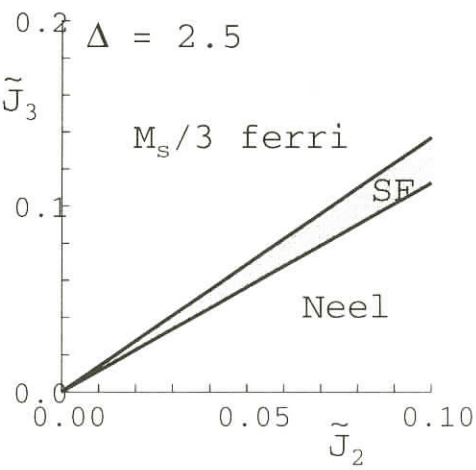


スピン間相互作用にXXZ異方性のあるスピン鎖については、異方性がXY的であるときにスピン液体(SF)相が有利、異方性がIsing的であるときにはネール相が有利、というのが常識的状況である。もちろん、SF相とネール相の間に他の相が存在する場合もあるが(S=1 鎖のHaldane相など)、上で述べた傾向はそういう場合もそのまま成立している。ところが、我々は最近XXZ異方性のある歪んだダイヤモンド鎖で、異方性がXY的であるときに基底状態がネール状態で、異方性がIsing的であるときには基底状態がSF状態である、という現象を発見し[1]、これを逆転現象と名付けた。

その後、この逆転現象は歪んだダイヤモンド型XXZ鎖だけではなく、3本足梯子系でも見られることが判明した。これらの共通点は、三量体性、フラストレーション、相互作用のXXZ異方性、の3つである。フラストレーションが強いときには、実質的にダイマーが形成されることはよく知られている。ところが、ダイマーは2スピンのペアであるので、ハミルトニアンの三量体性とは相容れない。したがって、ダイマー形成という道を閉ざされたスピン系は、次善の策として相互作用の弱い側に向くということになったのが逆転現象のシナリオである。

本研究では、三量体性、フラストレーション、および相互作用のXXZ異方性、の3要素を持っている最も基本的なモデルである次近接相互作用のあるS=1/2 三量体XXZスピン鎖（右図）について逆転現象を調べた[2]。解析的手法と数値的対角化を用いた結果、このモデルについても逆転現象が起きることが示された。下図が相図で ($\tilde{J}_{2,3} \equiv J_{2,3}/J_1$)、$\Delta$=0.5 と$\Delta$=2.5の場合を示す。斜線部分が逆転相である。





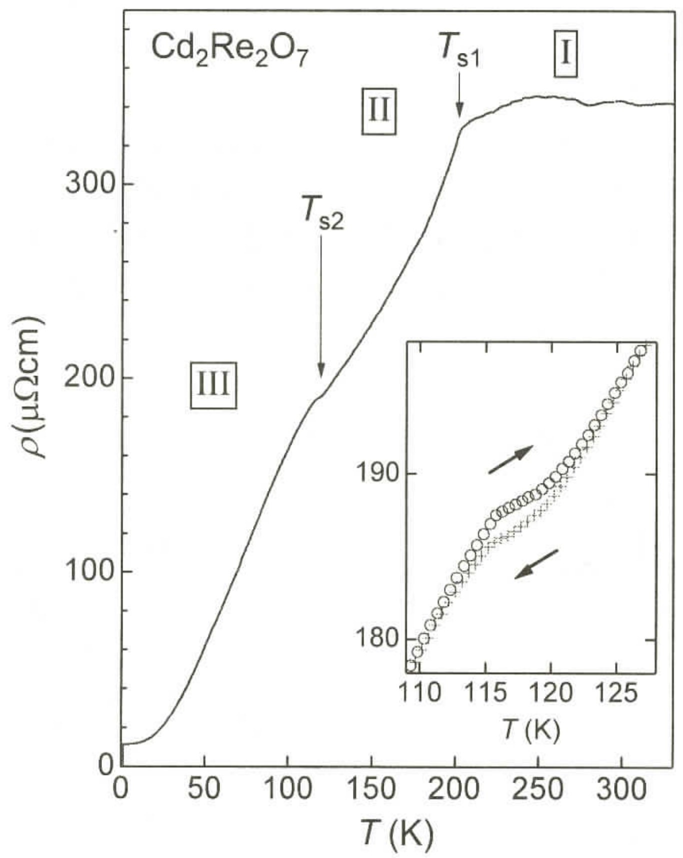
[1] K. Okamoto and Y. Ichikawa : J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 1575.

[2] K. Okamoto : to be published in Prog. Theor. Phys. Suppl.; cond - mat/0201014.

パイロクロア遍歴電子系における逐次相転移

物性研　　廣井　善二

$Cd_2Re_2O_7$ はパイロクロア格子上に主に $5d^2$ からなる伝導電子を有する。局在電子系におけるパイロクロア格子の特徴はスピン間のフラストレーションを考えることにより明らかとなるが、$Cd_2Re_2O_7$ のような遍歴電子系ではその役割が明確ではない。しかしながら、パイロクロア格子の高い対称性を反映した新しい物理があると期待されている。高対称の結晶構造はしばしば低温で何らかの電子系の不安定と結合して歪むことが多い。同様のことがこの $Cd_2Re_2O_7$ においても起こることが最近分かってきた。不思議なことに構造転移が T_{s1}=200K と T_{s2}=120K において 2 段階に起こり、さらに各転移に大きな物性変化が伴っている。ある意味では、パイロクロア格子上の電子系に特有な不安定性が引き金になっているように思える。超伝導は僅かに歪んだ後のパイロクロア構造において起こり、構造歪みが超伝導の出現と関連している可能性が高い。



パイロクロア超伝導体 $Cd_2Re_2O_7$ の構造相転移と電子状態（NMR）

東大物性研　瀧川　仁

パイロクロア酸化物としては初めての超伝導が、$Cd_2Re_2O_7$ において1年程前に発見された。Reサイトの NQR 緩和率に見られる顕著なコヒーレンス・ピークや、活性化型の温度依存性から、超伝導状態は等方的ギャップを持つ平凡なBSCタイプであると思われるが、この物質の興味はむしろ T_{s1}=200K と T_{s2}=120K に起こる特異な逐次構造相転移と電子状態との関係にあり、遍歴電子と格子の相互作用にパイロクロア構造の特殊性がどのような役割を果たしているかという未開拓の問題を提起している。これまで行ったReサイトのゼロ磁場 NQRと単結晶試料を用いたCdサイトのNMRシフトの詳細な角度依存性の解析から、120K<T<200K の中間温度相、T<120Kの低温相ともに、Re,Cd 両サイトが3回対称性を失った正方晶であること、200Kにおける転移は2次転移であるのに対し、120Kの転移は局所的な四面体の変形が不連続に変化する1次転移であることが分かった。バンド計算（播磨）によれば、フェルミ面の状態は主としてReの 5d - t_{2g} 軌道からなり、200K以上の高温相は電子・正孔濃度の等しい半金属である。200K以下ではNMRのシフトや緩和率が急激な減少を示し、構造変化に伴って状態密度が大きく減少する。従って、200Kでの転移は一般化されたパイエルス転移、或いはバンド・ヤーン・テラー効果として理解できそうである。一方120Kにおける転移は磁気・熱的性質や輸送現象の顕著な異常を示さず、まだ謎が多い。

構造に関する NMR/NQR の結果や最近の構造解析の結果に基づいて、パイロクロア格子を形成する四面体がどのように歪んでいるか考察してみると、$Cd_2Re_2O_7$ の中間温度相、低温相いずれにおいても、T_d 群の二次元表現の基底をなす正四面体の変形モードが、格子点での反転に関して負のパリティを持って配列していることが示された。中間温度相では四面体が c 方向に歪んでいるのに対し、低温相では a、b 方向に交互に歪んでいると考えられる。面白いことに、このような歪みは、パイロクロア格子状の古典スピン系におけるスピン・ヤーン・テラー効果に対するTchernyshoyvらによるランダウ現象論の予想（PRL, 88（2002）067203, cond - mat/0204154）と酷似しており、局在スピン系と遍歴電子系の区別を超えた共通の機構があることを示唆している。ただし、局在スピン系の場合、スピンが格子変形とどうカップルするか容易に理解できるが、遍歴電子系の場合、格子とカップルする電子系の自由度が何であるのかが重要な問題である。これに関連して、Reサイトの NQR 緩和率が120Kより高温で急激に増加していることが注目される。この増加は5d電子の軌道揺らぎに起因している可能性が強く、遍歴電子系の軌道揺らぎと格子の結合がこの物質の構造相転移の原因になっているという興味ある可能性が浮かんでくる。

参考文献

O. Vyaselev *et al.*, PRL **89** (2002) 017001, K. Arai *et al.*, J.Phys.:Condens Matter, **14** (2002) L461.）

量子フラストレート系の金属、非金属転移と磁気転移

東大物性研　　渡辺　真仁、今田　正俊

これまで知られている大部分のモット絶縁体は、反強磁性状態やダイマー状態などの並進対称性を破った基底状態を実現しており、２次元以上の系で、並進対称性を破らないモット絶縁体が存在するか否かは、70年代のアンダーソンの提案[1]以来、未だ解決されていない基本的な問題である。

最近接ホッピング t と次近接ホッピング t' をもつ２次元のハバード模型（TDHM）は、幾何学的フラストレーションと強い量子揺らぎのため、そのような状態の実現が期待される模型であるが、これまでフラストレーションを正確に取り扱う理論的手法の欠如のため、その性質は明らかにされていなかった。そこで、フラストレーションの強い系にも適用できる経路積分繰り込み群法[2,3]を用いて、正方格子（図１(a)）及び、異方的三角格子（図１(b)）上のTDHMのハーフフィリングの基底状態の性質を調べた[4-6]。

その結果、両方の系において、次近接ホッピング t'/t と相互作用 U/t の２次元平面上で常磁性金属相と反強磁性絶縁体相の間に非磁性絶縁体相が広範囲に存在することを見出した。ここで、金属絶縁体転移の次数はフラストレーションの効果が強くなるにつれて、一次転移から連続転移的に変化する。また、非磁性絶縁体相において、ダイマー相関、流れの密度相関、電荷の相関関数の熱力学極限へむけての発達は見られず、ダイマー状態、プラケット一重項状態、スタッガードフラックス状態、電荷秩序状態の実現を示す証拠は得られなかった。これらの結果は、非磁性絶縁体において、並進対称性の破れを伴わない、つまり、バンド絶縁体と断熱的につながらないモット絶縁体が実現していることを示唆している。

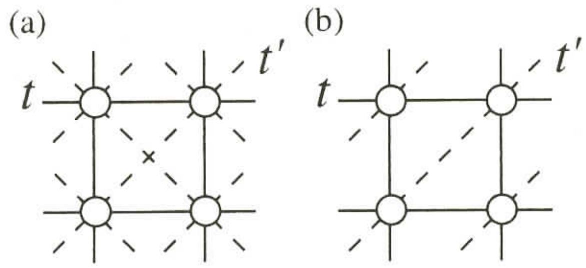


図１：最近接ホッピング t と次近接ホッピング t' をもつ(a)正方格子と(b)異方的三角格子

[1] P. Fazekas and P. W. Anderson: Philos Mag. **30** (1974) 423.
[2] M. Imada and T. Kashima: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2723.
[3] T. Kashima and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 2287.
[4] T. Kashima and M. Imada: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3052.
[5] H. Morita, S. Watanabe and M. Imada: preprint (cond-mat/0203020).
[6] S. Watanab and M. Imada: unpublished.

$Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$ の metal - insulator 転移

名大理　　相藤　夏紀、左右田　稔、倉橋　洋一、小林　義明、佐藤　正俊

パイロクロア型酸化物は A_4 または B_4 四面体が各々独立に、頂点共有型ネットワーク構造をもつ、いわゆるgeometrical frustration 系である。$Y_{2-x}Bi_xIr_2O_7$ はxを増加にともなって、Mott 絶縁体から金属へと転移する（M-I転移）。以前、我々のグループはRu系パイロクロア型酸化物($Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$[1]、$Sm_{2-x}Ca_xRu_2O_7$[2]など) を研究した。Ir系とRu系との違いは、後者ではスピンが1なのに対し、前者ではS=1/2で、異方性がなく、スピンゆらぎの効果が大きいと期待される。また、YをBiに置換したときのM-I転移は、トランスファー制御によるものであるが、SmをCaに置換した場合は、キャリア数制御によるものである。このことをふまえて、Ru系とIr系の種々の物性を比較してみた。スピングラス転移の存在やそのスピングラス相での自発磁化の存在、さらには低温比熱係数γがM-I転移境界付近で最大値をとる点はよく類似している。また、xが小さな値をもつ領域では、$Sm_{2-x}Ca_xRu_2O_7$ と同様に、Ir系もスピングラス転移温度(T_G)で、電気抵抗、熱起電力に異常が見られる。Ru系においてはT_Gで比熱に顕著なとびが見られたが、Ir系ではほとんど見られなかった。$Y_2Ir_2O_7$ の低温比熱に何らかの寄与による異常があるが、この異常について詳しく知るために、0.95Kまでの測定を行ったところ、C/Tが0に近づく振舞が見られた。

ホール抵抗 ρ_H の測定では、zero field cooling(ZFC)を行ったあと、磁場を印加し、試料を回転させてV_Hを求めた。その後、温度を次の点に変化させ、V_Hの測定を行う。これを繰り返して、まず温度上昇時のデータをとった(ZFCの場合と呼ぶ)。次にそのまま温度を下降させながら同様の操作を繰り返し、温度下降時のデータをとった(FCの場合と呼ぶ)。その結果、FCの場合とZFCの場合とで ρ_H が異なる値を示すことがわかった。このホール抵抗 ρ_H が磁化Mに比例するとするならば、ρ_H の値は、試料を同様に回転させて測定した磁化の平均値 M_{av} に比例することになる。M_{av} をホール抵抗測定の場合となるべく同一の手順で測定したところ、その値はZFCとFCの場合でほとんど変わらないことがわかった。このときの M_{av} は、スピングラス相において磁場によって向きが反転する磁化の大きさに対応していると考えられる。異常ホール係数が ρ_H/M に対応すると考え、その値を温度に対してプロットすると、スピングラス転移温度あたりで変化が明確に見られた。また、リエントラントスピングラス相をもつ $Fe_{0.7}Al_{0.3}$ に対して同じ実験を行った場合も同様に、異常ホール係数がスピングラス転移温度で変化することがわかった。これらの結果をどう解釈するかについて、多々良と川村のカイラリティに関連した理論的指摘に注目して考察を行っている。

[1] S. Yoshii and M. Sato : J.Phys.Soc.Jpn. 68 (1999) 3034

[2] S. Yoshii , K. Murata and M. Sato : J.Phys.Chem.Solids 62 (2001) 129

$Bi_3Ru_3O_{11}$ と $Bi_3Os_3O_{11}$ の物性

名大理　　土田　克彦、加藤　千尋、藤田　利晃、安井　幸夫、小林　義明、佐藤　正俊

パイロクロア型酸化物$A_2B_2O_7$と組成が類似した$Bi_3T_3O_{11}$(T=Os、Ru)を合成し、その物性を調べた。この系は$KSbO_3$型構造をとりedgeをshareした2個のTO_6八面体の連結によって構成される。測定は全て多結晶の焼結体を用いて行った。

電気抵抗率ρは100K付近からの急速な減少が共通の特徴で(Fig1(a))、$Bi_3Os_3O_{11}$については0.6K、$Bi_3Ru_3O_{11}$については0.4Kまで測定したが超伝導転移は見られなかった。Hall係数R_Hは2つの間でその絶対値が大きく異なるが、100K付近からの急速な減少や50K付近でのpeakの存在が共通の特徴である。$Bi_3Os_3O_{11}$は1度、$Bi_3Ru_3O_{11}$は2度符号が変化するのも興味深い(Fig1(b))。熱電能Sも電気抵抗率やHall係数と同様、100K付近から急速に減少し、50K付近でpeakをもつ。さらに20K付近でもpeakをもつ(Fig1(c))。比熱Cには他の物理量に見られるような、100K、50K、20付近での変化が見られなかった。C/T－T^2の形にプロットした結果をFig2に示す。$Bi_3Os_3O_{11}$のデータに対して多項式でfitした曲線(実線)を平行移動したもの（破線）が$Bi_3Ru_3O_{11}$の測定結果と6Kから12Kぐらいまでの温度領域でよく一致していることがわかる。この結果をもとに、$Bi_3Ru_3O_{11}$と$Bi_3Os_3O_{11}$の格子比熱が低温域で等しいと仮定すると、$Bi_3Ru_3O_{11}$は電子比熱が6K以下で持ち上がっていることになる。この振舞いは類似した八面体連結構造をもつ$La_4Ru_6O_{19}$の電子系に見られる非フェルミ液体的振舞い[1]と似ている。しかし、焼結体試料に対して測定された抵抗は$La_4Ru_6O_{19}$における単結晶試料の測定結果のようなT-linearな形には見えない。また、C/Tも$La_4Ru_6O_{19}$ほどは持ち上がっていない。八面体内のRu—Ru結合の有無がフェルミ液体か非フェルミ液体かを決めるとの説があるが、$Bi_3Ru_3O_{11}$内でのRu-Ru間の距離が、$La_4Ru_6O_{19}$と$La_3Ru_3O_{11}$(その電子系がフェルミ液体的挙動をもつ)におけるそれらの値の中間に位置していることを考えると、この系は非フェルミ液体系とフェルミ液体系の境界領域にあるように見える。

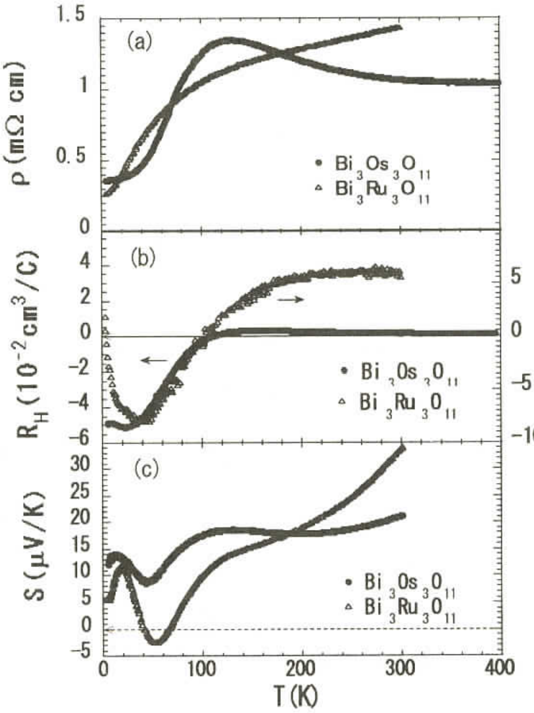


Fig 1

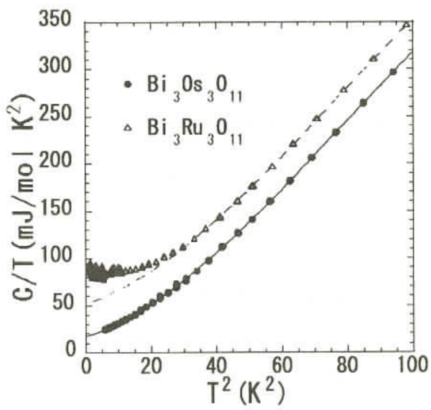


Fig 2

[1] P. Khalifah et al.:nature, 411, 669-671(2001)

パイロクロア磁性体におけるスピン相関

都立大理、名大理[A]　門脇　宏明、安井　幸夫[A]、佐藤　正俊[A]

パイロクロア酸化物は、磁性原子が正四面体の頂点を共有する構造をしているため、強いフラストレーションを示す様々な状態が実現していると期待されている。パイロクロア格子上でフラストレーションを示す最も簡単なモデルとしてスピンアイス系があることが最近は認識され、モデル物質として $Ho_2Ti_2O_7$[3]、$Dy_2Ti_2O_7$、$Ho_2Sn_2O_7$ 等が実験的に解明されつつある[1]。これらの希土類磁性原子の磁気モーメントは、正四面体の中心またはその反対を向くような強いIsing 異方性を持ち、最近接相互作用が実効的に強磁性的であるため、基底状態はマクロな縮退を持つ短距離秩序状態にとどまる。スピンアイスと呼ばれるのは、正四面体の中心を向くスピンの矢印を、氷の中の水素原子が正四面体の中心に位置する酸素の方向へ変位しているとみなすと、氷の水素原子の無秩序な配置をスピン系で記述しているとみなせるからである。スピンアイス系では、氷と同様な研究がよりクリーンな系として可能であり、また外部磁場をかける等の氷では研究できない実験も可能である。

頂点共有型の正四面体ネットワーク格子では格子の形からフラストレーションが期待できるが、スピン間の相互作用が本当にフラストレーションを示すかどうかはスピン相関を観測して決めるべき問題であろう。一般にスピン相関は波動ベクトルに依存する帯磁率 $\chi(q)$ で表すことができること、$\chi(q)$ は分子場近似を用いて求めると、結晶の単位胞に磁性イオンが一個ある場合は、$\chi(q) \propto 1/[3T-J(q)]$ と書けることは良く知られている。この分子場近似を利用して、スピン相関測定により求めた $\chi(q)$ からスピン間の相互作用を決めることは、相関長が大きくならないような場合は、おそらく低温領域まで実験の解析に使うことができると思われる。実際にスピンアイス系 $Ho_2Sn_2O_7$ [2]と $Ho_2Ti_2O_7$ [3] への適用を試みると、この方法は想像以上に有効であることが分かり、またこれらの系のスピン間の主要な相互作用が双極子相互作用であることも明らかにできた。

この方法をcooperative paramagnetと考えられている $Tb_2Ti_2O_7$ [4,5] のスピン相関に対しても応用することを最近試みている。その結果によると、この系もIsing 異方性が強く、双極子相互作用が主要なスピン間の相互作用であることが判明した。低温において $Tb_2Ti_2O_7$ の磁気モーメントは、結晶場の最低エネルギー2重項をeffective $S=1/2$ とする量子スピン系と考えることが妥当であると思われる。この見方によれば、$Tb_2Ti_2O_7$ は量子効果が顕著なスピンアイス系であるという興味深い理解が可能である。

[1] ST Bramwell and MJP Gingras: Science 294 (2001) 1495.
[2] H Kadowaki et al.: Phys. Rev. B 65 (2002) 144421.
[3] M Kanada et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 313.
[4] Y Yasui et al. J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 599.
[5] JS Gardner et al.: Phys. Rev. B 64 (2001) 224416.

スピンアイス $Dy_2Ti_2O_7$ の磁場中比熱：残留エントロピーの異方的解放

京都大学大学院理学研究科　　東中　隆二

近年、幾何学的フラストレーションが存在する系としてパイロクロア酸化物に注目が集まっている。そこで実現する興味深い現象の１つの例として、絶対零度近くまでマクロな縮退が残り、残留エントロピーが存在すると考えられるスピンアイスがある。スピンアイス状態が実現するのは、パイロクロア格子の四面体の各頂点に磁性イオンが局在しており、そのモーメントが正四面体のその重心方向に向いたイジング軸を持ち、さらに最近接のモーメント間の有効相互作用が強磁性的であるときである。このとき、１つの正四面体に注目すると頂点に局在した４つのスピンが、2-in 2-outの配置をとるアイスルールに従っている。スピンアイスを示す物質として $Dy_2Ti_2O_7$, $Ho_2Ti_2O_7$, $Dy_2Sn_2O_7$ などがよく知られている。

スピンアイスでは磁気モーメントにイジング異方性があるので、磁場を印加する方向によってスピンの応答が異なる。実際、<100>、<110>、<111>方向の磁化測定において、顕著な異方性を観測した[1]。そこで、今回、我々は $Dy_2Ti_2O_7$ の単結晶を用いて、その３方向に磁場を印加して比熱を測定し、温度で積分することによってエントロピーを求めた。図は、$\mu_0H = 0.5$ Tでの磁場中比熱の測定結果である。これを見ると、他の方向では残留エントロピーが解放されているが、磁場方向が[111]のときにまだ存在している。

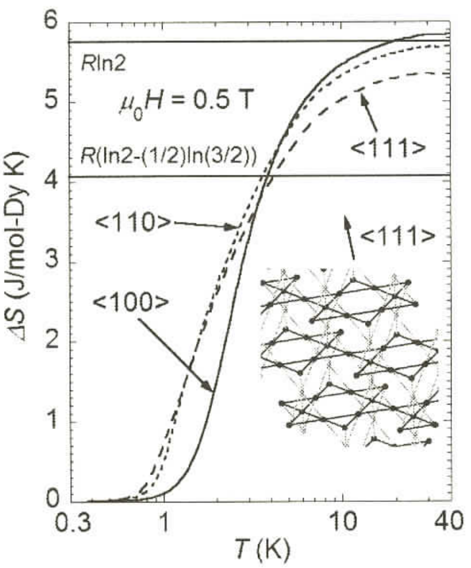


図　$\mu_0H = 0.5$ Tでの $Dy_2Ti_2O_7$ の比熱

印加した磁場方向３つの中で一番注目すべき方向は[111]方向である。この方向では、磁場は正四面体のスピンの１つに平行であり、残り３つのスピンのイジング軸と磁場方向とがなす角度は等しくなっている。よって磁場による影響のみを考えると、各正四面体について3-in 1-outの配置が安定で、これは、2-in 2-outのアイスルールと競合する。しかし、印加磁場の大きさを制御することによって印加磁場と平行なスピンの方向のみ決定し、残り３つのスピンの縮退は残るといった状況を作ることができる。このとき、縮退の残った３つのスピンはかごめ格子（図）上に存在し、正三角形１つおきに 2-in 1-out, 1-in 2-out の束縛条件がついたかごめ格子上での縮退が存在しうる。このときの残留エントロピーを Pauling の方法で計算すると残留エントロピーは $S_0=3/4k_B\ln 2^N (3/8)^{N/3}(4/9)^{N/3} \approx$ (10% of Rln2)=0.598J/K mol-Dyとなる。$\mu_0H = 0.5$ Tのとき、上記の条件が満たされていると考えられる。観測した残留エントロピーはおよそ0.5 J/mol-Dy Kあるが、実験的な誤差も考えると上記のモデルに当てはまると考えられる。

[1] H. Fukazawa et al., Phys. Rev. B 65, 054410 (2002).
[2] M. Udagawa and M. Ogata, 物性研短期研究会 東大物性研 6/19-21 (2002).

スピンアイス化合物 $Dy_2Ti_2O_7$ の低温磁性

九工大工　　松平　和之

最近、パイロクロア型希土類酸化物において、新しい磁気的状態“スピンアイス”の存在が明らかとなってきた[1-3]。パイロクロア格子において正四面体の中心と頂点を結ぶ方向に局所的な1軸磁気異方性とスピン間に強磁性的な結合がある場合に、四面体の頂点にある4つの磁気モーメントが2つ内側2つ外側を向いたスピン配置(“two-in two-out”)が最低エネルギー状態となる(図1)。このスピン配置は単一の四面体に6通りあるため、巨視的に縮退した状態となり、実際にゼロ磁場で残留エントロピーが観測されている。この巨視的縮退が磁場中でどのように解放されていくのかは興味深い問題であろう。我々はスピンアイスの典型物質 $Dy_2Ti_2O_7$ において[111]方向に磁場を印可したときに、奇妙な振る舞いが現れることを見いだした[4]。

スピンアイス状態になる1K以下で、[111]方向の磁化過程にはプラトーが現れる。ゼロ磁場で“two-in two-out”のスピン配置に凍結した6通りの状態は、[111]方向に磁場を印可するとエネルギー的に非等価となり、正四面体のモーメントが印可磁場方向と平行成分を持つ3通りのスピン配置をとるようになる。磁化のプラトーでは、すべての正四面体は“two-in two-out”の状態のままであるが、三角格子上のスピンはすべて[111]方向に整列している。一方、正四面体の一面からなるカゴメ格子上の2種類の三角形は、“two-in one-out”あるいは“one-in two-out”のスピン配置をとり、それぞれ3通りの自由度がある(図2)。磁気エントロピーの磁場依存性は、磁化のプラトー状態に対応する磁場範囲でプラトーを示し、観測された残留磁気エントロピーはスピンアイスの40%程度であった。我々はスピンアイス状態に磁場をかけることにより、新しい巨視的に縮退した基底状態(カゴメアイス)が実現していること明確に示した。

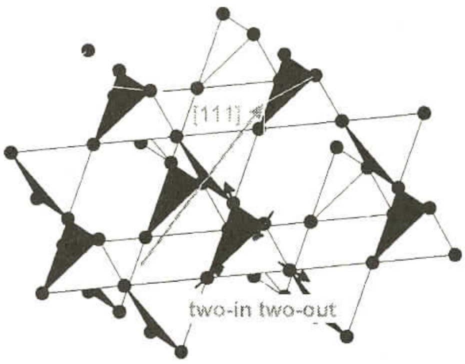


図1 パイロクロア格子．スピンアイス状態における6通りある two-in two-out のスピン配置の1つを示している．パイロクロア格子は[111]方向に三角格子とカゴメ格子が交互に積み重なったと見ることができる．

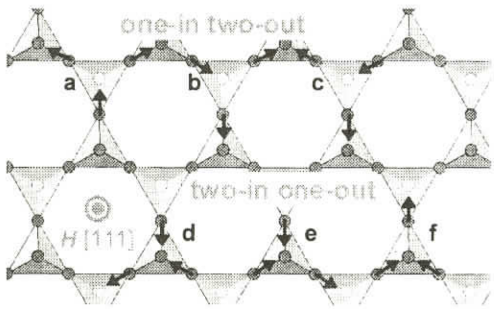


図2 磁化のプラトーでみられるカゴメ格子における巨視的縮退（カゴメアイス）．図中の **a, b, c** は one-in two-out の3通りのスピン配置を、**d, e, f** は two-in one-out の3通りのスピン配置を示す．

[1] M. J. Harris, S.T. Bramwell, D.F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2554.

[2] A.P. Ramirez, A. Hayashi, R.J. Cava, R. Siddharthan and B.S. Shastry, Nature **399** (1999) 333.

[3] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, Science **294**

[4] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi and T. Sakakibara, accepted for publication in J. Phys.:Condens. Matter.

スピンアイス化合物の低温磁化

東大物性研　　榊原　俊郎、田山　　孝、廣井　善二
九州工大工　　松平　和之、高木　精志

パイロクロア化合物$Dy_2Ti_2O_7$では、四面体構造の頂点に位置するDyモーメント間の強磁性的相互作用と強いイジング異方性との競合のために、基底状態に巨視的な縮重度が残る。この縮退は磁場によって解かれるが、その過程は磁場方向によって異なり[111]方向では2段階に起こることがモンテカルロシミュレーションで示されている。即ちまず弱磁場で2-in, 2-out構造を保った（巨視的縮重度を残した）磁化プラトーが現れ、さらに磁場を上げていくと2-in, 2-out構造を破るスピンフリップが起きる。我々は$Dy_2Ti_2O_7$の[111]方向の磁化過程を希釈冷凍機温度まで測定し、1K以下の温度で明瞭な磁化プラトーおよびスピンフリップ（約0.9T）を観測した。さらにこのスピンフリップにおける微分磁化率の温度変化を詳細に調べたところ、0.4K付近に向かって発散的に増大しそれ以下の温度でヒステリシスを伴う1次相転移が現れることが新たにわかった。0.37K, 0.19Kおよび0.05Kにおける磁化曲線を図に示す。

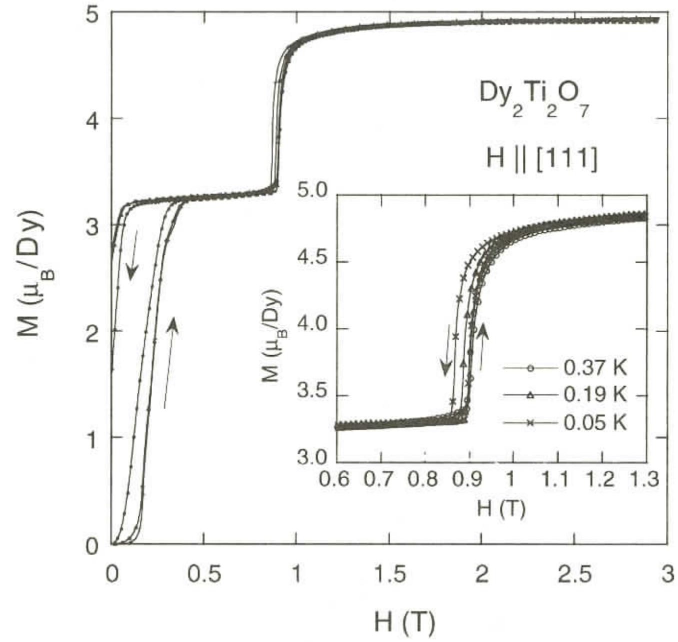


図1：$Dy_2Ti_2O_7$の[111]方向における低温磁化過程。
挿入図は0.9T付近の拡大図。

磁化プラトー状態には残留エントロピーがあり、その値は最近比熱測定からおよそ0.8J/K・mol・Dyと評価されている。0.9Tにおける1次転移はこの残留エントロピーが解放される相転移と考えられる。実際、転移磁場の温度依存性(dH_c/dT~0.08T/K)からClausius-Clapeyronの式を使って転移に伴うエントロピー変化を評価すると、残留エントロピーのかなりの部分が解放されていることがわかった。この1次転移は対称性の変化を伴わない液相-気相転移型であり、臨界点が0.4K, 0.9T付近にあるものと考えられる。それ以上の温度では状態変化は連続的である。

磁場中イジング・パイロクロアの磁性体の基底状態エントロピー

東京大学理学部　　宇田川将文、小形　正男

最近行われた松平氏らの実験で$Dy_2Ti_2O_7$の[111]方向に磁場をかけたところ、$T \simeq 0.4K$、$H \simeq 2-8kOe$の範囲で、磁化及びエントロピーにプラトーが観測された。$Dy_2Ti_2O_7$は[111] 方向に垂直な方向からみると、三角格子の平面とカゴメ格子の平面が交互に積層している。観測された磁化の値などを考慮すると、プラトー領域では各平面上のイジング・スピンは次の規則に従って配位していると考えられる。
「三角格子平面上のイジング・スピンは全て磁場の方向にそろい、カゴメ格子平面上のイジング・スピンはice rule を満たすように配位する。」
この規則に従うスピン配位はマクロな数存在し、従って有限のエントロピーをもたらす。本研究ではこのエントロピーの値を厳密に計算し、松平氏らの実験結果S=0.8±0.1(J/K mole-Dy) と比較した。

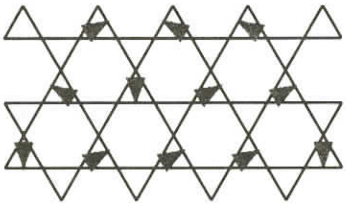


Fig.1 spin configuration on kagome lattice

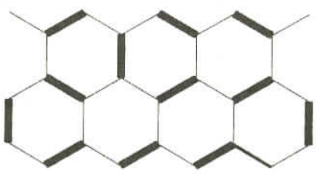


Fig.2 an example of dimer configuration

エントロピーに寄与するのはカゴメ格子上のスピンである。上記のスピン配位の規則をこの平面に関して翻訳してやると、(Fig.1) に見られるように
「隣り合う三角形ごとに交互に1-in 2-out, 2-in 1-out でスピンが配位する。」
となる。(Fig.1 では図の都合上、1-in 2-out の三角形に対してはin, 2-in 1-outの三角形に対してはout のスピンのみ表示した。)このルールから生じるエントロピーを見積もるために、Pauling の考案した近似法を用いる事が出来る。この近似法はもともと、氷結晶中のプロトン配位から生まれるエントロピーを評価するために考案されたものである。Pauling の近似法を用いてS=0.579(J/K mole-Dy) という値を得る事が出来た。但し、氷のエントロピーに対するPauling の近似法の欠点として、近似の精度が評価できない事という事がある。しかしながら今考えている問題では次に述べるようにエントロピーを厳密に計算することができ、Pauling の近似の精度も確かめる事が出来る。綿密な計算を行うためにはまずスピン配位の問題を、六角格子をダイマーで隙間無く覆うやり方が何通りあるか考える問題にmap する必要がある (Fig.2)。ダイマーの問題は正方格子については、Kastelyn, Fisher, Temperley によって解かれている。Fisherの方法は、各格子点にお互い反交換する演算子を定義し、ある形の演算子積を構成してトレースを取ると格子をダイマーで隙間無く覆うやり方の総数が求まる、というものであった。我々はFisherの方法を六角格子に応用し、S=0.671(J/K mole-Dy)という値を得る事が出来た。なお、この値はdual変換によって六角格子のダイマー問題を三角格子のイジング・モデルと関係づける事によって得る事も出来る。

結論として、厳密解を用いる事によりエントロピーに対してPauling の近似よりも良いestimate を与える事が出来た。また、Pauling の近似の精度を厳密解と比較する事により、評価する事が出来た。以上が本研究の成果である。

スピンアイスの磁化過程

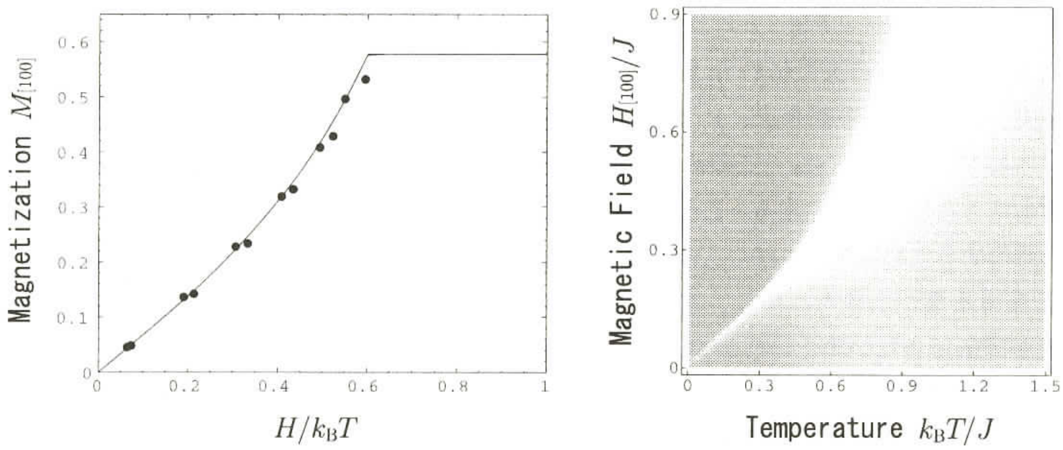
北大理　　山梨 顕友、吉田　俊一、根本　幸児

Harris 等は最近接相互作用のスピンアイス模型でモンテカルロシミュレーションを行った結果として、低温での[100]方向の磁化過程における一次相転移の存在を指摘し、液相 - 気相相転移に類似した相図を描いている[1]。今回、この指摘について上の模型の低温極限における磁化過程を調べた結果を発表した。用いた手法は主にクラスター変分法[2]と転送行列法である。最近接相互作用の Ising スピンアイス模型、及びその低温弱磁場極限（アイスルール極限）の模型を用いた。

$$\mathcal{H}(\sigma_1, \cdots, \sigma_N) = J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \sum_i H_i \sigma_i, \quad \sigma_i = \pm 1 .$$

ここで、アイスルール極限とは $H/k_{\rm B}T$ を有限に保ったままで $J/k_{\rm B}T \to \infty$ とする極限操作である。このアイスルール極限の下で、変数は $H/k_{\rm B}T$ のみとなる。

クラスター変分法による解析の結果、有限温度で急激な物理量変化が現れるが、厳密には相転移でなく、アイスルール極限でのみ相転移が存在することが判明した。また、転送行列の結果から、有限サイズ（$n \times m \times \infty$ の単位胞からなる系）の場合には低温弱磁場下で系の有限性に起因すると考えられる複数の相転移が起こり、$n \times m \to \infty$ 極限では、クラスター変分法の結果に漸近していくであろうことが予想された。アイスルール極限での相転移を支持する結果となった。アイスルール極限での相転移について、両手法において定量的に無矛盾な結果を得た。その転移点はアイスルール極限における環境変数 $H/k_{\rm B}T \simeq 0.6$ である点であることが分かった。



図（左）アイスルール極限での磁化。実線はクラスター変分法の結果。点は転送行列法（サイズ 2 × 6 × ∞）の結果であり、有限サイズ効果による転移点における磁化の不連続点の中点を取ったもの。サイズを大きくすると転移点が増え、滑らかな磁化曲線に近づく。（右）クラスター変分法による比熱の温度磁場依存性の濃淡図。淡い色が大きい値となっている。低温弱磁場下では相転移のようなピークが現れているが、このピークは厳密には相転移ではない。転送行列法の結果も $n, m \to \infty$ でこの結果に漸近すると予想される。

[1] M. J. Harris *et al.* Phys. Rev Lett. 81 (1998) 4496.

[2] S. Yoshida *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 948.

高温超伝導セラミックスのカイラルグラス秩序とスローダイナミックス

阪大理　　川村　　光

セラミックス超伝導体とは、ミクロンサイズの多数のグレイン（粒）が弱いリンクを通して結合し、ランダムなジョセフソン・ネットワークを形成した系と見なせる。銅酸化物高温超伝導体は、適当な生成条件下でしばしばこのようなセラミック型の構造をとる。ところで、２つの高温超伝導体間のジョセフソンジャンクションを作ると、銅酸化物高温超伝導体がｄ波超伝導体であることを反映し、超伝導位相が反転するタイプの所謂πジャンクションになる場合がある。超伝導位相をＸＹ（擬）スピン表示すると、これはＸＹスピンを互いに反平行の向きに向けることに対応し、位相間のジョセフソン・カップリングが負（反強磁性的）であることに対応する。これに対し、通常の０ジャンクションでは、位相間のジョセフソンカップリング はもちろん正（強磁性的）である。このようなπジャンクションを奇数個含むような閉ループでは、各グレインの超伝導位相間にフラストレーションが生じ、その結果、最低エネルギー状態で各グレインの超伝導位相角がキャントした状態になり、自発的なループ超伝導電流が流れる。このループ超伝導電流は、スピン系の言葉では、カイラリティ（ベクトルカイラリティ）に対応しており、ルー プ超伝導電流の右回り左回りがカイラリティの符号（プラスマイナス）に対応することになる。セラミックス超伝導体におけるランダムなジョセフソン・ネットワークでは、グレインのランダムな結晶方位を反映して、ランダムにπジャンクションが出現すると期待され、ちょうどこれは、強磁性的 な相互作用と反強磁性的相互作用がランダムに分布したＸＹ型のスピングラスの問題 に対応している。このような系で、零磁場中で温度を下げていくと、時間反転対称性が自発的に破れ、カイラリティが空間的にはランダムに時間的には凍結したような新しいタイプの熱平衡グラス相が出現するのではないかという理論的指摘がなされており、カイラルグラス相と呼ばれている。講演では、カイラルグラス相に関わる理論的予言と数値シミュレーションの結果を簡単に紹介し、あわせて関連したいくつかの実験結果についても触れた。特に、カイラルグラス相で期待される、スピングラスと類似のエイジングやメモリー効果等のスローダイナミックスの紹介に重点を置いた。

H. Kawamura and M.S. Li, PRB 54 (1996) 619; PRL 78 (1997) 1556; J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 2110; PRL 87 (2001) 187204; H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.A (2000) 281; M.S. Li, P. Nordblad and H. Kawamura, PRL 86 (2001) 1339.

μSR test of the Chiral Glass Ordering in the Superconducting Ceramic with Anisotropic Pairing Symmetry

Y. Ajiro (Kyusyu Univ.), M. Hagiwara (Kyoto Inst. Tech),
I. Watanabe (RIKEN), M. Matsuura (Fukui Inst. Tech),
H. Kawamura (Osaka Univ.), K. Koyama (Tokushima Univ.),
H. Deguchi (Kyusyu Inst. Tech), T. Asano (Kyusyu Univ.),
and K. Nagamine (RIKEN)

A new type of the ordered phase, a chiral glass phase, in the high - T_C ceramic is explored by ZF - μSR technique. This new phase is predicted to appear in the high - T_C ceramic with regulated sub - micron size homogeneous grains, which contains the frustrating inter - grain Josephson junction networks caused by the d - wave nature of superconducting order parameter. Aiming to detect the weak but finite internal fields produced by the freezed spontaneous chiral loop supercurrent which is expected to appear in the chiral glass phase, we measured, carefully and in detail, the ZF - time spectrum of muon decay on the selected $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ ceramic samples as a function of temperature from 150 K down to 5 K.

At the test run, we obtained very promising results. For the analysis of the ZF - time spectra, we used the product fuction of the well - known Kubo - Toyabe function and an exponential function,

$$G_z(t) = G_z^{KT}(t) \bullet \mathrm{ext}(-\lambda t),$$

which arises if there is an additional source of magnetic field that convolutes with the field distribution of the nuclear dipoles. According to our analysis, the depolarization rete increases gradually down to about 100 K, then keeps constant at 100 - 50 K, and further increases relatively rapidly below 45 K. The examined sample is well characterized and exhibits two distinct transitions at T_{C1}=90 K and T_{C2}=42 K, corresponding to the intra - and inter - grain superconducting transitions.

Stimulated by the above result, we have performed a systematic study to check the sample dependence of these anomalous behaviors, in order to confirm if the observed behavior may correspond to the signature of these transitions, especially to the predicted chiral glass phase below T_{C2} or not. From experimental point of view, it is important to notice that TC2 is tunable: T_{C2} is believed to be induced by the inter - grain coupling and, therefore, it is controlled by adjusting the sintering conditions.

For this purpose, we prepared four well - characterized samples with different transition temperatures: $YBa_2Cu_3O_7$ with T_{C1} =90 K and T_{C2} =86 K and three kinds of $YBa_2Cu_4O_8$ with the same TC1=80 K but with the different T_{C2}=50 K, 21 K and no T_{C2}. The exact location or non - existence of T_{C2} was firmly confirmed by the magnetization measurements, to say nothing of that all samples exhibit the intra - grain superconducting transition at T_{C1} =90 K or 80 K. From the systematic study, it is now evident that we detedted the weak magnetic field of order 100 mG which appears at 50 K far below T_{C1} =90 K. However, at the same time, it is clear that the observed behavior is very similar for four samples under investigation which have different transition temperatures associated with the predicted chiral glass phase.

In conclusion, although we succeeded in detecting an anomalous magnetic field in the superconducting state, we have to recognize, at the present stage of analysis, that the appearance of the weak field is not correlated with the occurrence of the predicted chiral glass transition at T_{C2} . At least, we can say that the predicted spontaneous chiral loop supercurrent associated with the lower transition at T_{C2} was not detedted from our measurements.

YBCO超伝導セラミックスにおけるカイラルグラス相と常磁性マイスナー効果

九工大工　　出口　博之
徳島大総合科　　小山　晋之

d波の超伝導セラミックスにおいては、新しい自由度カイラリティに関する秩序、カイラルグラス相が川村らによって提唱され、$YBa_2Cu_4O_8$や$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$のセラミックスを用いた実験的検証が松浦グループや我々によって進められてきた。[1),2)] 今回、$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$セラミックスを用いて弱磁場および零磁場下での磁化測定を精密に行い、冷却法の違いにより、グレイン間グラス転移に伴う磁化率の異常や常磁性マイスナー効果を観測したので報告する。

試料作成は、共沈法により生成されたサブミクロンサイズの原料粉末を大気中820℃で24時間の仮焼を行い、プレス成形後、グレインの成長を抑えるため同じ条件で焼結を行った。電顕観察の結果、グレインサイズは約0.2μmでよく揃っていることが確認された。

磁場 H=1Gの直流磁化測定では、過去に報告した$YBa_2Cu_4O_8$ や $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$のセラミックスの結果と同様、零磁場冷却磁化M_{ZFC} および磁場中冷却磁化 M_{FC} はグレイン内超伝導転移T_{C1}(=90K)からマイスナー磁化が出現し、グレイン間超伝導転移 T_{C2} より低温で両者の差が生じ、熱残留磁化が出現するという二段階の超伝導転移が見られる。零磁場下での非線形磁化率では T_{C2} において鋭い負の発散が見られ、グラス転移を示唆している。弱磁場下でのグラス転移の磁場依存を詳しく調べると、零磁場冷却においては M_{ZFC}/H は H<1GでT_{C2} において鋭いピークが出現し、磁場増加とともになまる。温度下降時の磁場中冷却(FCC)の M_{FCC}/H においても図１のように同様なピークと磁場依存がみられた。ところが磁場中で低温まで冷却してから温度上昇時に測定（FCW）したM_{FCW}/H では、T_{C2} より少し高温側から常磁性マイスナー磁化が出現し、弱磁場ほどその磁化率は大きくなり低温で飽和する(図2)。これはZFCやFCCでは熱平衡状態に対応して、弱磁場下においてπ - ringのオービタル電流によるモーメントが相互作用によりChiral - Glass相に転移するが、急冷のFCWの場合長い緩和時間のためオービタルモーメントが磁場に配向した状態(Chiral Paramagnet)を保つので常磁性マイスナー磁化が現れると解釈される。

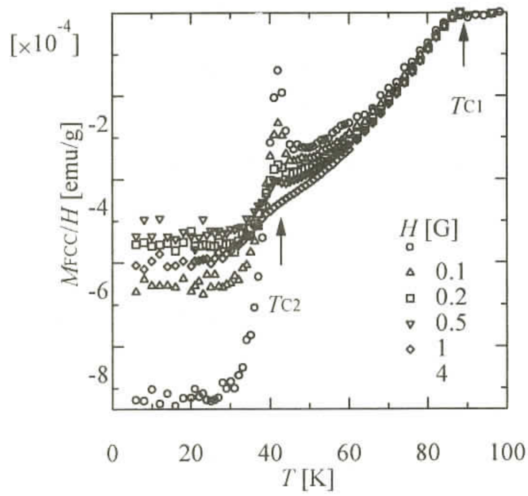


図１　M_{FCC}/H の磁場依存性

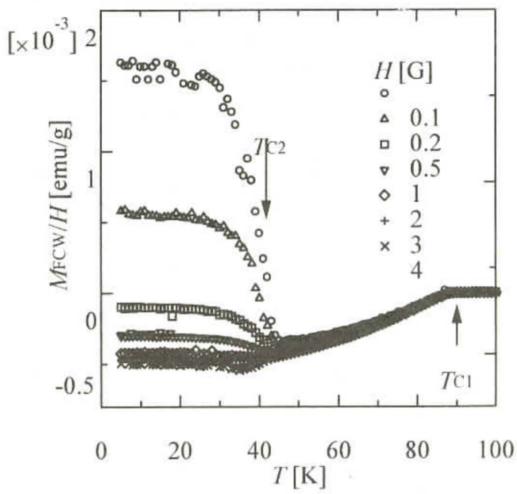


図２　M_{FCW}/H の磁場依存性

1) 物性研究Vol.75,No.1 (2000) 「フラストレーションとカイラル秩序」研究会報告
2) H.Deguchi, K.Koyama *et al.* : J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 1081 - 1083.

希薄磁性半導体のスピングラス・強磁性ハーフメタル転移を用いた脳型メモリ・脳型演算装置
－第一原理計算によるマテリアル・デバイスデザイン－

阪大産研　　吉田　　博、佐藤　和則

第一原理計算に基づいて、3d遷移金属や希土類金属を希薄にドープしたⅢ-Ⅴ族化合物半導体(GaN, GaAs)やⅡ-Ⅵ族化合物半導体(ZnO, ZnSe)の反強磁性的スピングラス絶縁体相からハーフメタリック強磁性相への転移について、3d遷移金属磁性不純物の原子番号依存性および濃度依存性、p型およびn型キャリアー濃度依存性、強磁性転移温度、不純物の入る結晶学的位置に関する依存性などを定量的に予測し、これらのメカニズムと一般則を解明し、報告をした。図は、II-VI族半導体をベースとした希薄磁性半導体のスピングラス状態及び強磁性ハーフメタル状態の安定化エネルギーと、濃度依存性、キャリアー濃度依存性に関する物性予測の一例である。最近になり、これらの新機能物質は、MBEなどの非平衡結晶成長法により実際に合成され、(Ga,Cr)N, (Ga,Mn)N, (Ga,Gd)N, (Zn,V)O, (Zn,Co)O, (Zn,FeCo)O, (Zn,Cr)Te, (Zn,Cr)Seなどでの高い強磁性転移温度を持つものがデザインに基づいて実際に実験的に合成されている。

図1 II-VI族半導体に遷移金属をドーブした時の強磁性安定化エネルギー

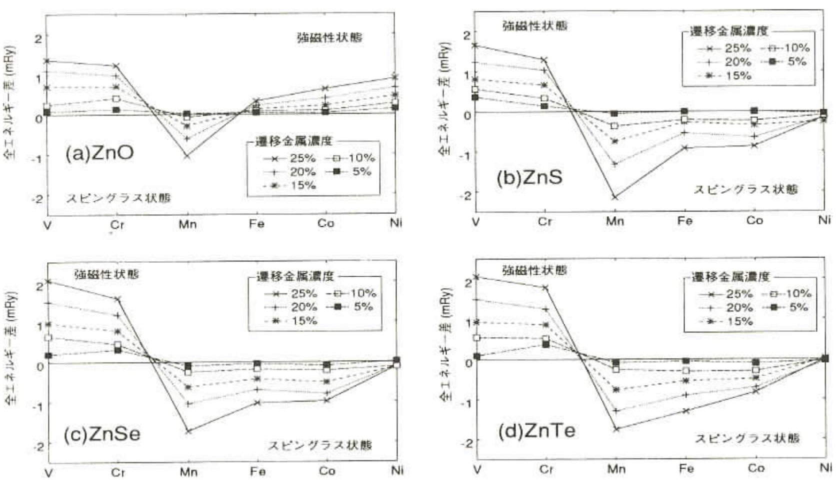
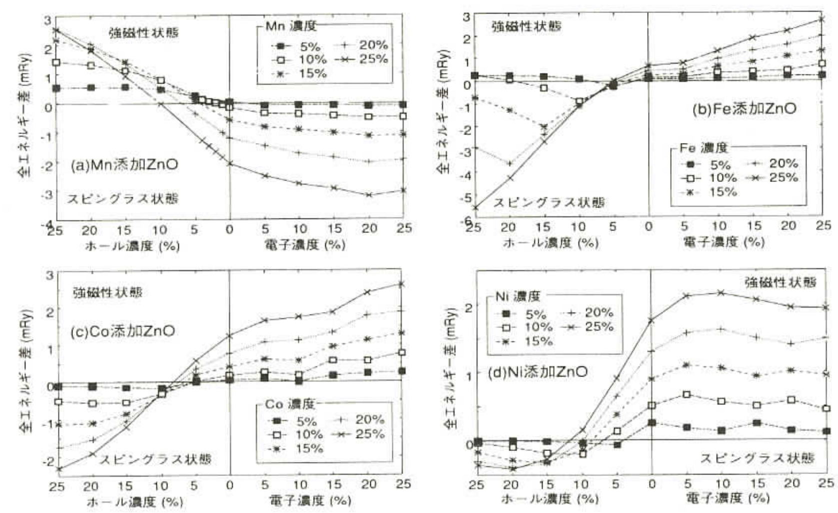


図2　ZnO：遷移金属系の強磁性安定化エネルギーのホール濃度および電子濃度依存性



このような、第一原理計算による、実験データを一切用いない理論計算に基づくマテリアル・データベースを基に、電子やホール濃度を制御したり、円偏光励起によるスピン・フリップによりスピングラス絶縁体相から強磁性ハーフメタル状態への転移を利用した、ちょうど人間の脳のような働きをする脳型メモリや脳型演算装置、シリコンCMOS - FETを必要としない超高速磁性半導体MRAM, およびp型・n型透明強磁性半導体を用いた完全円偏向スピン半導体ＣＷレーザ等についてのマテリアル・デバイスデザインについての最近の研究成果を報告した。

1．吉田博、佐藤和則　（JP2001 - 369900）：磁性半導体を用いた脳型メモリおよび脳型演算装置およびその使用方法。
2．吉田博、荒木和也、佐藤和則　（JP2002 - 166803）：ランタン系希土類及びアクチニウム系希土類を含む強磁性VI 族系半導体、強磁性III - V族系化合物半導体、または強磁性 II - VI 族系化合物半導体とその強磁性特性の調整方法。
3．吉田博、佐藤和則　（JP2002 - 019409）：磁性半導体を用いた円偏光スピン半導体レーザーおよびレーザー光の発生方法。
4．吉田博、佐藤和則　（JP2002 - 177540）：シリコンCMOS - FETを含まない磁性半導体磁気抵抗ランダムアクセスメモリー装置。
5．吉田博、佐藤和則　（JP2001 - 059303）：遷移金属を含有するIII - V属系窒化物 (GaN, AlN, InN, BN)およびその強磁性特性の調整方法。
6．吉田博、佐藤和則　（JP2001 - 059195）：遷移金属を含有するIII - V属系化合物 (GaAs, InAs, GaP, InP)およびその強磁性特性の調整方法。
7．吉田博、佐藤和則　（JP2001 - 059164）：遷移金属を含有するII - VI属化合物 (ZnTe, ZnSe, ZnS, CdTe, CdSe, CdS)およびその強磁性特性の調整方法.
8．吉田博、佐藤和則　（JPH11 - 247959）：強磁性ｐ型単結晶酸化亜鉛およびその製造方法。
9．吉田博、佐藤和則　（PH11 - 308911）：遷移金属を含有する強磁性ZnO系化合物およびその強磁性特性の調整方法.

3次元ハイゼンベルグ模型におけるカイラリティ機構とスピングラス転移

東大物性研　　福島　孝治

パイロクロア系のように幾何学的な構造が起因となるフラストレート磁性体とは対照的に、ランダムネスが起因となる典型的なフラストレート磁性体として、スピングラス系が挙げられる。Cannela - Mydoshによる帯磁率の温度依存性に鋭いカスプが観測されて以来、実験・理論の双方によりスピングラス磁性の理解が深まったが、原点であるスピングラス磁性の相転描像については必ずしもよく理解されているとは言えない状況である。講演では、実験的に観測されているハイゼンベルグ型スピングラス系のスピングラス相転移の解釈について、新しい視点としてのカイラリィ機構の紹介とカイラリティ機構の仮定の正当性を検証するための数値計算の結果を報告した。

最近、川村によってカイラリティ機構と呼ばれる新しい解釈が提唱された。カイラリティ機構では、2段階のステップでスピングラス相転移を説明する。まず、異方性の無い等方的なハイゼンベルグスピングラスにおいて、スピンがランダムに凍結する通常のスピングラス転移を伴わない、カイラリィがランダムに凍結する熱平衡相転移（カイラルグラス相転移）が有限温度で実現すると考える。カイラルグラス相は、鏡映対称性のみが自発的に破れ、回転対称性は破れていない状態に対応する。そこでは、スピン自身の秩序は伴わないので、スピングラス相転移は実験的に観測されない。カイラリティ機構では、現実のスピングラス磁性では必ず存在する弱いランダム磁気異方性がスピンとカイラリィを混ぜると考える。異方性がある場合は回転対称性は既にエネルギー的に無くなっているので、カイラルグラス相ではスピン自身も常磁性状態に留まっていることはできない。すなわち、カイラリティ機構では、カイラルグラスが実験的に観測されるスピングラスの正体ということになる。

我々は、カイラリティ機構の上記の2つの仮定を3次元ハイゼンベルグスピングラス模型の大規模平衡モンテカルロ計算により詳しく調べた。異方性のない系の結果は、第一の仮説の正当性、すなわち、スピングラス秩序を伴わないカイラルグラス相への有限温度転移が実現していることを強く示唆している。また、我々のカイラルグラスの指数はイジングスピングラス系とは有意に異なり、むしろCuMn等のハイゼンベルグスピングラス磁性のそれに近いことがわかった。カイラリティ機構によれば、現実のハイゼンベルグスピングラスの性質はカイラルグラスのそれを見ていることになり、この結果は期待されるところである。一方で、異方性による第2の仮説についても、ランダム磁気異方性を導入した模型の計算より、スピン - カイラリティ混成を示唆する結果を得ている。特に、動的臨界現象においては、異方性の効果がスピングラス相関期間に顕著に現れることがわかった。

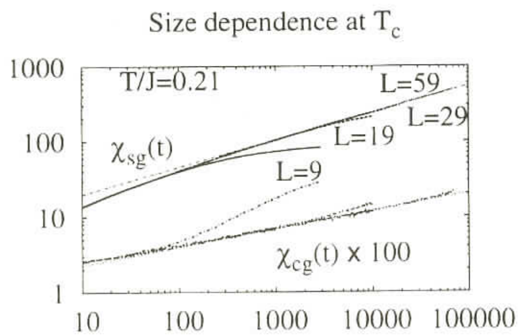
3次元ハイゼンベルグ模型におけるスピングラス転移

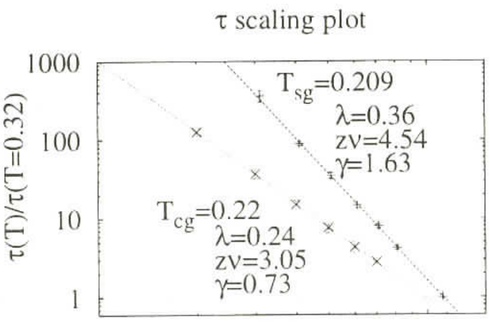
東北大工　　中村　統太

実験で観測されるスピングラス転移が理論的に説明可能がどうか、という問題は長い間解決を見なかった。現実に即したハイゼンベルグ模型ではスピングラス転移は起きないというのが定説であったからである。川村はカイラルグラス転移によって、スピングラス転移が二次的に引き起こされる「カイラリティ機構」を提案したが、[1] スピングラス転移は単独で起こり得るという計算が松原らによって最近なされた。[2] 我々はこの問題を解決するために、非平衡緩和法を用いた大規模計算を行い、スピングラス転移とカイラルグラス転移が同時に起こることを見出した。[3]

計算方法は、完全パラ状態からの非平衡緩和でサイズ∞でのスピングラス帯磁率の増大する振舞いを各温度で観測し、それを用いて有限時間スケーリング解析によって転移点を求める方法を採った。スローダイナミクス系のシミュレーションでは平衡状態を実現するのが極めて困難なため、この手法が効率的である。実際、3次元イジングスピングラス模型による予備計算では、求められた転移温度、臨界指数が従来の計算結果を忠実に再現することを確認した。

計算結果は、転移温度が$T_g=0.21^{+0.02}_{-0.03}$、スピングラス帯磁率の指数が$\gamma_{sg}=1.6^{-0.2}_{+0.8}$、相関長の指数が$\nu_{sg}=0.9^{-0.2}_{+0.4}$、そして動的臨界指数$z=5.5\pm0.5$であった。求められた転移点直上での確認計算を示したのが下の左図である。1000ステップ程の初期緩和の後に巾発散が見られ、その傾き($\gamma/z\nu$)もスケーリングで求められたものと一致した。更に、この図で注意しなければならないのは、有限サイズ効果が極めて早く現れていることである。平衡シミュレーションが主に行われているサイズ（$L<20$）では、初期緩和の段階ではそれが現れている。その様なサイズでも平衡状態に達するにはこの時間スケールの10^3倍程度の時間が必要なことを考えると、遅い理由は有限サイズ効果であり、無限系の緩和は極めてシンプルで、1000ステップ程の初期緩和の後に臨界緩和が無限まで続く、というシナリオが十分成り立つ。右図はスケーリングプロットを示した。$T_{sg}\sim0$でやると明らかにスケーリングからはずれ、$\gamma\sim10$という見積もりを与えてしまう。





参考文献

[1] H. Kawamura, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3785.

[2] S. Endoh, F. Matsubara, and T. Shirakura, J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1543.

[3] T. Nakamura and S. Endoh, cond-mat/0110017.

ハイゼンベルグスピングラスの磁場中相転移

阪大理　　今川　大輔、川村　　光

実験的には多くのスピングラス磁性体，とりわけカノニカルスピングラスとして過去多くの研究がなされてきた希薄磁性合金スピングラスにおいては，磁気異方性が弱く，ハイゼンベルグ型とみなせることが知られている。したがって，スピングラスの物性，とりわけスピングラス秩序化の機構を理解するためには，3次元のハイゼンベルグスピングラスについての研究が不可欠である。しかしながら，多くの研究がイジングスピングラスに関するもので，ハイゼンベルグスピングラスに関する研究はイジングスピングラスのものに比べて圧倒的に少ない。これは，等方的な3次元ハイゼンベルグスピングラスでは，有限温度スピングラス秩序が無いと考えられてきたことに起因していると考えられる。従って，3次元ハイゼンベルグスピングラスの磁場中の秩序化現象に関する研究は殆んど手付かずのままである。

このような状況を鑑み，スピンに加えカイラリティーという自由度を考慮した「カイラリティー機構」の立場から，再び3次元ハイゼンベルグスピングラスの相転移・臨界現象を考察しなおす動きが現われ，数々の興味深い結果を出してきている[1]。ここで，カイラリティーとは，フラストレーションやランダムネスによって発生するエネルギー的に等価な右手系・左手系に対応する立体スピン構造を表すイジング的な量で，フラストレーション系ではこのカイラリティーが相転移に重要な役割を果たすことが多い。

そこで，我々は，スピンおよびカイラリティー自由度に注目した，有限磁場中での3次元ハイゼンベルグスピングラスの秩序化現象について，熱平衡モンテカルロシミュレーションを用いて調べた[2,3]。その結果，有限磁場中でも零磁場と同様の，通常のスピングラス秩序を伴わない，カイラリティーがランダムに凍結するカイラルグラス転移が有限温度で起こることがわかった。また，外部磁場と変化させて，カイラルグラス転移温度の値を追うことで磁気相図を描いてみると、カイラルグラス相は，零磁場でのカイラルグラス転移温度の10倍近い磁場に至るまで，相転移温度は変化せず安定であることが示された。さらに，カイラリティーの臨界指数を求めてみると，零磁場中の指数と誤差の範囲内で一致し，現実の物質の値に近い値を与えることもわかった。これらは，カイラリティー機構に矛盾しない結果である。

近年，以上の結果を支持する実験結果も報告されており，スピングラスの秩序化現象の解明に新局面を切り開きつつある。

参考文献

[1] K. Hukushima and H. Kawamura: Phys. Rev. **E61** (2000) R1008.
[2] H. Kawamura and D. Imagawa: Phys. Rev. Lett., **87** (2001) 207203.
[3] D. Imagawa and H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn., **71** (2002) 127.

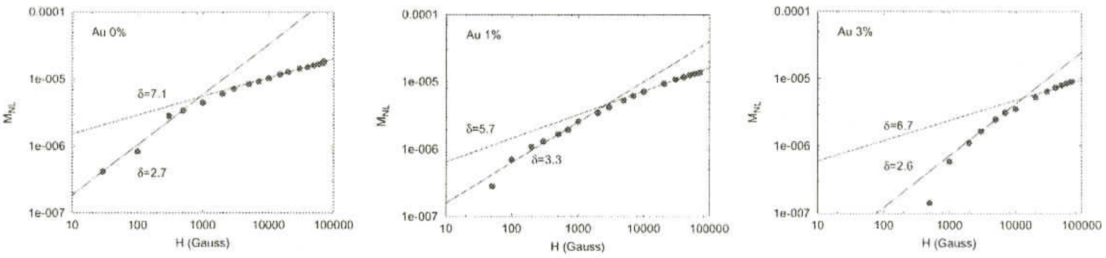
スピングラス転移のカイラリティ機構の実験的側面
臨界現象とクロスオーバー

阪大理　　谷口　年史

磁性合金スピングラス (AuFe, AgMn, CuMn etc) は最初に発見されたスピングラスであり、カノニカルスピングラスと呼ばれ最も詳細に研究が行われてきた物質群である。この系での実験結果は平均場理論 (SK モデル) との比較を通してスピングラス研究に重要な役割を果たしてきた。カノニカルスピングラスは比較的異方性が弱いためハイゼンベルグスピングラスと考えられているが、理論的には 3 次元ハイゼンベルグスピングラスが有限温度でスピングラス転移をするかは未解決の問題である。最近 Kawamura によりこれらのカノニカルスピングラスでの実験結果の解釈に様々な問題点があることが指摘され、この問題点を克服するためにカイラリティ機構が導入された[1)]。カイラリティ機構による解釈は平均場理論での解釈が困難な実験結果を一見自然な形で説明できるが、カイラリティそのものが現段階では観測不可能なため、この仮説から導かれる様々な予言を詳細に検討する必要がある。その一つがスピングラス転移の臨界指数である。スピングラス転移のオーダーパラメータを Edwards - Anderson オーダーパラメタ q_{EA}とすると

$$q_{EA} \approx \varepsilon^{\beta}\,(T < T_g),\;\; q_{EA} \approx \chi_2 H^2 \approx \left(H^2\right)^{1/\delta}(T = T_g),\;\; \chi_{SG} \approx \chi_2 \approx \varepsilon^{-\gamma}$$

のように臨界指数が定義される。ここでχ_{SG}はスピングラス帯磁率、χ_2は非線形帯磁率である。カノニカルスピングラスの臨界指数は多くの研究者によって求められているが、その値について統一された解釈は存在しない[2,3)]。そこで我々は異方性を制御したハイゼンベルグスピングラス系 (Ag,Au)Mn 5.7%Mn (0,1,3%Au)で詳細な磁化測定から臨界指数の値を求めることを試みた。



上の図は臨界指数δの測定結果である。M_{NL}は非線形磁化である。一見磁場領域でδの値が異なり、異方性によりイジングスピンからハイゼンベルグスピンへクロスオーバーしているように解釈できる。しかしこの解釈には注意が必要である。この解釈が正しいのは$M_{\mathrm{NL}}=\chi_{\mathrm{SG}}\mathrm{H}^2$つまり$\chi_{\mathrm{SG}}=\chi_2$の場合であるが、高磁場でこの条件件が成立しているか疑問である。実際初期の研究ではスピングラス転移の臨界指数は同じ物質でさえ異なる値が報告されていたが、臨界領域を注意深く考察した実験ではほぼ同一の臨界指数が得られている[3,4)]。そこで我々はさらに温度、磁場領域を選びながらスケーリング則による解析を行った。その結果異方性の変化にも関わらず臨界指数は$\beta = 0.9$, $\delta = 3.0$, $\gamma = 2.3$となり過去に報告されている値と一致した。しかしスケーリング関数は単一にはならず、異方性に対する何らかの考察が必要と思われる。

1) H.Kawamura Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3785.
2) R.Omari etal. J. de Phys. **44** (1986) 1069.
3) H.Bouchiat J. de Phys. **47** (1986) 71.
4) T.Taniguchi etal. J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3520.

スピングラスにおけるエイジング現象－若返り効果と記憶効果

東大物性研　高山　一、福島　孝治

エイジング現象とは、スピングラス（SG）の低温SG相におけるきわめて遅い平衡化過程に伴って現れる現象である。SG温度 T_1 へ急冷した後、時間 t_{w1} 温度を一定に保つ（等温過程）、続いて温度 T_2 へシフトし時間 t_{w2} 待ち（温度シフト過程）、温度 T_1 に戻してその後の緩和を追う（温度サイクリング過程）、など種々のプロトコルによる詳細な研究が進められている。これらの研究にはエイジング現象を通してSG相の実態を明らかにしようとする狙いがある。

最近特に注目されているのが、若返り効果と記憶効果が共存していると見える現象であり、その典型の一つが、温度差 $\Delta T = T_1 - T_2$ が比較的大きい温度サイクリング過程で観測されている。すなわち、第一の温度変化後のac磁化率は、あたかもシフト前の温度 T_1 でのエイジングを受けなかったように振舞い（若返り効果）、しかし、第二の温度変化で温度 T_1 に戻された後のac磁化率は、T_2 へのシフト直前の（T_1 で時間 t_{w1} のエイジングを経過した）ac磁化率に連続的につながり、系は最初の t_{w1} までのエイジングを記憶していたと見なせる（記憶効果）。この一見相反する二つの効果の共存の機構を明らかにするべく、我々は３次元EAイジングSG模型におけるエイジング現象に関してシミュレーションによる研究を進め、現在、以下のような描像を考えている。

1. **SG相関長（＝平均SGドメインサイズ、$R_T(t)$）の成長**：温度 T の等温過程において $R_T(t)$ は温度に依存した速度で成長する。シミュレーションでは実はレプリカ重なり関数の相関長として $R_T(t)$ を具体的に評価でき、その結果は $R_T(t) \sim (t/t_0)^{0.15(T/T_c)}$ でよくフィットされる(t_0 は微視的時間単位、シミュレーションでは1MCstep)。
2. **平均SGドメインサイズの連続的成長（累加的記憶効果）**：温度シフトによってドメインサイズは温度によって成長速度は変るが、その値は連続的に成長を続ける。これを $R_{T[t]}(t)$ と表す ($T[t]$ は急冷後時間 t までに受けた温度履歴を表す)。
3. **ドメインの入れ子構造**：T_1 から T_2 へ温度シフト後、ドメイン $R_{T[t]}(t)$ 内に、温度 T_2 と局所的平衡にあるサブドメインが成長する。このサブドメインのサイズがほぼ $R_{T1}(t_{w1})$ 程度になる時間スケールを $t_{w1}^{(\mathrm{eff})}$ とすると、$t_{w2} \lesssim t_{w1}^{(\mathrm{eff})}$ ではドメイン（温度 T_1 と局所的平衡）とサブドメイン（温度 T_2 と局所的平衡）は入れ子構造になっているものと想定される（遷移領域）。
4. **有効待ち時間**：ΔT（＞0）が大きい場合、T_2 で $R_{T[t]}(t)$ の成長は遅く、遷移領域では $R_{T[t]}(t) \simeq R_{T_1}(t_{w1})$ であり、前項の $t_{w1}^{(\mathrm{eff})}$ は $R_{T_1}(t_{w1})t \simeq R_{T_2}\left(t_{w1}^{(\mathrm{eff})}\right)$ で与えられる。温度 T_2 の等温過程でドメインサイズが $R_{T_1}(t_{w1})$ まで成長するのに要する時間であり、有効待ち時間と呼ぶ。
5. **記憶効果**：温度 T_2 で成長したサブドメインのサイズ $R_{T_2}(t_{w2})$ を温度 T_1 の等温エイジングで実現するための有効待ち時間は $R_{T_2}(t_{w2}) \simeq R_{T_1}\left(t_{w2}^{(\mathrm{eff})}\right)$ で見積もられる。ΔT が大きいと、$t_{w1}^{(\mathrm{eff})}$ はきわめて小さくなり、温度 T_2 で成長したサブドメインは、温度を T_1 に戻すと直ちにかき消されてしまい、$R_{T[t]}(t = t_{w1} + t_{w2}) \simeq R_{T_1}(t_{w1})$ だけの存在が残る。これが上記の記憶効果の機構と考えられる。
6. **若返り効果**：これは上記３の遷移領域の現象である。ac外場に応答する液滴励起のサイズが入れ子の内側のサブドメインのサイズより小さいと、応答特性はサブドメインが支配的に決定している、すなわち、その外側の $R_{T[t]}(t)$ の存在がマスクされてしまうと考えられる。これが若返り効果を説明する。特に、サブドメインのサイズが、SG平衡相の温度カオス特性を特徴付ける重なり長程度になると、若返り効果はより顕著になるものと考えられる。なお、サブドメインは温度 T_1 に戻すと直ちに消されてしまう（前項４）、という意味で若返り効果と記憶効果とは無理なく両立する。

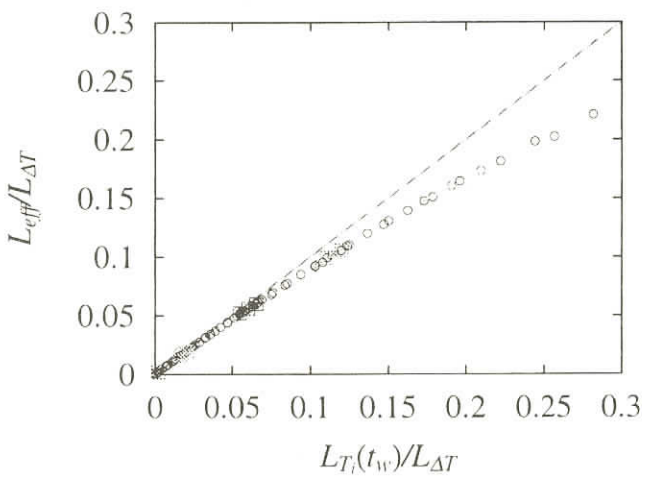
スピングラスの特異な連続リエントラント転移－温度カオス効果－と動的メモリー効果

大阪大学　理学部　　吉野　　元

スピングラスなどランダムにフラストレートした系のグラス相の各温度の平衡状態はぎりぎりの安定状態であって、僅かな温度変化や相互作用の変化などにともなって大域的に全くことなった新たな凍結パターンにとって変わられる、という予想がある。いわばグラス相転移温度以下は連続的なリエントラント転移が起こっているということである。フラストレート系の有限温度ではエントロピー効果によってリエントラント転移が起こる、ということはANNI模型などのように古くから多くの例が知られているがその極端なケースといえ、温度カオス効果などと呼ばれる。これは1980年代半ばにBray - Moore - Fisher - Huse らが現象論的スケーリング理論によって提案したものである。理論的にはその是非が問題であったが最近再び議論が活発になっている。[1] また実験的にも非常に興味が持たれ、エイジング実験の途中で温度シフトを行った際に起こる「緩和再初期化現象」(rejuvenation)のメカニズムの候補と考えられている。

今回の講演ではUppsala大学 (Sweden), の実験グループ (Petra E. Jonsson, Roland Mathieu, Per Nordblad (Uppsala Univ.)) と理研の実験グループ（香取浩子、伊藤厚子）との共同研究に基づく実験データの解析を報告した。用いたサンプルはハイゼンベルグ型スピングラスAg(11 at% Mn)とイジング型スピングラス$Fe_{0.50}Mn_{0.50}TiO_3$である。最近の等温エイジングでのAC帯磁率のスケーリング解析で両方のサンプルの緩和特性は定量的に調べられており[2]、急冷後の時間とともに系の凍結秩序の空間相関長 (domain length) $L_T(t)$ が発達する成長則 $L_T(t) \sim L_0\left[\frac{k_B T}{\Delta(T)}\ln\left(\frac{t}{\tau_0(T)}\right)\right]^{1/\psi}$ のパラメータが決められている。重要なポイントはこの二つのサンプルについて知られている臨界特性に基づいて単位時間$\tau_0(T)$、エネルギー障壁のスケール$\Delta(T)$における臨界ゆらぎの効果を適切に繰り込んだことである。

我々はtwin - experimentとよばれる温度シフトの実験方法を考案し、温度カオス効果を定量的に解析した。[3] まず二つの温度の組（T_1, T_2）を選び二つの共役な実験を行う。まずT_1に急冷し、待ち時間t_w緩和させたあとT_2にシフトしてDC帯磁率の緩和を測定する。この実験でT_1でt_w緩和させた効果がT_2にどの程度寄与しているかを表す有効時間t_{eff}が決められる。次にT_1とT_2を入れ換えた実験をする。得られたt_{eff}を上のdomain lengthの成長則で「長さ」に換算するとシフト直後の相関長さ$L_{eff}=L_{Tm}(t_{eff})$が得られる。その結果[1)] $T_1\to T_2$と$T_2\to T_1$は「長さ」で見ると「等価」な緩和初期化効果$L_{eff}<L_{Ti}(t_w)$を起こしていることが初めて明らかになった。また[2)] この結果はスケーリング理論の予想するoverlap length $L_{\Delta T} = L_0(k_B|T_1-T_2|/J)^{-1/\zeta}$によるスケーリング則に良くしたがうことがわかった（左図、AgMnの例）。



このような緩和再初期化現象（rejuvenation）がある一方、温度を $T_1 \to T_2 \to T_1$ とサイクルさせると最初の温度での緩和の「続き」が起こっている、という「記憶」効果が見られる。ダイナミックスを単にdomainの「大きさ」の成長と捉えると「温度カオス」はメモリーを破壊することになり、記憶効果を説明できない。これは長い間温度カオス効果に対する否定的見解の根拠であった。しかし、これまで見落とされていたdomain 内の秩序パラメータの「強度」の時間発展によってメモリーは説明される。[4]

---

[1] 最近、あるランダムフラストレート系（directed polymer in random media (DPRM)）で温度カオス効果の存在を初めて解析的に明らかにすることができた。この解析では温度カオス効果はある種のレプリカ対称性のやぶれとして起こる。M. Sales and H. Yoshino, Phys. Rev. **E 65** 66131.

[2] P. E. Jönsson, H. Yoshino, P. Nordblad, H. Aruga Katori and A. Ito, Phs. Rev. Lett. 88 257204 (2002).

[3] P. E. Jönsson, H. Yoshino, P. Nordblad, cond - mat/0203444 to appear in PRL

[4] H. Yoshino, A. Lemaitre and J. P. Bouchaud, Eur. Phys. J. B 20 367 (2001), URL http://thmat8.ess.sci.osaka - u.ac.jp/~yoshino/Research/Meeting020621

光照射時におけるスピングラスのエイジング

慶応義塾大学理工学部　　佐藤　徹哉

スピングラス（ＳＧ）秩序相の本質を理解するために、主としてＳＧ相において温度シフト過程、温度サイクル過程などの温度変化を加えた実験プロトコルによりエイジング現象が研究され、ドロップレット描像を基に議論が行われてきた。しかし、温度変化を用いるプロトコルでは、熱励起に伴う緩和時間の変化がＳＧ特有のカオス性などの特徴を曖昧にすること、および温度変化は磁気的相互作用の変化を通して間接的にエイジング現象に寄与することから理論との詳細な比較が困難であるなどの問題点があった。本研究では、これらの問題点を克服するため、半導体ＳＧを用いて光学的なキャリヤ励起により直接的に磁気相互作用を変化させるプロトコルによりエイジング過程を調べる。

試料として$Cd_{0.63}Mn_{0.37}Te$（$Eg = 2.18$ eV）を用い、波長544nm（E>Eg）の緑色He - Neレーザ、または633nm（E<Eg）の赤色He - Neレーザを待時間 t_{w1} ののち t_{w1} の間照射し、t_{w3} 待ったのちに磁場を印加して磁化の時間依存性を観測した。緑色光を用い、t_{w1}=3000 sec、t_{w2}=30sec、t_{w3}=90sec とした場合には、温度上昇ΔＴが0.44Ｋと0.65Ｋのデータにおいて約100secを挟んで２段階の変化が観測される（図１）。緩和率S= d M/d log t にも～100secにおいて鋭いピークが観測される（図２）。一方、t_{w3}を390secに増加すると２段階の変化がみられなくなり、赤色光照射においては、t_{w3}=90sec においても２段階の変化が観測されない。時間～100secにおける緩和率のピーク強度 S_{max}をΔＴに対してプロットすると（図３）、緑色光 t_{w3}=90secでは、S_{max}はΔＴの増加に伴って階段的に変化するのに対して、赤色光では緩やかな変化のみが観測され、さらに、t_{w3}=390 secでは、緑と赤の照射に対して差異が観測されない。

以上の特徴は次のように解釈できる。温度差を考慮した光照射時の有効時間 $t_{T+\Delta T}$ は、t_{w2}=30sec では、ΔT>0.24 Ｋでt_{w3}=90secを越える。これは、ΔＴ>0.24 Ｋでは光照射時に作られたスピン構造が保持されることを意味し、平衡ダイナミクスから非平衡ダイナミクスへのクロスオーバーが観測されることになる。これが緑色光照射時での２段階緩和に対応する。t_{w3}=390 secでは、ΔＴ<0.54 Ｋにおいてはこの条件を満足せず、２段階緩和が観測されない。一方、赤色光照射では t_{w3}=90 secでも２段階緩和が観測されないことは、キャリヤ励起に伴う相互作用変化が生じない赤色光照射ではオーバーラップ長が緑色光照射時よりも長く、このためクロスオーバーが不明瞭になるものと解釈される。以上の結果は、キャリヤ励起に伴う磁気相互作用変化に起因するオーバーラップ長の相違を直接的に見出したものであり、ドロップレット描像を強く指示する。

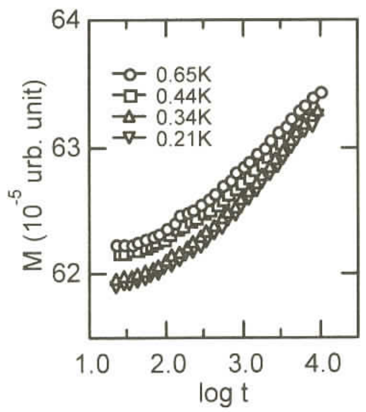


図　1

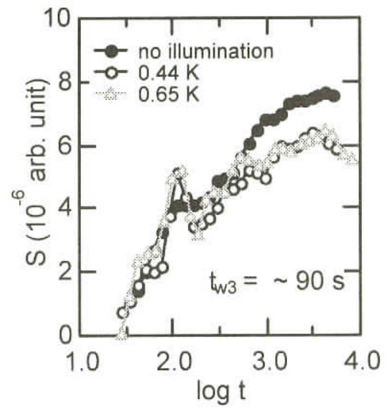


図　2

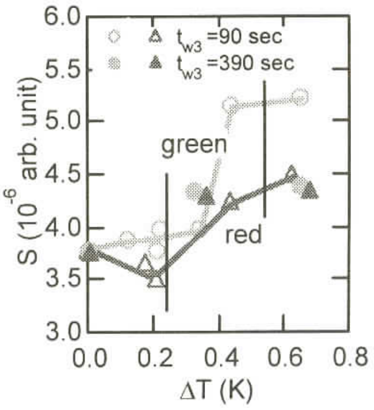


図　3

弱結合領域におけるカイラリティ起源の異常ホール効果

大阪大学大学院理学研究科　　多々良　源、川村　　光

最近Mn酸化物や強磁性パイロクロア金属において変った異常ホール効果が観測されている。これをスピンの立体構造（カイラリティ）に伴うBerry位相によるという説明が，強いフント結合の場合にされた[1,2]。この異常ホールこの効果は位相幾何学的効果で非摂動論的効果と思われていた節があるが，実は磁化と伝導電子が弱くしか結合しない弱結合領域でも現れるはずである。我々はこのことを磁化と電子の交換相互作用を摂動で扱い久保公式を用いて示した[3]。得られたホール伝導度は $\sigma_{xy}^{(3)} = (4\pi)^2\sigma_0 J^3\nu^2\tau\chi_0$ と書ける。ここでJは交換相互作用の定数，σ_0 はBoltzmann伝導度，τ は不純物による寿命，ν は状態密度である。χ_0 は全カイラリティで，任意の３つの局在スピン$\mathbf{S_X}$の組から次の式にしたがって決まる量である。

$$\chi_0 \equiv \frac{1}{N}\sum_{X_i}\mathbf{S}_{\mathbf{x}1}\cdot\left(\mathbf{S}_{\mathbf{x}_2}\times\mathbf{S}_{\mathbf{x}_3}\right)$$
$$\times\left[\frac{(\mathbf{a}\times\mathbf{b})_z}{ab}I'(a)I'(b)I(c)+\frac{(\mathbf{b}\times\mathbf{c})_z}{bc}I(a)I'(b)I'(c)+\frac{(\mathbf{c}\times\mathbf{a})_z}{ca}I'(a)I(b)I'(c)\right],$$

ただし $\mathbf{a}\equiv\mathbf{X}_1-\mathbf{X}_2$、$\mathbf{b}\equiv\mathbf{X}_2-\mathbf{X}_3$、$\mathbf{c}\equiv\mathbf{X}_3-\mathbf{X}_1$ は３つのスピンの作る三角形の３辺のベクトルで，$I(r)\equiv\frac{\sin k_F r}{k_F r}e^{-r/2\ell}$、$I'(r)=\frac{dI(r)}{dr}$ である。ℓ は平均自由行程である。

この式に基づきかごめ格子の場合や，最近のパイロクロアやスピングラスにおける実験[4]を念頭にいれた議論も行った。

ホール効果はフラストレートしたスピン系で重要であるカイラリティを初めて直接測定できる可能性があるという意味で今後が大変興味深い。

[1] J. Ye *et al*: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 3737.

[2] Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa and Y. Tokura, Scinece **291**,2573 (2001).

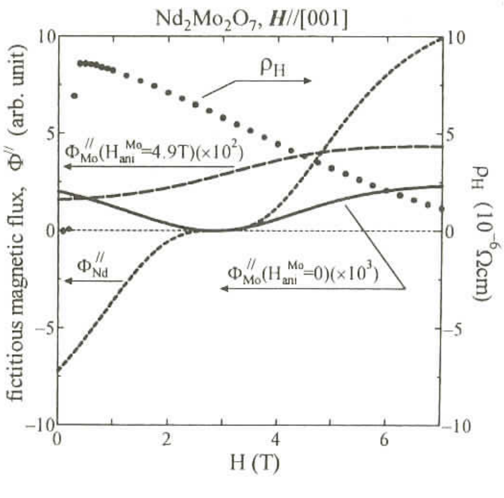
[3] Gen Tatara and Hikaru Kawamura, preprint cond - mat/0204096.

[4] S. Yoshii *et al*: J. Phys.Soc. Jpn. **69** (2000) 3777; Y. Yasui *et al*: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 284; T. Kageyama *et al*: J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 3006.

$Nd_2Mo_2O_7$の磁場に依存した磁気構造とホール効果

名大理、原研先端基礎[A]
安井　幸夫、飯久保　智、原科　浩、影山　健友、伊藤　雅典、佐藤　正俊、加倉井和久[A]

Pyrochlore型化合物$Nd_2Mo_2O_7$では、T_C=93Kで主にMo momentが強磁性磁化を持ってorderし、さらに温度を下げていくと30K 付近からNd - momentのorderが顕著になることが中性子散乱によりわかっている[1]。MoとNdのnet momentは反平行であり、低温ではMoとNdともにnon - coplanarな磁気構造を持っている。この系では約30K以下でホール抵抗ρ_Hの温度・磁場依存性やその異方性に通常の強磁性体の場合とは異なる特異な振舞が観測されている[2]。この振舞を説明するためにnon - coplanarな磁気構造の場合に存在するspin chirality χ ($\equiv S_1 \cdot S_2 \times S_3$)が局所的に仮想的な磁束を作りだしホール伝導に寄与しているという理論が提案され注目される[3]。ρ_Hの特異な振舞とnon - coplanarな磁気構造との関連の有無を知るために、磁場(H//[0$\bar{1}$1])中で中性子回折実験を行い磁気構造が磁場とともにどのように変化していくのかを調べた。Mo - Mo間及びMo - Nd間のexchange fieldやMo及びNd momentsのsingle ion anisotropy（Nd momentは強い一軸異方性を持っておりIsing的である。Mo momentの異方性は小さい。）を考慮すれば、実験結果を再現する磁気構造が温度や磁場の関数として得られる。磁場中においてMo momentはおおよそ磁場方向(H//[0$\bar{1}$1])を向いているが、異方性やMo - Nd間のexchange fieldにより磁場方向から少し傾いていると考えられる。主軸が磁場方向と垂直な方向にある２つのNd momentは、主軸方向にfixされているために磁場の影響を受けない。一方、残りの２つのNd momentは、主軸方向にfixされたまま磁場とともにmomentの平均値が符号反転する。これに伴いMo momentの方向も変わると考えられる。この磁気構造からH//[0$\bar{1}$1]の場合についてまず仮想磁束の磁場依存性を計算した。また、解析により得られたcoupling constant等のパラメーターを用いて、仮想磁束の[001]及び[111]方向の磁場依存性やゼロ磁場下での温度依存性も見積もった。下図に[001]方向に磁場を印加した場合の、仮想磁束の磁場方向成分Φ_{Mo}//及びΦ_{Nd}//の磁場依存性を示す(Mo momentの異方性磁場H_{ani}^{Mo}が4.9 Tの場合と0Tの場合の両方を示す。Φ_{Nd}//はH_{ani}^{Mo}の値にほとんど依らない)。 spin chiralityの寄与を考えた理論では仮想磁束の磁場方向成分がρ_Hに比例するが、実際のHに依存した磁気構造をもとに計算された仮想磁束のH - 依存性はρ_H (黒丸)のそれとは一致していないことがわかる。また、他の磁場方向においても同様の結果となった。さらに仮想磁束とρ_Hのゼロ磁場下での温度依存性にも直接的な関連が見られなかった。なお、上記の計算では、Nd momentの大きさを平均値として評価したが、上向きmomentと下向きmomentがある確率で分布していると考えても、仮想磁束の振舞はρ_Hのそれと一致しない。これらの結果はchiral order mechanismのみでHall抵抗の挙動を説明することが困難なことを示している。



[1] Y. Yasui *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 284.
[2] S. Yoshii *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000)3777 ; S. Iikubo *et al.*: ibid 70 (2001) 212.
[3] K. Ohgushi, *et al.*: Phys. Rev. B 62 (2000) R6065.

$Cu_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$のnon-trivialな磁気構造と異常ホール効果

名大理　　飯久保　智、大野　陽平、安井　幸夫、小田　啓介、佐藤　正俊
原研先端基礎　　加倉井和久

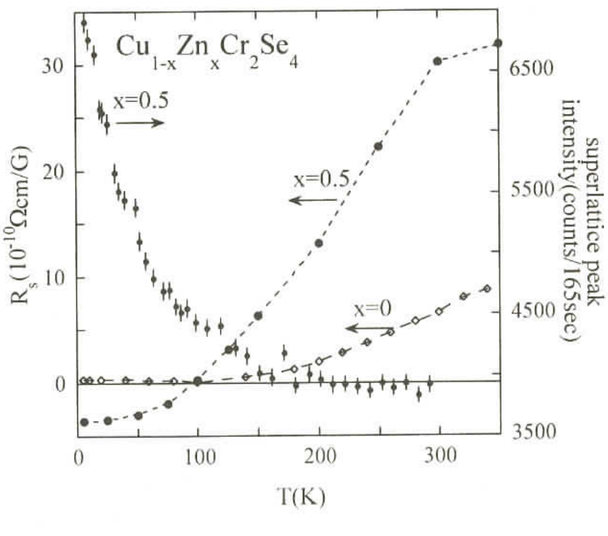
スピネル型化合物$Cu_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$が示す異常ホール効果の特異な振舞と、そのnon-trivialな磁気構造との関係を明らかにする目的で、輸送特性量測定、中性子回折実験、NMR測定を行った。この系はx=0でcollinearな強磁性を、x=1.0でhelicalな磁気構造をとる。また、その間の組成の試料ではconicalな磁気構造をとるものと磁化測定の結果から考えられてきた。この系ではCrモーメントのみが磁性を担う(Cuモーメントは磁性を持たない)ので、ホール抵抗ρ_Hへの磁気構造の影響が識別しやすいと思われる。異常ホール抵抗の特異な振舞に関してはnon-coplanarな磁気構造、すなわちスピンカイラリティーの秩序が関与しているという提案もありそれとの関連が興味深い。

0.2<x<0.8の試料の磁化測定ではT_m〜150K以下で降温に伴う磁化の急激な増加が観測された。一方、従来の強磁性体のホール抵抗に用いられてきた式、$\rho_H=R_0H+4\pi R_sM$（R_0、R_sはそれぞれ正常、異常ホール係数、Hは外部磁場、Mは強磁性磁化）を用いて観測されたρ_Hを解析したところ、$x\neq0$の試料に対して得られたR_sが、T_mあたりで符号反転するという結果を得た。他方collinearな磁気構造を持つx=0の試料では降温に伴ってR_sがゼロに向かっている（図）。この違いに、磁気構造の関与が考えられるのではないか。

x=0.3,0.5,0.7の試料を用いて行った中性子回折では長周期の変調を示す磁気超格子反射が現れた。最低温（〜10K）におけるその磁気反射強度は、conicalな磁気構造で説明できる。またこの超格子反射は降温に従い150K付近から徐々に成長し（図）、conicalな磁気構造の出現と異常ホール係数の温度変化の様子には一定の対応がみられるようである。

中性子回折の結果は単純に見れば、150K付近でcollinear→conicalへと磁気構造が変化することを示すようであるが、実際にはconicalな磁気構造がすでに高温域からできていることがNMR測定の結果分かる。NMRでは局所的な内部磁場が観測されるのに対し、中性子回折では中性子が干渉する領域程度の平均の磁気構造が観測されるという特徴を考慮すれば、中性子が干渉する領域より小さな、conicalな磁気構造を持った磁区（conical磁区）が高温域では存在しているようである（その詳細は省略する）。降温とともにその磁区の大きさが増大した結果、超格子反射が出現すると考えられる。

そのconical磁区が大きくなる温度域でRsの符号が反転するようである。さらに我々が提案する低温での磁気構造から判断すると、スピンカイラリティーのρ_Hへの寄与はxの増加とともに増大する傾向をもつ。最低温での異常ホール係数の絶対値がxとともに増加していることは、スピンカイラルオーダーメカニズムから予想される振舞と対応がつくように見える。



$SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$のリエントラントスピングラス状態と異常Hall効果

名大理　　井戸　貴彦、安井　幸夫、佐藤　正俊

ペロブスカイト型酸化物$SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$の磁性と、異常Hall抵抗との関連に注目した実験を行った。この系は、高酸素圧下での熱処理によって酸素欠損量δを小さくすると、全てのxで金属的伝導を示し、さらに$x\geq0.2$で自発磁化を持つ。ここでは通常の固相反応（1100℃）で得られた焼結体を、60気圧の酸素雰囲気中、320℃で2日間アニールした試料を用いた。その酸素欠損量δは、xの0.0～0.8の変化に対して、0.06～0.2と変化している。$x\geq0.2$の電気抵抗率ρは室温で1～2 mΩ・cm程度であった。低温域では電子局在効果のための抵抗上昇がみられるが、それでも、5 Kで3 mΩ・cm以下である。自発磁化を持っている場合でも磁化Mが高磁場（5 T）までの測定域で飽和しないので、その磁気構造がcollinearなものでない可能性が高い。

$0.2\leq x\leq0.6$の試料では、その磁化がzero field coolの場合とfield coolの場合とで、50 K以下にヒステリシスがみられること、中性子散乱の磁気反射ピークの幅が温度降下とともに広がることを考えると、低温でreentrant spin glass状態が実現していると思われる。

ρ_Hの磁場依存性に注目すると、特にx=0.4～0.6のspin glass温度領域において、強磁性体金属に対して通常用いられる式$\rho_H=R_0H+4\pi R_sM$ではうまくフィットできない振舞があることがわかる（図1）。さらにフィッティングにより得られた異常Hall係数（RS）は高温域では降温とともに減少する通常の振舞を見せるが、x=0.4～0.6の試料の場合、50 K以下で降温とともに増加する振舞が見られる（図2）。すなわち、この特異な振舞はreentrant spin glass相で特に顕著に見られることになる。このような振舞をもたらすひとつの可能性として、spin chiraityに関連した議論が興味深い[1]。

さらに、$SrFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$の磁気抵抗を測定し、その結果を「spin dependent tunneling」機構を考えて解析した。そこでは、まずFeとCoの統計的濃度分布や酸素欠損の不規則さによって、金属的な部分と絶縁体的な部分が生じると考える。絶縁体敵領域のポテンシャル障壁の高さが、動く電子のスピンの向きに依存すると言うモデルを使って$\Delta\rho/\rho_0\propto2\overline{M}\delta M+\delta M^2$（$\overline{M}$：自発磁化、$\delta M$：磁場によって誘起される磁化）の関係式を導出してみたところ、これが観測された実験結果をよく説明することが分かった。

[1]：G. Tatara and H. Kawamura: cond - mat/0204096

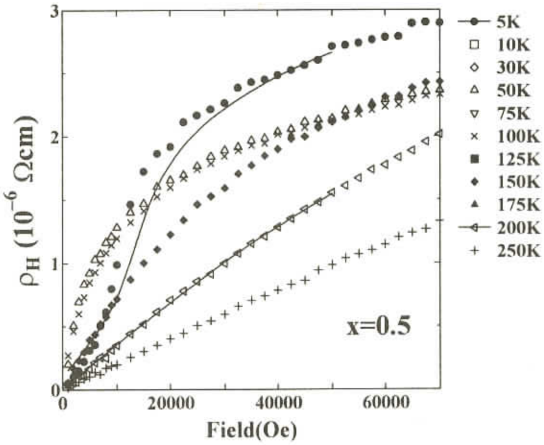


図1

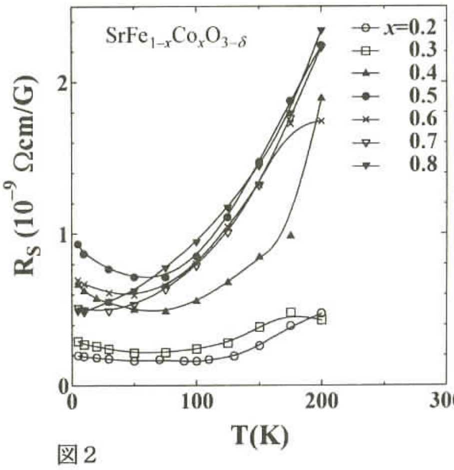


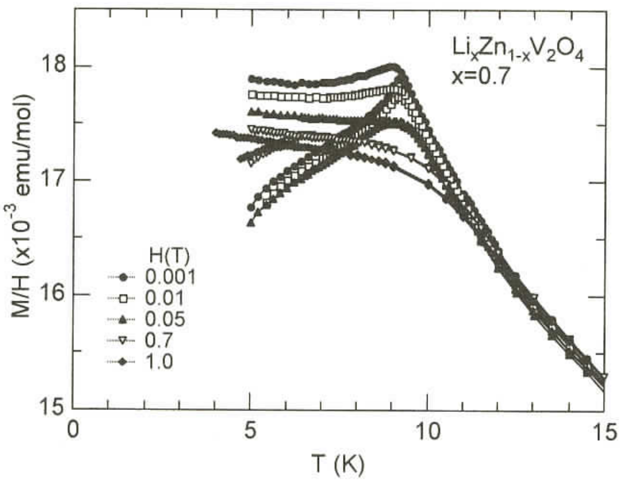
図2

パイロクロア格子物質における“スピングラス”転移

理研　　香取　浩子

最近、カゴメ格子系、パイロクロア格子系などの幾何学的フラストレーション系の物質において、低温で“スピングラス”（“SG”）相が観測されている。この“SG”相において、弱磁場磁化率は従来のスピングラス（SG）と類似した振舞いを示す。しかし、比熱は磁化率のカスプ温度で異常を示すというSGとは異なった振舞いを示すため、現状では幾何学的フラストレーション系物質の“SG”相が従来のSG相と同等であるとは言い切れない。そこで、従来のSGで観測されているSG転移温度$T_{SG}(H)$の磁場依存性との比較を目的として、“SG”相が観測されているパイロクロア格子系物質$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$について直流磁化率の磁場依存性を測定し、“SG”転移温度$T_{\text{"SG"}}(H)$の磁場依存性を詳細に調べた。

母物質であるLiV_2O_4は重い電子系物質[1]、ZnV_2O_4はT_S=50Kで構造相転移を示した後にT_N=40Kで反強磁性転移を示すフラストレート反強磁性体である[2]。この両者の混晶$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$のうち$0.1<x<1.0$の試料で“SG”の振舞いが観測されている[2,3]。今回は、x=0.7、0.8の試料の直流磁化率を測定した。測定結果の例として、図にx=0.7の試料の磁化率の磁場依存性を示す。従来のSGと同様に、弱磁場中では、ゼロ磁場冷却後に測定した磁化（M^{ZFC}）がカスプを示し、カスプ温度より低温側でM^{ZFC}と磁場中で冷却しながら測定した磁化（M^{FC}）との間に差が現れている。M^{ZFC}とM^{FC}との間に差が現れる温度を$T_{\text{"SG"}}(H)$と定義すると、磁場の増加とともにカスプはつぶれ、$T_{\text{"SG"}}(H)$は低温側にシフトする。従来の多くのSGでは、$T_{SG}(H)$がde Almeida - Thoulessによって提唱された関係式[4]、$H=\dot{A}[1-T_{SG}(H)/T_{SG}(0)]^{\alpha}$、に従い、$\alpha=1.5$となることが知られている[5]。この関係式をx=0.7、0.8の試料にも適応したところ、それぞれ$\alpha=1.43$、1.22となり、従来のSGと同様に1.5に近い値が得られた。しかし、（1）磁場によるカスプのつぶれ方（磁場による磁化の値の変化）が非常に小さい、（2）M^{ZFC}の$T=0$への外挿値が$M^{ZFC}\neq0$、などの点で従来のSGと大きく異なった振舞いを示している。この結果から、$Li_xZn_{1-x}V_2O_4$における“SG”相では一部のスピン（成分）のみがSG的に振舞っていることが予想される。



1) S. Kondo et al., PRL **78**, 3729 (1997).
2) Y. Ueda et al., JPSJ **66**, 778 (1997).
3) S. Kondo et al., JPSJ **69** Suppl. B, 139 (2000).
4) J.R.L. de Almeida and D.J. Thouless, J. Phys. A**11**, 983 (1978).
5) H. Aruga Katori and A. Ito, JPSJ **63**, 3122 (1994).

量子揺動系におけるカイラル秩序化の可能性をめぐって

福井工業大学・経営　　松浦　基浩
徳島大学・総合科学　　小山　晋之

フラストレーションは協力性を抑制し秩序の形成を妨げる。代表例である3角格子反強磁性体（△AF）は有限温度では如何なるスピン秩序も形成されないが、ハイゼンベルグ（H）模型やXY模型のように相互作用が等方的な系では新たな自由度カイラリティーに関する秩序相への相転移が理論的に指摘されてきた[1]。一方、正方格子（□）HAFの場合には熱揺らぎに加えて量子揺らぎにより協力性が抑制されるのでやはり有限温度でのスピン秩序は不可能と考えられてきた[2]。

しかるに、量子揺らぎの最も顕著なS=1/2の□HAFのモデル系の一つ $Cu(HCOO)_2.2H_2O.2CO(NH_2)_2$（以後CuFUH）は有限温度（$T_N$= 0.5J/k）で自発AF磁化を伴って相転移する。(1) T_Nが非常に高い[3]、(2) 臨界指数βの値（0.22）が3次元系や2Dイジング（I）模型のいずれの値とも異なる[4]、(3) 低温でスピン収縮が顕著（50%）である[5]ことから、この系の相転移を伴う秩序化の全容はこれまで未解決に残されていた。

ところでこの系は、面内の二つの部分格子点でCu^{2+}イオンの周りの局所対称軸が異なり、顕著なスタガード磁場効果を示す(6,7)。この効果を利用してプロトンNMRにより評価された臨界指数δの値（5.8）もまた3次元系や2DI模型と明確に異なることが分った[8]。一方、これらの臨界指数の値は層状△AF、キャント相互作用を内包する層状の□HFや□HAFに関する理論値[9]とは大変よく一致していることも分かった。

これらの事実から、CuFUHの相転移は、主たるH型の双2次交換相互作用の他に、これと共存可能な双4次形式等の小さいキャント相互作用によるカイラル秩序化に起因するもの推測される。その場合上記の臨界指数の実測値は、これもごく僅かに共存する面間相互作用との相乗効果によるカイラル普遍群の値を示唆していると理解することが出来る。

参考文献

[1] H. Kawamura and S. Miyashita: J. Phys.Soc. Jpn 53 ('84) 9., S. Miyashita and H. Shiba: ibid 53 ('84) 1145.
[2] N. D. Mermin and Wagner: Phys. Rev. Letters 17 ('66) 1133., J. Frolich and H. E. Lieb: Phys. Rev. Letters 38 ('77) 440.
[3] Y. Yamamoto, M. Matsuura and T. Haseda: J. Phys. Soc. Jpn. 40 ('76) 1300.
[4] K. Koyama and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn. 54 ('85) 4085.
[5] K. Koyama: Thesis Osaka Univ. Toyonaka ('84).
[6] M. Matsuura and Y. Ajiro: J. Phys. Soc. Jpn. 41 ('76) 44., M. Matsuura: ibid 43 ('77) 1835.
[7] Y. Ajiro et al: Solid State Commun. ('76) 1151., Y. Ajiro et al: J. Phys. Soc, Jpn. 45 ('78) 693.
[8] M. Matsuura, H. Kageyama and K. Koyama: Springer Series in Synergetics 43 ('89) 57.
[9] H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. 54 ('85) 3220., ibid 56 ('86) 474.

S=1カゴメ格子反強磁性体における格子歪みと異方性による量子相転移

埼玉大理学部　　飛田　和男

和田ら[1]はS=1カゴメ格子反強磁性体と考えられる有機磁性体m - MPYNN・BF_4の磁性的性質を調べ、帯磁率の測定から有限のスピンギャップを持つことを示した。これに対し、著者はS=1カゴメ格子反強磁性体の基底状態としてhexagonal singlet solid (HSS) 抽像を提唱した[2]。この状態はそれぞれのS=1スピンを２つのS=1/2スピンの対称化積と見なしたとき、これらのS=1/2スピンがそれぞれの６角形のまわりでシングレット状態を作った状態と考えられる。ここではこの状態に対する、格子歪みと１イオン異方性の効果を調べた。具体的には次のハミルトニアンを考える、

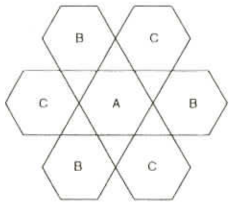


図 1: 歪んだカゴメ格子。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\rm A} + \mathcal{H}_{\rm B} + \mathcal{H}_{\rm C} + \sum_{\rm i} DS_i^{z2},\ \ \mathcal{H}_\alpha = J_\alpha \sum_{<i,j>\in\alpha} \boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_j, \tag{1}$$

ここで $\boldsymbol{S}$i はS=1のスピン演算子であり $\sum_{<i,j>\in\alpha}$ は図１に示すような３種の６角形の辺上のボンドについての和を表す（α =A, BまたはC)。以下、$J_{\rm A}$=1, $J_{\rm B}$=$J_{\rm C}$= α (0< α ≤1)とする。この系につきN=18までの数値対角化とαについての摂動論により調べた。

D=0,$J_{\rm A}$>$J_{\rm B}$=$J_{\rm C}$(≡$\alpha J_{\rm A}$) の場合、αが小さくなるとHSS状態が壊され大きなスケールでのHSS状態（Large - HSS状態）が実現する。格子歪みがなく（α =1)、一サイト異方性Dのみが存在するときも、D>>Jでは各サイトで S_z=0 の状態しか許されなくなるため、HSS状態が壊されLarge - D 状態が実現する。

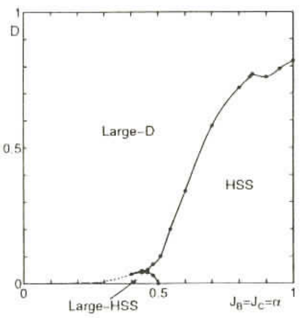


図 2: N = 18の数値計算から予測される相図。点は数値計算の結果、点線は強結合近似α << 1からの結果であり、破線と実線はそれらをつないだ目安である。

一般的にD>0かつ0< α <1の場合、大まかな相図を見積もると図２のようになる。これらの相転移の存在は一様・等方的なS=1カゴメ反強磁性体の基底状態が単純な非磁性状態でなく、構造を持ったHSS状態であることを示している。特に、Large - HSS相は、再び大きなスケールでのHSS構造を持ち、DによってHSS構造が壊されたlarge - D相との間に相境界をもつ。これは、S=1のハルデン系でダイマー相とlarge - D相の間に相転移がないのと対照的である。

参考文献

[1] N. Wada, T. Kobayashi, H. Yano, T. Okuno, A. Yamaguchi and K. Awaga: J. Phys. Soc. Jpn. **66** 961 (1997).

[2] K. Hida: J. Phys. Soc. Jpn. **69** 4003 (2000), *ibid*.**70** 3673 (2001), *ibid*.**71** 1027 (2002).

不純物をドープしたハルデン系 Y_2BaNiO_5 の磁場誘起相転移

産総研CERC[A]、東大新領域[B]　　伊藤　利充[A]、高木　英典[A,B]

S=1の一次元ハイゼンベルグ反強磁性相互作用系は磁気励起にギャップ（いわゆるハルデンギャップ）を持ち、その基底状態は基本的には多数のスピンシングレットペアから成るValence Bond Solid (VBS) 状態と呼ばれる量子状態によって理解されている。このVBS状態を特徴付ける性質のひとつに端状態が挙げられる。端状態はドープした不純物がシングレット形成に寄与できないために不純物の両隣のサイトにS=1/2のスピン自由度が現れるものである。この端状態はスピン配置の異なる固有状態間の励起エネルギーを測定するESRによって検証されている。実際のNENPのESRで観測される磁場方向に依存する励起エネルギーの異方性は、端スピン（と不純物スピン）の間の異方的な交換相互作用J'を導入することによって理解されている。本研究では静的及び動的な二種類の不純物をドープできる Y_2BaNiO_5 を対象に選び磁場中比熱によって両者の比較を行い、更に今回新たに発見された不純物・磁場誘起相転移について特徴を精査した。静的な不純物としては一次元鎖上にドープした非磁性のMgを用い、動的な不純物としてはYサイトにドープしたCaによって誘起される一次元鎖上の（局在した）ホールを用いた。

静的・動的な不純物をドープするといずれでも比熱にショットキー異常のピークに類似した新たな寄与が現れる。その新たな寄与のエントロピーを求めると、Mgドープの場合には不純物当たり二つの端スピンが誘起され、またCaドープの場合には不純物当たり二つの端スピンとひとつの不純物（キャリアー）スピンが誘起されるとして計算した値と良く一致し、磁場の方向・大きさによらず端状態のモデルによりよく説明される。比熱のピークはESRと同様に励起エネルギーに関係している。静的な不純物のMgドープの場合にはこのピーク位置は磁場方向に依存して異方的であり、Mgの両隣の端スピン間に異方的な交換相互作用J'を導入することにより理解できると考えられる。それに対し、動的な不純物を導入するCa置換の場合にはピーク位置は磁場方向によらず端スピンと不純物（キャリアー）スピンの間にはほとんど相互作用が働いていないかのようにみえる。そのことはキャリアーの運動によるのではないかと推測している。以上のように静的と動的な不純物で対照的な振る舞いが観測された。

上記の研究の過程において新奇な磁場誘起相転移を発見した。Mgドープした試料で磁場をc軸方向にかけると比熱にジャンプがはっきりと観測され、相転移の存在を示す。零磁場では常磁性相であるから、高磁場・低温で何らかの秩序相が実現していることを示す。この相転移には3つの特徴がある。(1)相転移を引き起こすために必要な最低限の磁場が約2Tに存在する。これは不純物を含まないハルデン系NDMAPで見いだされたシングレットを破壊する磁場以上で見られる磁場誘起反強磁性の振る舞いと一見類似しているが、Y_2BaNiO_5 系ではそれに対応する磁場は100T程度なので違う現象である。不純物が関与した低エネルギーの現象と考えられる。(2)$Tc \sim \mu_B(H-Hc)$ の関係が成り立ち、磁気相転移であることを示す。(3)磁場の方向がc軸方向からa軸方向に1度ずれただけでも相転移は消滅することから明らかなように磁場方向に非常に敏感な相転移である。

スピンラダー系のフラストレーションと磁化プラトー

東北大理　坂井　徹
東工大院理工　岡本　清美

最近、スピン１のスピンラダー系としては初めての物質として、BIP - TENOと呼ばれる有機化合物が合成された。[1]このBIP - TENOの強磁場磁化測定が行われ、飽和磁化の４分の１で磁化曲線にプラトーが観測された。[2]この４分の１プラトーは、磁化の量子化条件[3]によると、並進対称性を自発的に破る２倍周期構造が生じないと説明ができない。

一方、我々の以前の理論的研究[4]によると、スピン1/2のスピンラダー系では第二近接あるいは第三近接という長距離の反強磁性的交換相互作用が働く場合、最近接相互作用とのフラストレーションによって従来の磁気秩序とは違った新しい秩序が形成されて、飽和磁化の２分の１で磁化プラトーが生じることが示されている。この新しい秩序とは、各桁方向スピンペアのシングレットとトリプレットのうちのSz=1成分という２状態を擬スピンと見なしたとき、この擬スピンがラダー方向にネール秩序やダイマーを形成するというものである。

そこで我々は、スピン１ラダーBIP - TENOで観測された４分の１プラトーも、同様の第二近接や第三近接の相互作用のもたらすフラストレーションの効果に起因するものと推定し、その可能性を立証するためにスピン１ラダー模型に対する有限系の数値計算を実行して実験結果と定量的な比較を行った。有限系の厳密対角化による基底状態の磁化曲線とBIP - TENOの低温での磁化測定、及び有限温度ランチョス法による磁化率の温度依存性と実験結果のフィッティングの結果、第三近接交換相互作用による擬スピンのダイマー形成が、最も可能性の高い４分の１プラトーの起源であると結論された。実際のBIP - TENOの結晶構造からも、第三近接スピン間の距離は桁方向のスピン間と同程度であり、今後もっとミクロな解析から実際にこのフラストレーションが存在するかどうかを同定していきたい。

[1] K. Kato, Y. Hosokoshi, N. Inoue and T. Goto: J. Phys. Soc. Jpn. 68 (2000) 1008.
[2] T. Goto, M. I. Bartashevich, Y. Hosokoshi, K. Kato and K. Inoue: Physica B 294 - 295 (2001) 43.
[3] M. Oshikawa, M. Yamanaka and I. Affleck: Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1984.
[4] N. Okazaki, K. Okamoto and T. Sakai: J. Physi Soc. Jpn. 69 (2000) 2419.
[5] K. Okamoto, N. Okazaki and T. Sakai: J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 636.

フラストレートした近藤ネックレス模型における弱磁場中での磁化カスプ特異性

東京理科大学 理学部 物理　　山本　貴博、石井　　力

近藤ネックレス模型は、近藤格子模型における近藤相互作用とRKKY相互作用の競合を記述するために、Doniachによって導入された有効スピン模型である[1]。これまでの多くの研究から、1次元系においては大きな量子ゆらぎのために長距離秩序は現れず、無限小の近藤交換相互作用が存在する限り、無秩序な近藤シングレット状態が基底状態であることが知られている。これに反映して磁化曲線は有限の値（近藤シングレットギャップ）から立ち上がり、その後、連続かつ滑らかに成長する。本研究では、次近接交換相互作用λをもつ近藤ネックレス模型

$$\mathcal{H}=\sum_{j=1}^{L}\left[\sigma_j\cdot\sigma_{j+1}+\lambda\sigma_j\cdot\sigma_{j+2}\right]+J_K\sum_{j=1}^{L}\sigma_j\cdot S_j$$

における磁場中での挙動について調べた。次近接相互作用λによるフラストレーションの影響は磁場中で顕著となり、磁化曲線に磁化プラトーや磁化カスプが現れることが密度行列繰り込み群（DMRG）などによる数値解析によって明らかとなった[2)-4)]。ここでは、内殻f電子スピン$\boldsymbol{S}$の自由度が凍結していない弱磁場領域に現れる磁化カスプに注目し、その物理的解釈を与える[4]。

弱磁場中での近藤シングレット状態からトリプレット状態への低エネルギー励起を明確に表現するために、各サイト上のシングレット状態とトリプレット状態を生成するボンド演算子を導入する[5]。ボンド演算子によるスピン演算子の表現の著しい点は、ボンド粒子がフェルミ粒子であるかボーズ粒子であるかの統計性に依らないことである。これまでのボンド演算子を用いた研究では、ボーズ・アインシュタイン凝縮のアイディアに基づく平均場理論による解析が行われてきたが、本研究ではボンド粒子をフェルミ粒子として取り扱い、弱磁場領域での磁化カスプの出現機構をバンド描像によって説明する。

フラストレーションが小さい場合（$\lambda<\lambda_c=0.3419$）、$\sigma^z+S^z=+1$をもつボンド・フェルミ粒子の従う低エネルギーバンドの形状は1つのバンド底を有する余弦型である。一方、フラストレーションが大きくなると（$\lambda>\lambda_c$）、エネルギーバンドの形状は2つの底をもつ二重底型へと移行する。この二重底の出現が磁化カスプ特異性の出現の原因である。すなわち、磁場を増加しフェルミエネルギーが上昇する際、エネルギーバンドを横切るフェルミ点の数が臨界磁場を境に4点から2点へ減少し、粒子数の変化率（磁化曲線の傾き）に飛び生じ磁化カスプが出現する。この二重底型バンドの出現は、トリプレット励起子の運動に次近接ホッピングが許されることに起因している。

また我々は、上述のボンド演算子による有効バンド理論を近藤ネックレス模型とは別のダイマー基底状態を有する物質に適応した。ボンド交代スピン梯子物質 $Cu_2Cl_4H_8C_4SO_2$ は弱磁場領域（22.5T）にカスプ型の特異性が観測されている。我々はボンド交代スピン梯子模型の低エネルギーバンドの形状から、確かに弱磁場領域にカスプが現れる可能性があることを示した。

1) S. Doniach, Physica B&C **91B** (1977), 231
2) T. Yamamoto, M. Asano, and C. Ishii, **70** (2001), 3678.
3) T. Yamamoto and C. Ishii, to be published in Prog. of Theor. Phys. Suppl. No.145, 2002;
T. Yamamoto, K. Ide, and C. Ishii, cond-mat/0204174.
4) T. Yamamoto, R. Manago, and Y. Mori, cond-mat/0204588.
5) S. Sachdev and R. N. Bhatt, **41** (1990), 9323.

ひねり演算子を用いたフラストレートしたS=1/2スピン梯子系の相転移の解析

東理大理　　中村　正明、山本　貴博
東大工　　藤堂　眞治

量子スピン鎖におけるHaldaneギャップ状態に対する秩序変数としてはden NijsとRommelseによるstring秩序変数が良く知られているが、我々はstring秩序変数よりも合理的かつ実用的と考えられる秩序変数 z_L を提唱した[1)]。これはサイズLの系に対するひねり演算子の基底状態での期待値 $z_L \equiv \left\langle \Psi_0 | \exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{L} \sum_{j=1}^{L} jS_j^z \right) | \Psi_0 \right\rangle$ として与えられ、境界をまたぐvalence bond(VB) の本数の偶奇に応じて符号を変える性質をもつ。この秩序変数が「合理的」である理由は、主に次の3点である。(1)隠れた反強磁性秩序状態という複雑な概念を経由せずに直接valence bond solid(VBS) 状態を検出でき、物理的描象が捉えやすくなる。(2)string秩序変数のような2点相関関数ではなく、1つのスカラー量であるため、計算と解析が非常に容易になる。(3)VBS状態の変化に応じて秩序変数の符号が変わるため、z_L=0より相転移点の検出に用いることができる。このz_Lをフラストレーションのある S=1/2スピン梯子模型

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{L} [J(S_j \cdot S_{j+1} + T_j \cdot T_{j+1}) + J_{\perp} S_j \cdot T_j + J_{\times}(S_j \cdot T_{j+1} + T_j \cdot S_{j+1})]$$

の解析に応用することを考える[2)]。この系ではRVB相 ($J_{\times} \ll J_{\perp}$) とAKLT相 ($J_{\perp} \ll J_{\times} \leq J$)との競合が起こるが、両相の特定のためには、複合スピンを $\tilde{S}^z_{\mathrm{odd},j} \equiv S_j^z + T_j^z$, $\tilde{S}^z_{\mathrm{even},j} \equiv S_j^z + T_{j+1}^z$ と導入することで、2種類の異なるstring秩序変数 O^z_{odd}, O^z_{even} を定義する必要であると指摘されていた。ところが上記の複合スピンによりz_Lを同様に定義すると、1種類でstring秩序変数2種類分の情報を持ち、z_L=0により相転移点も容易に定めることができる。一方、VBの組変えによる相転移点は、ひねった境界条件化での励起スペクトルのレベルクロスでも与えられることが指摘されており、3つの異なる方法論の関連について、梯子系を2つのIsing模型と関連させて考察した。その結果、どの方法を用いても、AKLT相とRVB相はそれぞれIsing模型のorder場とdisoder場による$Z_2 \times Z_2$対称性の破れた状態に対応していると結論でき、互いに等価であることがわかった。3つの方法が同じ結果を与えることは厳密対角化法を用いた数値計算の結果でも確認した。

同様の解析を、$J_{\times}$=0かつ、鎖内相互作用に逆位相のボンド交替を加えた場合 $J \to J\left[1-\delta(-1)^j\right]$ についても行った。この場合もAKLT相とRVB相の競合が起きるが、同様に転移点を定めることができる。この系については厳密対角化法とレベルクロス法を用いて相図を定めた。この系では、ダイマーを粒子と置き換える描象では、AKLT相ではフラストレーションがあり、RVB相ではフラストレーションが消えることから、この2相は磁化曲線にカスプが存在するか否かに対応していると考えられる[3)]。

また、量子モンテカルロ法によるz_Lの計算により、ボンド交替のあるS=1梯子系の解析も行い、山本らによって得られた相図[4,5)]を高精度で再現できることがわかった。このようにz_Lは基底状態の情報のみで得られるため、多くの数値計算手法に対応でき、特にHilbert空間の大きな系の解析には有効である。

1) M. Nakamura and S. Todo: to appear in Phys. Rev. Lett. (cond-mat/0112377).
2) M. Nakamura and S. Todo: to appear in Suppl. Prog. Theor. Phys. **145** (cond-mat/0201204).
3) 山本貴博、石井力：本概要集.
4) S. Yamamoto, T. Sakai and A. Koga: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 1250.
5) M. Matsumoto, S. Todo, C. Yasuda and H. Takayama: cond-mat/0206386.

層状三角格子反強磁性ＸＹモデルのモンテカルロシミュレーション

日本原子力研究所計算科学センター　　板倉　充洋（ita@koma.jaeri.go.jp）

フラストレート系の典型例であり，かねてから相転移の性質が議論されてきた層状三角格子反強磁性ＸＹモデル（レビュー記事[1]，それ以降の研究については[2-5]参照）について大規模な数値計算を行った。計算の結果はcont-mat/0110306を参照されたい。144×126×126スピンという大きな系で計算を行った結果，下図のような二重ピークをもつエネルギーのヒストグラムを得た。これは一次転移を強く示唆する結果である。

二つのピークの間隔から潜熱を計算できる。一スピンあたりの潜熱をΔとし，$c=\Delta/k_BT_c$と無次元化した量を計算すると（k_Bはボルツマン定数，T_cは転移温度）$c=7.0\times10^{-3}$となる。例えば水の一気圧における蒸発だと$c=13.0$となり，これにくらべると弱い一次転移である。文献[6]では実際の物質について二次転移が観測されていて，仮に一次転移で潜熱が実験精度以下の小さい値だとすると潜熱の上限が推定できる。cに換算すると$CsMnBr_3$については$c<2.9\times10^{-5}$，Hoについては$c<2.8\times10^{-5}$となっているので，数値計算の結果と合わない。考えられる原因としてはこれらの物質における有限のＸＹ異方性や交換相互作用の疑一次元性などが考えられる。

参考文献

[1] H. Kawamura, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 4707 (1998).

[2] M. Tissier, B. Delamotte, and D. Mouhanna, Phys. Rev. Lett. **84**, 5208 (2000); preprint, cond-mat/0107183;cond-mat/0101167.

[3] A. Pelissetto, P. Rossi and E. Vicari Phys. Rev. B63 R140414 (2001); Nucl. Phys. B **607**, 605 (2001);preprint, cond-mat/0106525.

[4] V. P. Plakhty, J. Kulda, D. Visser, E. V. Moskvin, and J. Wosnitza, Phys. Rev. Lett. **85**, 3942 (2000).

[5] D. Loison and K. D. Schotte, Euro. Phys. J. B **14**, 125 (2000).

[6] J. Wang, D. P. Beranger, and B. D. Gaulin, Phys. Rev. Lett. **66**, 3195 (1991)

スピンフラストレーション系の強磁場ESR

神戸大自然　　稲垣　祐次
神戸大分子フォトセ　　大久保　晋、太田　　仁

我々の研究室では、主にパルス強磁場を用いたESR測定を手段として、物性研究を行っている。タイトルにあるフラストレーション系では、一般にESR線幅が広く、通常の電磁石を用いたX-band領域の測定は不可能であり、強磁場が必要となる。これまでに我々が行ってきたスピンフラストレーション系、例えば、カゴメ格子$SrCr_xGa_{12-x}O_{19}$[1]、パイロクロア系 $LiCrTiO_4$、$ZnCr_2O_4$等においては、温度の低下と共に線幅が増大していく傾向で共通しており、低温では数テスラに達する。個々の物質のおける線幅増大の起源は、今のところ明らかではないが、フラストレーション系、もしくはランダム系に特有の緩和が寄与していると予想される。

最近、スピンアイス系 $Dy_2Ti_2O_7$[2]の粉末試料についても測定を始めた。本系の既知の諸性質については、他の稿を参照していただくことにして、我々としては、まず、信号が観測されなければ商売にならない。というのも一般に4f電子系のESR信号は観測が難しく、本系も例外ではない。磁性イオンであるDy^{3+}はfree stateで$^6H_{15/2}$の状態にあり、D_{3d}の結晶場の下、8つのダブレットに分裂する。基底状態は、ほぼ$J=15/2$のpure stateであるとの報告があり、このダブレット間のESRが観測される可能性は一般的に低いが、幸いなことにブロードなESR信号が観測され、これの高温領域での周波数依存測定(図)から、g値が約8.9と見積もられた。このモードはギャップレスに見えることから、ダブレット間の遷移を観測していること、従って、基底状態にESR遷移を許す他の状態がミキシングしていることが予想される。また、高温で約$g=8.9$の信号は温度の低下と共に激的にシフトし、低温4.2Kでは約$g=3$にまで達する。これら予備的な粉末試料での結果を下に、結晶場の議論、さらには本系の興味深い物性が期待される極低温下での定常マグネットを用いた詳細な測定を単結晶で計画しており、今後の展開に期待されたい。

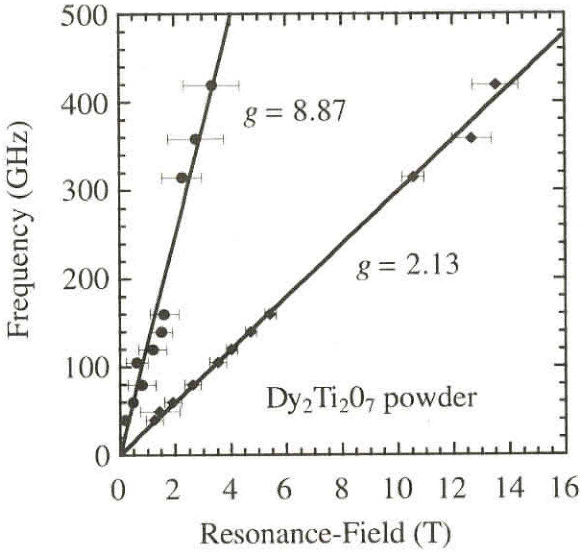


図　周波数ー磁場ダイアグラム（８６K）

[1] H. Ohta *et al.*; J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) 848.
M. Sumikawa *et al.*; Physica B **201** (1994) 123.
[2] A. P. Ramirez *et al.*; Nature (London) **399** (1999) 333.
[3] L. G. Mamsurva *et al.*; Sov. Phys. Solid State **27** (1985) 1214.

物性研究所研究会報告

「ガラス物性とガラス転移研究の新展開」

日時　2002年７月10日(水)～12日(金)

場所　東京大学物性研究所　６階講義室

世話人　生嶋　明（豊工大工）　金谷利治（京大化研）　柴山充弘（東大物性研）

高山　一（東大物性研）　樋渡保秋（金沢大理）　深尾浩次（京工繊大繊維）

松井　淳（九大理）　山室　修（阪大理）　小田垣孝（九大理）

研究会の主旨

ガラス転移機構およびガラス状態の物理的性質を理解するためには、エネルギーランドスケープ描像に基づいた非平衡転移の枠組みの構築と検証が必要である。実験・理論・シミュレーションの研究者を結集して、ガラス転移とガラスの物理的性質をランドスケープ描像から統一的に理解する枠組みを構築する上で必要となる諸問題について討論し、日本におけるこの分野の更なる発展を期す。

講演プログラム

口頭発表（34件）

７月10日（水）

「ランドスケープ描像とガラス転移」　座長　小田垣　孝（九大院理）

10：10～10：30　開会の挨拶およびCRR、ランドスケープ描像からみたガラス転移　小田垣　孝（九大院理）

10：30～11：00　高分子ガラス転移のシナリオ　金谷　利治（京大化研）

11：00～11：30　緩和モードとガラス転移　石井　忠男（岡大工）

11：30～12：00　ガラス転移近傍におけるジャンプ拡散の間欠性　○松井　淳（九大院理）　小田垣　孝（九大院理）

12：00～12：30　ランドスケープのベースン周りでの密度揺らぎ　古沢　浩（東大院工）

「ガラス転移と過冷却液体のダイナミクス」　座長　生嶋　明（豊田工大）

13：30～14：00　粘度変化から見たガラス転移機構　－中距離秩序の温度変化－　○小林比呂志（産総研）　高橋　東之（茨城大工）　比企　能夫（東工大理名誉）

14：00～14：30　ガラス転移領域における高分子の粘弾性と複屈折　井上　正志（京大化研）

14：30～15：00　過冷却ポリオールの動的構造についての考察　○蓑口あゆみ（北大院理）　野嵜　龍介（北大院理）

15：00〜15：30　アルコールおよびPEG水溶液のガラス転移　－アルコール、PEG分子量依存性

○新屋敷直木（東海大理）
須藤　誠一（東海大理）
下村　真弓（東海大理）
柏木　毅彦（東海大理）
金成香代子（東海大理）
杉浦　　悟（東海大理）
八木原　晋（東海大理）

「シリカガラス・カルコゲナイドガラス」　座長　野嵜　龍介（北大院理）

15：50〜16：20　シリカガラスの構造多様性　高田　　章（旭硝子）

16：20〜16：50　ガラス形成過程の制御によるシリカガラスの高性能化

○斎藤　和也（豊田工大）
生嶋　　明（豊田工大）

16：50〜17：20　Ge‐Se系ガラスの構造および構造変化　王　　　勇（阪大院理）

17：20〜17：50　カルコゲンガラスの光励起と局所融解　－放射光による励起状態の構造－

○大柳　宏之（産総研）
Alex Kolobov（産総研）
田中　一宣（産総研）

懇親会（18：00 より）　研究所内のレストランにて

7月11日（木）

「リラクサー」　座長　松尾　隆祐（阪大院理）

9：00〜 9：40　強誘電リラクサーにおける構造の本質的不均一性とその動的特性

山田　安定（早大理工総研）

9：40〜10：10　X線散漫散乱法によるリラクサーPMNの局所構造解析

○武末　尚久（東大物性研）
藤井　保彦（東大物性研）
Hoydoo You
（アルゴンヌ国立研究所）

10：10〜10：40　リラクサー強誘電体のラマン散乱

○岩田　　真（名工大）
前田　雅輝（名工大）
鈴木　昱雄（名工大）
石橋　善弘（愛知淑徳大学）

「スピングラス・ダイポールガラス」　座長　小島　誠治（筑波大物質工）

11：00〜11：30　スピングラスにおけるエイジング現象　高山　　一（東大物性研）

11：30〜12：00　スピングラスとカイラリティ秩序　川村　　光（阪大院理）

12：00〜12：30　X線散漫散乱およびXAFSによるダイポールガラスの局所構造解析

八木健一郎（東工大院理工）

15：00～15：30　アルコールおよびPEG水溶液のガラス転移　－アルコール、PEG分子量依存性
○新屋敷直木（東海大理）
須藤　誠一（東海大理）
下村　真弓（東海大理）
柏木　毅彦（東海大理）
金成香代子（東海大理）
杉浦　　悟（東海大理）
八木原　晋（東海大理）

「シリカガラス・カルコゲナイドガラス」　座長　野寄　龍介（北大院理）
15：50～16：20　シリカガラスの構造多様性　高田　　章（旭硝子）
16：20～16：50　ガラス形成過程の制御によるシリカガラスの高性能化
○斎藤　和也（豊田工大）
生嶋　　明（豊田工大）
16：50～17：20　Ge - Se 系ガラスの構造および構造変化　王　　　勇（阪大院理）
17：20～17：50　カルコゲンガラスの光励起と局所融解　－放射光による励起状態の構造－
○大柳　宏之（産総研）
Alex Kolobov（産総研）
田中　一宣（産総研）

懇親会（18：00 より）　研究所内のレストランにて

7月11日（木）

「リラクサー」　座長　松尾　隆祐（阪大院理）
9：00～ 9：40　強誘電リラクサーにおける構造の本質的不均一性とその動的特性
山田　安定（早大理工総研）
9：40～10：10　X 線散漫散乱法によるリラクサーPMNの局所構造解析
○武末　尚久（東大物性研）
藤井　保彦（東大物性研）
Hoydoo You
（アルゴンヌ国立研究所）
10：10～10：40　リラクサー強誘電体のラマン散乱　○岩田　　真（名工大）
前田　雅輝（名工大）
鈴木　昱雄（名工大）
石橋　善弘（愛知淑徳大学）

「スピングラス・ダイポールガラス」　座長　小島　誠治（筑波大物質工）
11：00～11：30　スピングラスにおけるエイジング現象　高山　　一（東大物性研）
11：30～12：00　スピングラスとカイラリティ秩序　川村　　光（阪大院理）
12：00～12：30　X 線散漫散乱およびXAFSによるダイポールガラスの局所構造解析
八木健一郎（東工大院理工）

13：45〜15：15　　**ポスターセッション**

「生体関連物質のガラス転移」（前半）　　座長　金谷　利治（京大化研）

15：15〜15：45　モデルたんぱくのガラス状態　○樋渡　保秋（金沢大）
Andrij Baumketner（金沢大）

15：45〜16：15　中性子散乱測定を用いた蛋白質動力学の研究　○上久保裕生（奈良先端大物質）
中川　洋（奈良先端大物質）
片岡　幹雄（奈良先端大物質）

16：15〜16：45　低温X線結晶解析を用いた蛋白質の動的構造転移の研究
城地　保昌（原研関西）

「生体関連物質のガラス転移」（後半）　　座長　山室　憲子（東電大理工）

17：00〜17：30　生体高分子の熱的挙動の溶媒依存性　宮崎　裕司（阪大院理）

17：30〜18：00　トレハロース及びゼラチンのガラス転移温度前後におけるSAXS強度の変化と構造緩和時の散乱曲線の変化　○鈴木　徹（東京水産大）
富士理恵子（東京水産大）
萩原　知明（東京水産大）
高井　陸雄（東京水産大）

7月12日（金）

「結晶化とガラス転移」　　座長　深尾　浩次（京工繊大）

9：00〜9：30　Poly - Morphic Crystallizations from Super - cooled Liquid of D - Sorbitol　○千葉　明夫（早大理工）
出原　真二、高橋　正裕
嚢口あゆみ（北大院理）
野嵜　龍介（北大院理）

9：30〜10：00　ガラス転移と結晶化の競合　－2成分分子性アモルファス系の場合－
○仲山　英之（学習院大理）
石井菊次郎（学習院大理）

10：00〜10：30　モデル高分子を用いたガラスと結晶　村中　正（愛知工大）

「ボゾンピーク・ガラスのフォノン物性」　　座長　加美山　隆（北大院工）

10：45〜11：15　圧縮GeO_2ガラスの中距離構造とダイナミックス　○鈴谷賢太郎（原研）
柴田　薫（JASRI）
小原　真司（JASRI）

11：15〜11：45　金属ガラスにおける集団原子振動　○大友　季哉（KEK）
新井　正敏（KEK）

11：45〜12：15　ボゾンピークの起源とガラス転移　金沢　育三（東京学芸大）

(10) シリカガラスの微細構造の変化と構造緩和
○斎藤　和也、垣内田　洋、生嶋　　明（豊田工大）

(11) シリカガラスにおけるRayleigh散乱
○垣内田　洋、斉藤　和也、生嶋　　明（豊田工大）

(12) 過冷却液体膜の昇温に伴う特異な光散乱
○石井菊次郎、梅山　裕史、石川　健司、仲山　英之（学習院大理）

(13) Brillouin scattering study on glass - forming PPG of different chain
○高　　在賢、小島　誠治（筑波大物質工学）

(14) PMNおよびPMTにおける強誘電ナノ領域形成と比熱異常
○守屋　映祐、川路　　均、東條　壮男、阿竹　　徹（東工大応セラ研）

(15) ポリビニルアルコールゲルのゲル化から見るゲル化とガラス化の共通点
○高橋　伸明、金谷　利治（京大化研）

(16) 蛋白質動力学の動的不均一性の解析
○中川　　洋、上久保裕生、片岡　幹雄（奈良先端大物質）、筑紫　　格（千葉工大）、
金谷　利治（京大化研）

(17) 大強度陽子加速器計画における物質・生命科学実験施設と期待される科学
○鈴谷賢太郎、柴田　　薫（原研大強度陽子加速器施設開発センター中性子利用グループ）

ランドスケープ描像とガラス転移　—開会の挨拶に代えて—

九州大学大学院理学研究院　　小田垣　孝

毎年数回ガラスあるいはガラス転移関連の国際集会が開かれていることからもわかるように、ガラス転移の解明に向けた研究は世界的に高揚しており、まさに「革命前夜」の様相を呈していると言っても過言ではない。モード結合理論、トラッピング拡散模型、レプリカ法などの理論的取り組み、計算機実験および様々な実験による知見から、現在ガラス転移の理解の道筋がほぼ見えてきたと考えられている。その道筋のキーワードとなるのが、ランドスケープである。事実、今年２月にローマで行われた国際会議“Unifying Concepts in Glass Physics II”における口頭発表の1/3強がランドスケープと関連したものであった。この割合は３年前に行われた第１回会議から格段に増加している。

ランドスケープ描像から明らかにされるべき課題の一つは、ガラス転移のシナリオとの関係を明らかにすることである。われわれは、すでに一粒子のダイナミックスに着目してガラス転移に関連した動的特異性を理解する枠組みを提案した。最近、われわれランドスケープ描像に基づいて比熱を求める理論的枠組みを提案し、比熱の観測時間依存性を具体的に求めた。ランドスケープのベイスン間ダイナミックスの特徴的な時間は、温度が下がると急激に増加する。この時間が観測時間を越えるところで、系は多くのベイスンを経巡る（アニールド）状態から一つのベイスンにトラップされた（クェンチド）状態に転移する。ガラス転移点で見られる比熱の異常は、このアニールド状態からクェンチド状態への転移として理解できることを示した。これらの結果は、ガラス転移点近傍の動的異常と熱力学的異常がランドスケープ描像に基づいて理解できることを強く主張するものである.

高分子ガラス転移のシナリオ

京大化研　　金谷　利治

ガラス転移は高分子に限らず、無機ガラスや分子性ガラス等でも観察される普遍的現象である。ガラス転移がミステリアスな現象であると言われる大きな理由の一つに、ガラス転移温度近傍で粘性が５桁から10桁以上も増大するのに対し、顕著な構造変化が観測されないと言う事実がある。近年の精力的な研究により、このガラス転移の機構が次のように説明されるようになってきた。すなわち、十分高温では分子（もしくは高分子セグメント）は独立に自由に動けるのに対して、ガラス転移温度に近づくにつれて、系は混み合い分子は協同的に動かざるおえなくなってくる。この協同的に動く領域を共同運動領域（CRR）と呼ぶ。ガラス転移においては、CRRが系全体に広がるため、その流動性はなくなり、ガラス転移を引き起こす。現時点におけるガラス転移に関する普遍的シナリオは以上の様なものであるが、やはり、それぞれの系に特有な事情がある。

本研究では、高分子に特有なガラス転移に関わる緩和過程について調べた。ガラス転移が起きるためには、α-緩和、すなわち高分子においてはセグメント運動が起きること（もしくは凍結すること）が必須である。このセグメント運動は基本的には高分子鎖のコンフォメーション遷移が起きるかどうかにより決まる。よって、高分子鎖のコンフォメーション遷移のメカニズムについて中性子準弾性散乱法を用いて調べた。その結果、高分子鎖のコンフォメーション遷移に対応する素過程を見いだ

し、E-過程と命名した。このE-過程の出現はガラス転移温度によく対応し、高分子にとってはE-過程がガラス転移のもっとも基本的な緩和プロセスであると考えられる。詳細な解析の結果、コンフォメーション遷移は、従来言われているようなクランクシャフト運動や3-ボンド運動などではなく、単一ボンド回りの回転により引き起こされることが分かった。その際に高分子鎖に生じる歪みは、協同的運動により分子鎖のねじれ回転やボンド角が少しずつ歪むことにより緩和される。これらのことは、同時に行なわれた分子動力学からの結果からもサポートされた。

緩和モードとガラス転移

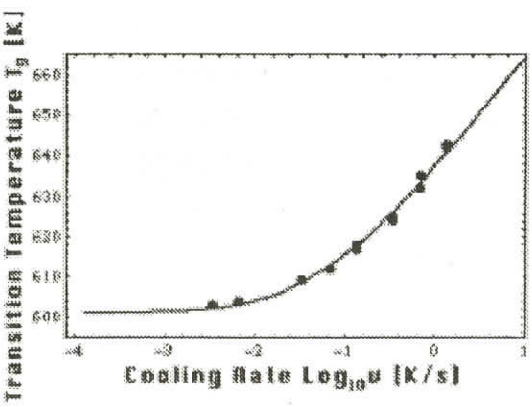
岡山大工　　石井　忠雄

「構造ガラス転移は緩和モードの凍結である」として、無秩序系における緩和モードと異常緩和、および、ガラス転移を議論した。

冷却速度 v で normal liquid を冷却する。融点近傍のある温度 T_{h}(hopping initiation temperature) で構成イオンがホッピングをはじめ（lattice liquid)、融点を経て過冷却状態でガラス化する。ホッピングはマスター方程式に対する緩和モード（基準モード）で記述でき、多くの無秩序系に対する異常緩和現象を説明する。もし、ガラス転移が無秩序なホッピングに関係しているとすれば、緩和モードが何らかの寄与をする筈である。

多体のマスター方程式はKikuchi の方法[1]から、Bayes' rule を経て導出できる[2]。ハミルトニアンを反映したホッピング演算子を用いて、格子液体系に対する一体のマスター方程式が導かれる。ガラス転移は相互作用に敏感でないと考えられるから、相互作用部分を平均場近似で扱い、通常のサイトブロッキング因子をもつマスター方程式が得られる[3]。

緩和モードは上記方程式の線形方程式によって定義できるが、サイトブロッキング因子を考慮しなければ、近似なしで定義できる。サイトブロッキング因子はガラス転移には重要でないから、線形化は本質ではない。こうして得られた緩和モードには、diffusive modes とnondiffusive modes [4]が存在し、更に後者には、extended modes とlocalized modes [5] が存在する。直流伝導度にはq=0 のdiffusive modesが、交流伝導度にはq=0 の nondiffusive modesが寄与する。q=0 のdiffusive mode は熱平衡状態にあり、他はすべて非平衡状態の姿態である。ガラス転移は、これらのモードの多くが関与するものと考えられるが、簡単のため最も緩和時間の長い extended mode により、ガラス転移を診断する。



long-range order parameter に対応する量は $\left\langle\left|\Delta p(t)\right\rangle = \left\langle\Phi\middle|\Psi(t)\right\rangle = 0$で、long-range でない order parameter に対応する量 $\xi = \left|\langle\Psi_\varepsilon|\Psi(t)\rangle\right|^2 \neq 0$ からガラス転移を議論する。後者は量子力学との対応から、probability と呼ぶことにし、これの時間微分がtransition probability である。このピーク位置がガラス転移温度を与える。

図は転移温度の冷却速度依存性（実線：理論曲線）を示したもので、丸印はHiki & Takahashi に

よる実験データ[6]である。

当該議論は緩和の微視的理論であり、ランドスケープ描像を包含するものと考えられる。

REFERENCES

[1] R. Kikuchi: Prog. Theor. Phys. Suppl. **35** (1966) 1.

[2] T. Ishii: Prog. Theor. Phys. Suppl. **115** (1994) 243.

[3] T. Ishii: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000)139.

[4] T. Ishii: Prog. Theor. Phys. **77** (1987) 1364..

[5] T. Ishii and T. Abe: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000)2549.

[6] Y. Hiki and H. Takahashi: Int. J. Therm. , to be published (The result obtained is the heating ratedependence of the glass transition temperature).

ガラス転移近傍におけるジャンプ拡散の間欠性

九大院理　松井　淳、小田　垣孝

液体が過冷却されてガラス転移点に近付くにつれ、原子の拡散は連続的な変位から平均原子間距離を単位とするような離散的なジャンプ拡散に移行していく。さらに、過冷却状態の原子は単独では自由に拡散することはできず、周囲のほかの原子と協調的に拡散して、その結果として、空間的には鎖状や環状につながったジャンプ拡散を起こす。これらは分子動力学法（MD）を用いた計算機シミュレーションなどで明らかにされてきた。ジャンプ拡散の空間的な協調性をアダム・ギブス理論で導入された協調再配置領域（CRR）に相当すると考えるのが一般的であり、CRRの計測が数多く試みられている。発表では、これまで解析されることのなかったジャンプ拡散の時間的な相関について、MDシミュレーションの結果をもとに議論した。

各原子の変位をα緩和時間の数百倍の長時間にわたって解析すると、ガラス転移温度近傍のジャンプ拡散は、時間的にランダムに起こっているのではなく、間欠的に起こっていることが見出された。α緩和時間よりも短い時間に数回のジャンプが連続的に起こり、その後はジャンプが起こらない長い時間の待ち区間がある。この結果は、動的構造因子のセルフパートから求めた緩和時間の波数依存性からも確認できた。

(1) 間欠的なジャンプ拡散を記述するには、少なくとも2種類の特徴的な時間スケールが必要になる。拡散係数に関係する全体的な平均のジャンプ待ち時間（τ）のほか、ジャンプ群と次のジャンプ群の間の間欠時間（τ_i）である。

(2) 静的構造因子が極大となる波長（平均粒子間距離程度）でのα緩和時間はτ_iに相当する。

(3) $\tau_i > \tau$であり、1つのジャンプ群に含まれるジャンプの平均回数は、$n = \tau_i / \tau$とあらわされる。

(4) 時間τあたりでジャンプ拡散が局所的に起こりだす。時間τ_iになると、ジャンプ拡散が系全体に拡がりはじめ、ジャンプ拡散の局所性が消失しだす。自己拡散係数に相当する時間τではなく、それよりもn倍長い時間τ_iを要するところが特徴である。

(5) ガラス転移に近付くにつれて、ノンガウシアンパラメーターの最大値が増大する理由として、nの増大が考えられる。

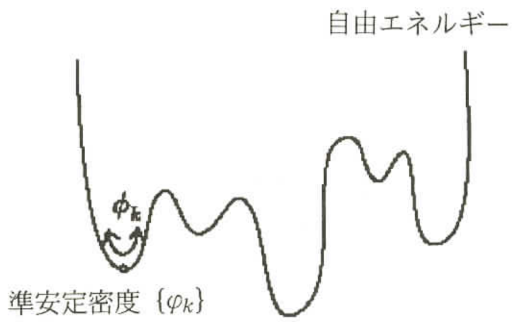
ランドスケープのベースン周りでの密度揺らぎ

東大院工　　古沢　　浩

最近提唱している密度汎関数理論の積分形式を用いると、自由エネルギー・多谷構造（ランドスケープ）の準安定谷（ベースン）周りでの揺らぎを考慮できる。具体的成果は、下式の通り。これは、ある準安定な不均一密度周りでの密度 $\{\varphi_k\}$ 密度相関関数 $\langle\phi_k^2\rangle$ の新しい表記法である：

$$\langle\phi_k^2\rangle=\frac{\overline{\rho}_\ell^2\,S_k^2(\overline{\rho}_\ell)}{\overline{\rho}_\ell\,S_k(\overline{\rho}_\ell)+2\varphi_k^2}$$

ここでは、$S_k(\overline{\rho}_\ell)$ 均一濃度での液体の静的構造因子である。また、$\{\varphi_k\}$ や ϕ_k の意味は、下図を参照すると、よりはっきりするだろう。上式は、$\varphi_k=0$(つまり、均一液体)では、$\langle\phi_k^2\rangle=\overline{\rho}_\ell\,S_k(\overline{\rho}_\ell)$ へと帰着する仕組みになっている。



上記成果の最大の特徴は、

$\boxed{\text{スペース周りの密度揺らぎは、ベースン自体の密度分布に依存する}}$

という点である。これは、局所揺らぎに関しては非晶固体の調和振動子近似で済ませてきた立場とは、大分異なっている。しかし上式を認めると、等温圧縮率に関する諸問題（Fischer's cluster、ガラス転移点での不連続性）に統一的解釈を与えることが可能となる。

粘度変化から見たガラス転移機構
—中距離秩序の温度変化—

産総研・小林比呂志　　茨城大工・高橋　東之　　東工大理名誉・比企　能夫

ガラス転移領域における最も顕著な物性変化は粘度の温度変化である。ガラス転移温度近傍で他の物性はあまり変化しないが、その粘度は10桁以上の温度変化を示し、発散の傾向を示す。この粘度変化はガラス転移機構を解く鍵であり、この変化を説明することが同転移を解く道の一つであると考えられる。この変化はα緩和と呼ばれ、構造緩和である。我々は無機ガラス（メタ燐酸ガラス）と高分子ガラス（ポリスチレン）の粘度を高温（液体）から低温（ガラス）領域において測定した。その結果、粘度の温度変化が液体状態ではVogel - Fulcher則に従い、ガラス転移温度近傍で発散せず、ガラス状態ではArrhenius則に従うことを発見した。本発表では、この粘度の温度変化を中距離秩序

の温度変化によって説明することを試みた。中距離秩序としては、次のモデルが提案されている。(1)Cooperatively Rearranging Region (CRR)、(2)Spatial Heterogeneity (SH)、(3)Cluster。これらの温度変化について、多くの計算機シミュレーションがなされている。全温度領域にわたって、Arrhenius式$\eta = \eta_0 \exp(E/RT)$を適用するとき、活性化エネルギーEはlogη - 1/T曲線の傾きに比例する。Arrhenius則を2順位系の熱活性化過程と考えるとき、ポテンシャル障壁UはEに比例すると考えられるから、U及びEは温度の低下とともに増大し、転移温度近傍で急激に増大し、転移温度より低温では一定値になると理解される。Uは中距離秩序により構成されると考えると、ガラスの粘度変化は中距離秩序の生成過程を含み、その生成が過冷却液体の結晶化を抑えていると予想される。また、U及びEが一定値となる温度は、熱測定(DSC)によって決定されたガラス転移温度より約20℃低温であった。

ガラス転移領域における高分子の粘弾性と複屈折

京都大学化学研究所　　井上　正志

【緒言】ゴム状態での高分子の弾性率の起源は、変形に伴う高分子の主鎖の配向であり、非架橋の系ではこの配向緩和過程が応力緩和過程として観測される。ゴム状態では、屈折率テンソルの異方性（複屈折）も同様に主鎖の配向起因するため、応力緩和過程と複屈折の緩和過程との間には非常に良い対応関係（Stress - Optical Rule, SOR）が成立する。ガラス転移温度に近づくと、高分子の弾性率は二桁程度増大し、同時にSOR も成立しなくなる。このことは、ガラス状態での応力の発生機構が、鎖の配向のみで説明できないことを示している。高分子のガラス転移は、有機低分子のガラス転移と類似する点が多く、ガラス転移領域では高分子性から低分子性への遷移が観測される。

われわれは、ガラス転移領域での応力と複屈折の緩和過程を詳細に調べることにより、応力緩和過程において、配向緩和による寄与（R成分）とガラス的性質の寄与（G成分）を定量的に分離する方法（Modified Stress - Optical Rule, MSOR）を見出した。このような分離は、高分子の粘弾性の分子論的起源を考える上で有効である。これまでの研究から、G成分の起源は繰り返し単位が主鎖の軸周りでの回転配向と考えられている。今回の講演では、高分子の電場印加時における配向緩和過程が、この2つの運動様式で記述できるかについて検討した結果を主に述べる。

【測定】今回の測定に用いた試料は標準ポリスチレンA1000(Mw=1050, Mw/Mn=1.13; TOSOH Co.㈱)、である。動的電気複屈折測定は自作の装置を用いて行い、振動電場 $E^*(\omega) = E_0 \cos\omega t$ を印加し、発現した複屈折 $\Delta n^*(2\omega) = \Delta n_0 \cos(2\omega t + \delta)$ に対応する係数として複素Kerr係数
$K^*(2\omega) = \Delta n^*(2\omega)/\{E^*(\omega)\}^2 = K'(2\omega) + iK''(2\omega)$を定義した。また、測定温度範囲はA1000については20℃~80℃、A5000 については95℃~150℃で測定周波数範囲は0.1Hz~40kHz で行った。

【結果と考察】Figure1 にA1000 について基準温度(Tr)25℃としたK^*の合成曲線を示す。以前の動的ひずみ複屈折測定で得られた複素弾性率(G^*)R 成分とG 成分、動的誘電緩和測定で得られた動的誘電損失 (ε'') も共に示す。Figure 1 から複素Kerr係数と粘弾性R成分の緩和ピークがほぼ一致することがわかる$\left(K''(2\omega)\ \&\ G''_R(\omega)\right)$。この結果はポリスチレンの場合、電場印加による分子運動は主鎖の配向緩和運動に対応していることを示唆している。この解釈は、高分子量の試料の測定によっても確認された。

複素誘電率の緩和ピーク（ε''）についてはポリスチレンの場合、主鎖の運動には不活性で、粘弾性G成分に近い運動から発現していると考えられる。しかしながら、ε'' のピーク位置は、測定量の違いを考慮してもG成分の緩和ピーク（G''_G）位置とは異なる。

この結果は、運動単位の大きさの違いを反映しているものと考えられ、電場によるねじれ配向は、力学緩和とは異なり、数個のモノマー単位の共同的な運動が支配的である考えられる。以前、Williamsらは印加電場のステップ変形に対するKerr効果と誘電緩和がほぼ等しい緩和時間を持つことを見出し、この結果は特殊な運動様式を示唆するものと主張した。今回の結果では、Kerr効果の代表的緩和時間は誘電緩和より大きく、Williamsらの主張を支持しない。

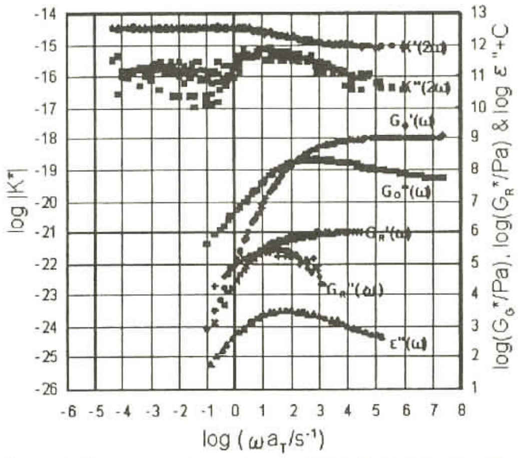
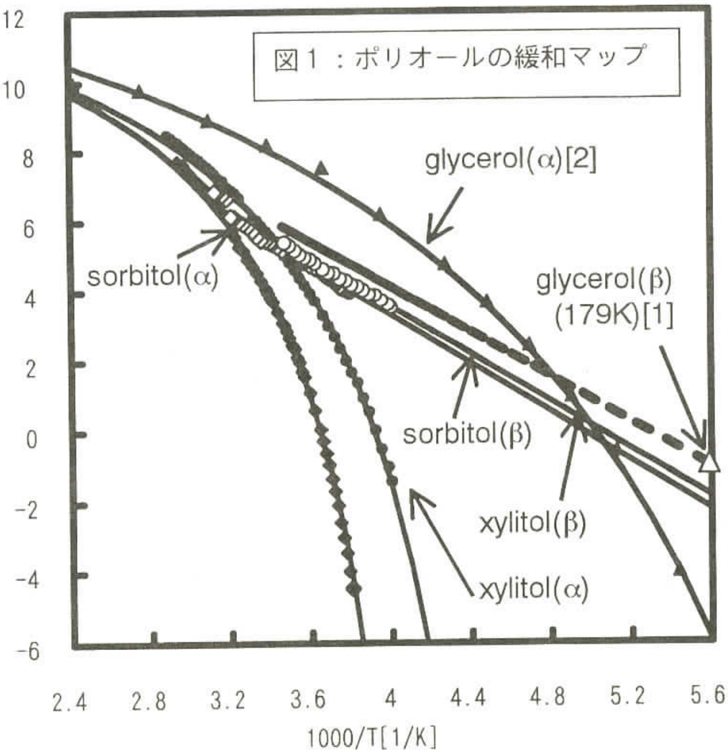


Figure 1 Frequency dependence of K^*, G_G^*, G_R^* & ε'' of A1000

過冷却ポリオールの動的構造についての考察

北海道大学大学院　理学研究科　　蓑口あゆみ　野嵜　龍介

我々はポリオールの一種であるソルビトール(D-sorbitol、$C_6H_{14}O_6$)の過冷却状態における誘電緩和過程について様々な角度から研究している。ソルビトールには、多くのガラス形成物質と同様に構造緩和と呼ばれるα緩和と局所緩和といわれるβ(Johari-Goldstein)緩和が存在する。α緩和の緩和時間はVFT型と呼ばれる非アレニウス型、β緩和の緩和時間はアレニウス型の温度依存性を示す。ソルビトールの結晶化効果や水の添加効果から、α緩和は協同的に回転拡散する分子集団に起因し、β緩和は束縛された水のようにふるまう分子間水素結合に起因すると考えられる。このモデルを検討するため、ポリオールの一種であるキシリトール（xylitol、$C_5H_{12}O_5$）とソルビトール-キシリトール混合物(モル比0.5：0.5)について調べた。どちらもα緩和とβ緩和が１つずつ観測され、それぞれVFT型とアレニウス型の温度依存性を示した。混合物のα緩和時間は純粋なポリオールの中間値をとり、緩和時間分布は純粋なポリオールとほぼ変わらないため、α緩和は分子の大きさより非常に大きいスケールの動的構造に起因すると考えられる。一方、キシリトールと混合物のβ緩和のふるまいはソルビトールとほぼ変わらないので、β緩和は分子の大きさを反映しないような同じ起源をもつであろう。さらに、ポリオールの一種だがα緩和のすそにwingが観測されるグリセロールについて考察した。Schneiderらは等温状態（179K）におけるグリセロールの誘電緩和の時間発展の測定から、第２緩和が観測されたと主張している [1]。ソルビトール、キシリトールのβ緩和と同様にふるまう外挿線（図１の破線）を引くと、グリセロールの第２緩和の緩和周波数はその線上にある。よって、グリセロールのβ緩和はソルビトール、キシリトールと同じふるまいをし、同じ起源をもつと考えられる。しかし、図１に見られるように、グリセロールのβ緩和はかなり低温でのみα緩和から分離できるため大変観測しづらいと理解できる。



[1] U. Schneider *et al*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5560 (2000).
[2] U. Schneider *et al*, J. Non-Cryst. Solids. **235**, 173 (1998).

アルコールおよびPEG水溶液のガラス転移－アルコール、PEG分子量依存性

東海大学理学部　新屋敷直木、須藤　誠一、下村　真弓、柏木　毅彦、
金成香代子、杉浦　　悟、八木　原晋

２種類の物質の混合系では、単一成分系と比べ様々な分子間相互作用や不均一性を与えることが可能であるため、ガラス転移現象にとって本質的な協同的な分子運動について様々な知見を得ることができる。本研究では２成分の混合系を構成する分子の分子量と協同運動性の関係を調べるため、分子量約60から600のアルコール、エチレングリコールオリゴマー、ポリエチレングリコールの65wt%水溶液について、液体状態の300K付近からガラス転移温度以下の110Kまでの温度範囲を30GHz～10μHzの周波数域で複素誘電率を測定した。これらの水溶液は低温でも凍結せずガラス転移温度T_g以下に達することができる。

いずれの水溶液も、T_gより十分高温側の液体状態では、損失ピークがひとつ観測された。溶質の分子量が140以下の水溶液では液体状態で損失ピークに対し非対称な緩和が観測され、溶質の分子量が150以上の水溶液では対称な緩和が観測された。これらの水溶液はいずれも低温側で２つの損失ピークが現れた。溶質の分子量が小さい水溶液では高温側で観測された非対称な損失ピークは分離温度T_C以下の低周波側の非対称なα緩和に続き、高周波側に新たに対称なβ_{JG}緩和が現れた。一方、溶質の分子量が大きい水溶液では高温側で観測された対称な損失ピークはT_C以下の高周波側の対称

なβ_{JG}緩和に続き、低周波側にあらたに非対称なα緩和が現れた。これらの結果は、緩和の緩和時間分布とTC以下の低温側における緩和の分離機構が関連していることを示している。さらに、これらの水溶液で含水率を変化させα、β_{JG}緩和を観測したところ、これらの水溶液で観測されたβ_{JG}緩和は主に水溶液中の水分子の運動によってもたらされ、一方、α緩和は水溶液中の水と溶質分子の協同運動によってもたらされると考えられる。

シリカガラスの構造多様性

旭硝子・中央研究所　　高田　　章

シリカガラスは水と同様にanomalousな性質を持つ物質として知られている。温度と熱膨張係数の関係、圧力と体積弾性率の関係が単調に変化しない特性を持っている。シリカガラスの高圧化での変形（4配位から6配位への変化）に比べて、低圧下での変形に対する理論的研究は少ない。10GPa程度の圧力までは配位数はあまり変わらないと言われているが、除荷後も密度は完全に戻らず、圧密化が観測されている。本研究ではガラスの圧力変化に対する不可逆的挙動を分子動力学的手法により検討した。

荷重時及び除荷時の体積と圧力の関係を調べると、圧力が5から7GPaの付近で構造変化が起こっていることを示している。6GPa未満の荷重では除荷後、体積がほぼ元に戻り、圧密化は起こらない。この結果は実験結果とも一致している。興味深い点は6GPaを越えると荷重値に対応して種々の異なった密度を持つガラスが生成されることである。

次に構造を比較するためにSi-Oで構成される環の大きさの分布を調べた。計算結果は、結晶中に観測される6員環（6個のSiと6個のOで構成される）及び7員環が減少し、4員環及び5員環が増加していることを示している。ところでシリカ結晶の4配位の多形を比較すると、ガラスの密度の近いCristobaliteやTridymiteは6員環だけで構成されるが、高圧相のCoesiteは6員環の他に4員環、8員環、9員環を含んでいる。また環の平面性を独自にplanarity indexを定義して解析したところ、圧密化された構造は平面から立体的構造に変わっていることを示している。現在までのところ、環の大きさ分布の変化及び環の立体性が複雑な自由曲面の要因となり、ガラスの構造多様性の鍵になっていると考えられる。

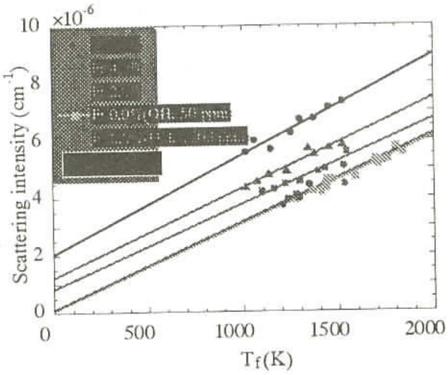
ガラス形成過程の制御によるシリカガラスの高性能化

豊田工業大学　　斎藤　和也、垣内田　洋、生嶋　　明

ガラスの構造無秩序性はガラスの光物性を決定する重要な要因であり、ガラス形成過程における無秩序性の変化を明らかにし、それを制御することは高性能ガラスの開発に必須である。我々は、ITを支える基幹材料であるシリカガラスの高性能化を目指して、構造無秩序性と光物性の相関を定量的に評価し、その知見をもとに無秩序性制御法の開発に取り組んでいる。

(1)　超低損失光ファイバの開発……密度揺らぎの制御

密度揺らぎは仮想温度（T_f）に比例するため、構造緩和を促進する元素の添加は光散乱損失の低減化に有効である。促進効果が大きいと期待されるフッ素をシリカガラスに添加し、構造緩和時間と光散乱強度(右図参照)への影響を明らかにした[1]。



光散乱強度の仮想温度およびフッ素濃度依存性

(2)　157nmリソグラフィ用シリカガラスの開発……アンダーソン局在状態の制御

我々は、シリカガラスの吸収端がその構造緩和に極めて密接に関連し、構造緩和が進めば吸収端の位置が短波長側にシフトすることを明らかにした[2,3]。また、構造緩和を進めるためにフッ素を添加することが有効であることを見出した。

1. H. Kakiuchida, K. Saito, and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys. submitted
2. K. Saito and A. J. Ikushima, Phys. Rev. B62 (2000) 8584
3. K. Saito and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys., 91 (2002) 4886.

Ge-Seガラスの構造および構造変化

大阪大学大学院理学研究科物理学専攻　王　勇

（Ⅰ）研究の目的と位置づけ

カルコゲナイドガラス、DNAなどの複雑系は、ナノスケールでの局所構造の変化により多彩な機能や反応が見られる。ガラスの平均束縛数と１原子（若しくは基本ユニット）あたりの自由度と釣り合う場合、ガラス形成傾向は最適化され、硬さの相転移（Stiffness Transition）が見られる。３次元ガラスの場合、平均配位数$\langle r \rangle = 2.4$は硬さの相転移の閾値であり、$\langle r \rangle < 2.4$のガラスはFloppyであり、$\langle r \rangle > 2.4$のガラスはRigidである。

本研究では、Ge-Se系ガラスの硬さ相転移における各々の「異常」変化を、ナノスケール局所構造の自己組織化の観点により、発生機構を明らかにする。

（Ⅱ）研究の現状

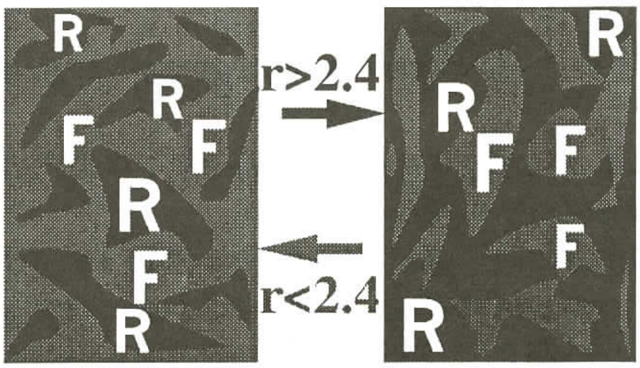
４配位Geと２配位Seの割合を制御することにより、Ge-Se系ガラスの平均配位数が連続的に変えられる。このネットワークガラスに対して、異なる平均配位数$\langle r \rangle$、温度、圧力、などの条件でのナノスケール構造への影響を、ラマン散乱、赤外分光、X線異常散乱などの分光法を用いて調べ、硬さ相転移における自己組織化現象を捉えることに成功した。Floppyガラスには、Floppy mode (zero-frequency mode)が存在し、ガラスは「自由」に（弱い力で拘束されている）変形できる。この「弱い」モードがナノスケール構造自己形成過程で主役であることは実験的、シミュレーション的、理論的に認識されつつある。

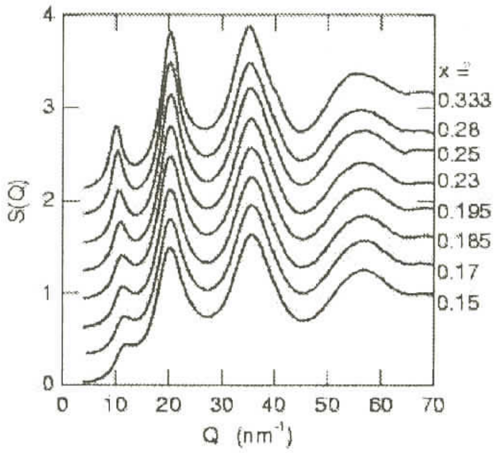
（Ⅲ）今後の発展と波及効果

1．ナノ空間制限での自己組織化過程を研究することにより発生機構の解明を目指す。

2．ナノ相分離が起きるシステムにおいてガラス転移、結晶化過程などの変化を明らかにする。

3．溶媒中のDNA、蛋白質のフォールデング過程の解明を、溶媒を含むネットワークの結合性の観点からアプローチする。





左図：ガラスの平均配位数<r>=2.4の場合、硬さのパーコレーションが起きる。
<r>＜2.4: Floppyな領域が浸透している。
<r>＞2.4：Rigidな領域が浸透している。

右図：構造因子S(Q)のQ=10nm^{-1}付近に現れるプレピークは、ガラス中に中距離秩序の存在を示している。<r>=2.4（x=0.20）の前後にプレピークのみがドラスティックな変化を示す。

カルコゲンガラスの光励起と局所融解
－放射光による励起状態の構造－

産総研　　大柳　宏之、Alex Kolobov、田中　一宣

カルコゲンガラスの「スピンをもたない欠陥の謎」を説明するため、これまでクーロン相互作用を重用視した3配位と1配位の荷電欠陥ペアが提案され精力的に研究されてきたがその存在を直接的に検証した実験はない。我々は放射光X線吸収分光により、低温で光照射しながら局所構造を調べることにより、光励起により配位構造が変化することをみいだした。光照射下の平均配位数とSe原子間の相対変位は光照射で増大する。光照射後、高配位構造は見かけ上もとの状態にもどるが、相対変位は光照射後一部が凍結される。光照射によって、配位数の高い欠陥構造が生成され構造ゆらぎが増大する。増加した相対変位は低温では一部が凍結され熱処理によって最初の状態に戻る。カルコゲンガラスではローンペア電子間にはクーロン相互作用が働いて分子鎖間の均衡を保っている。ローンペア原子が励起状態にある間は、3配位欠陥ペアをつくることによってクーロン反撥を回避し安定化される。このとき生じる歪みエネルギーの増大は非結合電子が結合軌道にはいるため補われる。低温での光励起時の配位構造の変化は局所的な「光融解」現象と考えることができる。分子鎖間の結合生成と消滅が繰り返されるため、巨視的な立場では光励起により流動性が増大する（光流動）。光融解時に生じた原子間距離の相対的なゆらぎは低温で凍結され、光吸収端の長波長側へのシフトを引き起こす（光黒化現象）。光誘起光学異方性も励起光の電場ベクトルとの幾何学的関係で説明できることを示す。

強誘電リラクサーにおける構造の本質的不均一性とその動的特性

早大理工総研　　山田　安定

リラクサー強誘電体とよばれる一群の物質は、その誘電特性が通常の強誘電物質とことなり、数万に達する誘電率のピークが広い温度領域に広がっていること、大きな誘電分散を示すことで特徴付けられる。

実験的には、これらの物質群は次の特徴を持っている。

構造：誘電率の高い領域で結晶対称は局所的にやぶれ、ナノメートルスケールの強誘電微小領域が常誘電相内に分布したヘテロ構造をもつ。

格子振動の特性：ソフト化するTO-モードが波数 $|q| \leq 0.1\,\mathrm{\AA}^{-1}$ 程度で急激にdampし、中性子散乱スペクトルがいわゆる'waterfall' とよばれる特徴的なスペクトル分布を示す。

これらの特性を説明するひとつのモデルを構築した。リラクサー系のAサイトを占める $\mathbf{Pb}^{2+}$ イオンは高対称位置になく、これからわずかにずれたoff center位置にあり、等価なoff center位置間をランダムホッピングしているという点に着目し、系全体をTO-TA-擬スピン結合系と見る立場から構造的、動的特性を考察した。

その結果、次の結論を得た。

静的構造：TO-TA間に強い準調和的結合があるとすると、一様TO-モード($\boldsymbol{q}=0$)が完全にソフト化 ($\omega_{TO} \to 0$)する前に$|q| \sim 0.1a^*$ 程度のTA-モードが不安定となり、系は分極/歪みに関してナノスケールで変調された構造を実現する。このモデルでX線散漫散乱を計算し、実験とほぼよい一致を見た。

動的性質：$\mathbf{Pb}^{2+}$イオンのhoppingの緩和定数（緩和時間の逆数）が $q \sim 0.1\mathbf{a}^*$ のTOモードの振動数と同程度であるとして、フォノンスペクトル強度を計算し、中性子散乱スペクトルの特徴、特に'waterfall'現象を説明する事が出来た。

X線散漫散乱法によるリラクサーPMNの局所構造解析

東大物性研　　武末　尚久、藤井　保彦
アルゴンヌ国立研究所　　Hoydoo You

ペロフスカイト強誘電体の一種であるリラクサーは、通常のABO_3単純ペロフスカイト誘電体のBサイトイオンを価数の異なる２種類のイオンで置換した構造を持つ。それら２種類のイオンは無秩序にBサイトを占める、または<111>方向に1:1の短距離秩序配列をとると知られている。本物質の特徴は、顕著な誘電分散と散漫な常誘電-強誘電転移挙動で、そのメカニズムは1950年代から誘電体の研究領域において研究対象としてとりあげられ、その謎はBサイトイオンの配列様式にあると予想されたが、近年まで不明な点が多かった。

Bサイトイオンの無秩序化は、電荷不均衡による静電歪みとイオンサイズの違いによる歪みを結晶中にもたらす。これら歪みは結晶の常誘電対称性を局所的に破壊し、分極領域を生成する。この分極の空間揺らぎは転移挙動を散漫にし、交流電場下で電気分極間のフラストレーション、すなわち誘電

分散を起こすであろう。しかしながら局所分極領域の存在を実証した例 [1-3] がこれまでにあまりないというのが現状である。そこで本研究では$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$を例にとり、X線散漫散乱の局所構造解析により局所分極領域を観測し、局所構造の対称性、相関長とその温度依存を調べた [4]。

X線散漫散乱測定は、通常のCukα回転対陰極発生装置を備えた4軸回折計を用いて300K、270K、240Kで行われた。散乱強度は、ブリルアンゾーンを0.02r.l.u.で3次元に区切った中のBragg点を除く独立な点で測定された。測定された逆格子点は合計約5000点で、強度の計測時間は各点5分、各温度での測定終了まで3.5週間かかった。結果、全温度において各Bragg点から<110>方向に伸びる散乱強度分布が見られた。この分布は、強度のQ依存性より<110>光学横波変位に起因することが分かった。測定強度の定量解析の結果より、Pb-O、Mg-O、O-O' 間の変位相関が強く、それらの相関が分極菱面体晶（空間群R 3 m）を形成することが分かった [4]。解析結果より二体間同時刻変位相関関数を求めたところ、分極領域の相関長はおおよそ300Kで30-80Å、270Kと240Kで30-40Åであることが分かった。関数値は、300Kから270Kの間で顕著に減少し、格子の熱攪拌の凍結を示した。300Kにおける動的揺らぎのためにぼやけていたフーリエ像が、300K以下の凍結により明確になったため、相関長の減少が見られたと考えられる。

参考文献

[1] M. Yoshida *at al.*, Ferroelectrics 217, 327 (1998).
[2] R. Blinc *et al.*, Phys. Rev. Lett. 83, 424 (1999).
[3] P. M. Gehring *et al.*, Phys. Rev. Lett. 84, 5219 (2000).
[4] N. Takesue *et al.*, Phys. Rev. B64, 184112 (2001).

リラクサー強誘電体のラマン散乱

名工大工　岩田　真、前田　雅輝、鈴木　昱雄
愛知淑徳大学　石橋　善弘

リラクサ強誘電体は、散漫な相転移を示す強誘電体である。相転移温度近傍において誘電率のピークがブロードで温度係数が小さい、誘電率が著しく大きい ($\varepsilon \sim 10^4$) 等の特性から、高性能圧電アクチュエータやDRAMキャパシタの高誘電率薄膜等に応用されており、大変有用な強誘電体として注目されている。一方、リラクサ強誘電体では、グラスライクな特徴を示すことから、物性物理学的にも興味が持たれている。本研究会では、リラクサ強誘電体における高温相のラマン散乱スペクトルと低周波数格子振動モードについての報告を行った。

一般に、ペロブスカイト型強誘電体の立方晶相 ($Pm\bar{3}m$) はラマン活性モードは存在しないことが知られている。それに対し、リラクサ強誘電体では高温相でラマン活性モードが観測されることが報告されている。本研究では、リラクサ強誘電体 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PZN-PT) 混晶のラマン散乱実験と電子線回折実験を行った。実験で得られた知見から、リラクサにおけるラマン活性モードの起源は従来考えられていたBサイトイオンの1:1オーダによる超格子構造のzone foldingではないことがわかった。このことから、高温相のラマン活性モードの起源は極性ナノ領域 (PNR) にあることが示唆された。

リラクサ強誘電体の低周波数格子振動の特徴は、通常の変位型強誘電体で観測されるソフトモードが観測されないことである。PZN - PT 混晶の低振動数領域のラマン散乱実験の結果より、PZN の低周波数モードはPT におけるソフトモードと同一の起源のモードであることが結論できた。これらの混晶における低周波数格子振動においては、強誘電相（正方晶相と菱面体晶相）における A モードの強度は Eモードのそれに比べて著しく小さいことが本実験によって見出された。このことは、系のソフトモードに対するポテンシャルが等方的に近いことを意味しており、自発分極に垂直方向の不安定性の存在を示唆している。以上の実験結果を基にリラクサの高誘電率発生のメカニズムについて議論した。リラクサにおける高誘電率の起源は自発分極に垂直方向の不安定性にあることが示唆された。

スピングラスにおけるエイジング現象　−若返り・記憶効果

東大物性研　　高山　　一

最近、スピングラス(SG)におけるエイジング現象の中で、若返り効果と記憶効果が注目を集めている。SGを高温から一定の速さでSG相のある温度まで冷却し、同じ速さで温度を上げていったとき測定されるac 磁化率, $\chi''(\omega;t)$、を基準曲線とよぶことする。これに対して、降温過程においてSG相内のある温度 T_1で降温を一旦停止すると、$\chi''(\omega;t)$ は基準曲線から離れて減少する。温度T_1での等温エイジングである。その後、同じ速さでの降温過程を再開すると、$\chi''(\omega;t)$ は基準曲線に戻っていく。温度 T_1でのエイジングを忘れていくように見えるので、「若返り」とよばれる。ところが、基準曲線に戻った低温から温度を上昇させていくと、$\chi''(\omega;t)$ は、降温過程で測定されたものと同様のディップを温度 T_1で示す。系が、降温過程で「若返り」現象を示しながら、実は、温度 T_1での一旦停止を正しく「記憶」していたことを示す現象である[1]。

このような、一見相反する、若返り効果と記憶効果の共存が、高分子ガラスなど、種々のガラス系でも観測されている。例えば、強誘電体リラクサーPMNの場合、その高温側の特性緩和時間は$T_0 \simeq 224$KのVogel - Fulcher則によくフィットされているが[2]、若返り・記憶効果はT_0より低温で観測されている[3]。

我々は３次元EAイジングSG模型におけるエイジング現象に関してシミュレーションによる研究を進めている。SGの若返り・記憶効果については、現在、以下のような描像を考えている[4]。

1．SG 相内の温度 T_1 まで急冷し、温度を一定に保つと、この温度に応じたSG秩序(ドメイン)が成長する。その平均サイズを$R_{T_1}(t)$とする。ドメイン成長は基本的に熱活性化過程によるものと考えると、ドメイン成長則 $R_{T_1}(t)$ は温度Tに強く依存する。

2．時刻 $t=t_{w_1}$で温度を T_2 にシフトすると、その後 ($t_2=t-t_{w_1}$ とする)、温度T_2 に応じたSGドメイン、$R_{T_2}(t_2)$、が成長する。$R_{T_2}(t_2)>R_{T_1}(t_{w_1})$ であれば、T_2ドメインがT_1ドメインにとって変わり、逆に、$R_{T_2}(t_2)< R_{T_1}(t_{w_1})$ のとき、T_2 (サブ) ドメインがT_1ドメインに入れ子になった構造をとると考えられる。上記の成長則を考慮すると、$T_2<T_1$ のとき、t_2 が t_{w_1} 程度であれば後者の入れ子状態になっている。

3．ある温度 T で周期 $t_\omega=2\pi/\omega$ のac外場に対して応答できるスピンクラスタ(ドロップレット)の平均サイズを$L_T(t_\omega)$ とする。ドメイン入れ子状態で、かつ、$L_{T_2}(t_\omega) < R_{T_2}(t_2)$ であれば、ac外場に対する系の応答はサブドメインが支配的に決定しており、外側のドメイン$R_{T_1}(t_{w_1})$の存在は効かないと考えられる。これが、温度 T_2にシフトする前の温度 T_1でのエイジングを忘れていると見える、「若返り」効果である。

4．温度 T_2での時間 t_{w_2}のエイジング後、温度 T_1に戻すと($t'_1=t-(t_{w_1}+t_{w_2})$とする)、$R_{T_1}(t'_1)\simeq R_{T_1}(t'_2)$ を満たす t'_1で T_2サブドメインは T_1ドメインにかき消されてしまう。$T_2<T_1$ のとき、ドメイン成長則の違いから、t_{w_2}がよほど大きくない限り$t'_1 \ll t_{w_1}$であり、T_1に戻った直後のこのときの状態は、サイズ$R_{T_1}(t_{w_1})$ のT_1ドメインがある状態に他ならない。これが「記憶」効果である。

以上の、二つの温度間の降温・昇温過程に関する説明を、一旦停止のある連続降温・昇温過程に拡張することは容易であろう。また、低温ガラス状態に対して上記の`ドメイン´があり得るとすると、上記の描像はガラス系の若返り・記憶効果にも適用できると考えられる。

[1] K. Jonason *et al.*: Phys. Rav. Lett. 81 (1998) 3243.
[2] A. Levstik *et al.*: Phys. Rev. B 57 (1988)11204.
[3] E.V. Colla *et al.*: Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3033.
[4] H. Takayama and K. Hukushima:cond - mat/0205276.

スピングラスとカイラリティ秩序

阪大理　　川村　　光

スピングラスは強磁性的相互作用と反強磁性的相互作用が混在するランダム磁性体である。フラストレーションとランダムネスで特徴付けられる所謂コンプレックス系の典型例として、磁性統計物理学の分野で活発に研究されてきた。代表的なスピングラスとして初期の頃から研究されてきた系として、AuFe, CuMn, AgMn 等の希薄磁性合金があり、カノニカルスピングラスと呼ばれる。カノニカルスピングラスを含む大多数のスピングラス系では、スピン間の主要な相互作用は等方的なハイゼンベルグ型の交換相互作用であり、これに加えて、ジャロシンスキー－守谷相互作用等に起因する弱いランダムな磁気異方性が存在する。構造ガラスの場合とは異なり、実験的には、これらハイゼンベルグ型のスピングラスは有限温度でスピングラス秩序相へ2次の熱平衡相転移を示すことが確立している。しかしながら、実はこのスピングラス相転移とスピングラス秩序相の真の性格については、未だ理解できていない点が残されており、完全に解明されてはいるわけではない。

講演では、実験的に観測されているハイゼンベルグ型のスピングラスの相転移と秩序相に関する新たな観点からの仮説である「カイラリティ機構」について、最近の数値シミュレーションの結果を交えて紹介した。ハイゼンベルグ型のスピングラスにおいては、フラストレーションのためスピンは局所的に非平面的な構造を作るが、カイラリティとはこのスピンの立体構造が右手的か、左手的かを示す擬スカラー量として定義される。化学の分野では、同様の量はキラリティとして知られ、分子の立体（光学）異性体を区別する量である。カイラリティ機構は、スピングラス秩序化においてはスピン自体よりむしろカイラリティが本質的な役割を果たしているとする説で、通説では説明が困難であったいくつかの実験結果を極めて自然に説明することができるという点で、注目すべき説と言えよう。最近の数値シミュレーションや実験からも、カイラリティシナリオを支持する結果が報告されつつある（異論もあるが)。詳細については、以下の文献を参照されたい。

H. Kawamura, PRL 68 (1992) 3785; Int. J. Mod. Phys. 7 (1995) 345; PRL 80 (1998) 5421; K. Hukushima and H. Kawamura, Phys. Rev. E61 (2000) R1008; H. Kawamura and D. Imagawa, PRL 87 (2001) 207203; D. Imagawa and H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 127; H. Kawamura and M.S. Li, PRL 87 (2001) 187204. 川村　光　固体物理　34巻6号（1999）7。

X線散漫散乱およびXAFSによるダイポールガラスの局所構造解析

東工大院理工　　八木　健一郎

本研究は、極性分子を含むイオン結晶に見られるダイポールガラスを対象に、極性分子のスローダイナミクスとそれに伴う局所的格子歪みの関連性から、分子配向の短距離秩序の形成機構を明らかにすることを目的とする。X線散漫散乱とX線吸収微細構造（XAFS）はともに局所構造解析の手段であり、前者は数nm程度の秩序構造に関する情報を、後者は1nm以下の結合に関する情報を与える。両者を相補的に組み合わせることで、ガラス物質のような結晶構造を持たない物質の構造特性をより明確に知ることができる。本研究で取り上げた二つの混晶系、$K_{1-x}(NH_4)_xI$ と$KBr_{1-x}(NO_2)_x$はともに極性分子が短距離秩序を形成するダイポールガラスである（アンモニウムイオンは対称性のミスマッチにより極性分子となる）。アンモニウムイオンは反強誘電的な短距離秩序を、亜硝酸イオンは強誘電的な短距離秩序を形成し、それぞれを反映したX線散漫散乱およびXAFSが観測される。これらの解析から分子配向の短距離秩序の対称性や異方性、相関長を反映する局所的格子歪みの存在を明らかにした。この結果は、分子配向の秩序化が分子間相互作用のみでなく局所的格子歪みを介して行われることを示唆する。X線散漫散乱やXAFSからダイナミクスに関する情報を得るのは困難であり、誘電緩和など分子配向のダイナミクスの情報と照らし合わせて議論することは非常に有用である。誘電緩和から得られた分子配向の緩和時間との比較から、この局所的格子歪みは分子配向の緩和時間が約10^{-11}s を上回る温度範囲で出現する。すなわち、局所的格子歪みと分子配向がこれより遅いタイムスケールでのみ結合し得ることを意味する。以上のことから、分子配向のスローダイナミクスが新たな局所的格子振動モードを誘起し、このモードを通じて分子配向の短距離秩序が形成されるものと期待する。

Glass transition in an off - lattice protein model

Dept. Comp. Sci., Kanazawa Univ., A. Baumketner and Y. Hiwatari,

We talked on the following contents:

1) Introduction to the glass transition phenomena. 2) The basics of the inherent structure theory. 3) Why the glass transition is relevant for proteins. 4) Glass transition in an off - lattice β - hairpin model, a) the model, b) energy of inherent structures, and c) vibrational and total entropies. 5) Conclusions.

Glass transition has a great technological significance in material science, chemistry and condensed matter physics. Main signature of the glass transition is the dynamical slowing down. Recently, there has been established a fundamental view regarding the slowing down phenomenon: motion of a liquid on the potential energy hypersurface is composed of ***vibrations*** around local minima and ***jumps*** among those minima. In this picture the jumps contribute to slow dynamics, evidenced by non-exponential relaxations. A theoretical formalism that naturally embodies this kinetical mechanism is the inherent structure (IS) theory of Stillinger and Weber [Phys. Rev. A 25, 978 (1982)]. Implemented on a computer, the IS formalism has recently been found very useful in describing the glass transition in supercooled liquids [S. Sastry *et al*. Nature 393, 554 (1998), F. Sciortino *et al.* Phys. Rev. Lett. 83, 3214 (1999)]. The IS theory successfully explains melting and glass transitions in liquids [F. Stillinger, J. Chem. Phys. 88, 7818 (1988)]. For quite a long time the IS theory of liquids has not been tested numerically due to high computational costs required by the simulations. Only recently has there appeared first works in which temperature of glass transition was determined. Among those are: S. Sastry *et al*. Nature 393, 554 (1998), F. Sciortino et al. Phys. Rev. Lett. 83, 3214 (1999), and B. Coluzzi *et al*. Phys. Rev. Lett. 84, 306 (2000).

Recently glass transition in proteins has been a subject of vigorous experimental interest: I.E.T. Iben et al., Phys. Rev. Lett. **62**, 1916 (1989); C.A. Angell, Science **267**, 1924 (1995); M.D. Ediger et al., Science **292**, 233 (2001); A.L. Lee et al., Nature **411**, 501 (2001).

Q: What are the objectives of the present work ?

From theoretical point of view, studies on glass transition in proteins has mostly concentrated on lattice minimal models (by Onuchic *et al.*), due to high costs required by simulations of more realistic models. Here we consider an off-lattice protein model that possesses most basic properties of real proteins such that it is foldable, it has a unique ground state and its potential energy surface is sufficiently smooth, and apply the inherent structure theory to this model to study in detail the way in which the glass transition is approached. Then we try to evaluate the glass transition temperature of the model without resorting to any approximations.

Q: How is the glass transition temperature determined in the IS theory?

Following the theory of Stillinger the temperature of glass transition can be estimated from mean energy of inherent structures. The simulations aimed to evaluate this energy are organized according to the linear simulated annealing protocol $Tn=Tn-1+\Delta T$. At each temperature the system is allowed to equilibrate over τ time steps before the steepest descent operation is carried out. Energy and temperature are given in reducedunits. At $T>T_c$ (random-coil transition temperature) the molecule visits valleys with wide distribution of depths. As T drops there appear fewer and fewer energy valleys that can accommodate the conformation. Finally at $T=T_K$ there remains only the ground state. This is a direct consequence of the funnel-like structure of the potential energy surface in proteins. It should be compared with structural glasses where the distribution width practically does not change with T.

Q: How to compute the total energy of the system in the low-T region ?

In this work we used simulations performed in the multicanonical ensemble. The weight function, or the energy deformation, was given by the Tsallis expression [U.Hansmann *et al*. Phys. Rev. E 56, 2228 (1997); Y. Hiwatari *et al*. J. Phys. Soc. Jpn **71**, **1001** (2002)]. The configurations that belong to the native state basin are used to obtain the average potential energy of this basin, while other configurations are discarded. With the average energy in hand, vibrational entropy can easily be evaluated. The potential energy of the model obtained from multicanonical simulations in comparison with harmonic approximation and vibrational energy of the ground state makes it clear that the harmonic approximation is accurate only at $T<Th$.

The rigorous glass transition temperature T_K is determined with the point at which the total and vibrational entropies match.

Summaries:

1) The theory of the inherent structures was applied to describe glass transition in an off - lattice protein model. 2) The glass transition was considered into the ground state only. It is found that for the present model this is the most likely scenario of freezing. However studies of transitions into other states pose no conceptual difficulties. 3) The motion of the studied protein model within the native state basin was found to be strongly non - harmonic. Whether the same applies to other protein models is open to question. 4) The glass transition of the studied model was determined without resorting to any approximations. The thermodynamic ratio Tf/T_K characterizing the amount of frustration in the model was found to be **1.7**. This value is in good agreement with experimental works on short single - domain proteins.

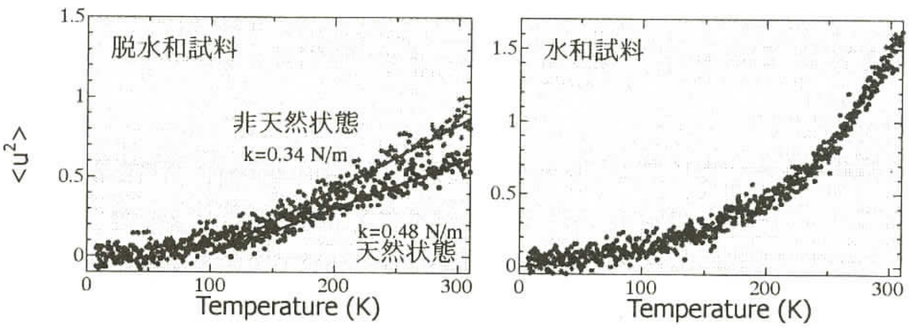
中性子散乱測定を用いた蛋白質動力学の研究

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科　　上久保　裕生

蛋白質には結晶構造に見られる静的構造(モデル)からは予測もできない分子全体にわたる大きな協同運動が存在していることが理論的に予測されている。この事実は、蛋白質の機能発現原理の本質的な理解のためには、静的構造のみならず動的構造(揺動性)の理解が必要不可欠であることを示している。蛋白質の動力学的性質を明らかにすることを目的として、非干渉性中性子弾性散乱から導かれる平均自乗変位<u²>の温度依存性から、蛋白質の動力学的性質を特徴づける研究が数多く報告されている。現在では、この種の実験を通じ、水和した蛋白質は150K・200K付近に明瞭な動力学転移を示すことが明らかになっている。200K近傍に見られる転移は脱水和した(不活性)試料では観測されないことから、蛋白質/水分子複合体における“水分子の運動と共役した蛋白質分子の運動の存在”と“その運動と機能との関連性”が示唆されている。しかしながら、この動力学転移が蛋白質のいかなる性質から導き出される現象なのか未だ明らかになっていない。

そこで我々は蛋白質固有の構造規則性(高次構造)に注目し、規則構造を持つ状態(天然状態)と規則構造を失い構造自由度が増した状態(非天然状態)に対し中性子散乱測定を行い、<u²>の温度依存性を測定し比較した。下に示した図は、天然状態及び非天然状態の脱水和条件下(左)と水和条件下(右)での<u²>の温度依存性を示したものである。図から明らかなように、天然・非天然状態の違いは脱

水和条件下で顕著に観測される。天然状態では中性子散乱で観測される分子内の水素原子がその規則構造によって強く束縛されているのに対し、非天然状態ではその束縛が弱くなっている。このことから推測して、脱水和条件下で観測される違いは水素原子の束縛状態の違いを反映していると考えられる。また、水和することによって両者の違いがなくなることから、水分子の結合によって蛋白質中の水素原子の束縛状態が弱くなり構造規則性の有無を反映しなくなることを示唆している。いずれにせよ、水分子の運動が蛋白質分子内運動に対し主要な役割を演じていると考えられる。今後は、蛋白質分子に水和した水分子の動力学と分子内の動力学を分離して測定し、両者の相関関係を明らかにしていることが必要であると考えられる。



低温X線結晶解析を用いた蛋白質の動的構造転移の研究

日本原子力研究所 計算科学技術推進センター 量子生命情報解析グループ　城地　保昌

多くの蛋白質はガラス転移類似現象を示すことがメスバウアー分光法などにより観測されている。これは、蛋白質には多くの準安定構造が存在し、転移温度以下では準安定構造内での調和的な運動が支配的であるが、転移温度以上では準安定構造間をジャンプする非調和な運動が現れるためである、と考えられている。蛋白質の機能発現には、一般的に、転移温度以上で現れる非調和な運動が必須であると考えられており、「蛋白質のガラス転移」はその意味で蛋白質研究の重要な課題である。

我々はこの現象にたいして、低温X線結晶構造解析からの研究を行った。40〜300KにおけるミオグロビンのX線結晶回折データを解析した結果では平均2乗揺らぎの温度依存性には転移がみられなかった。これはメスバウアー分光が動きそのものを観測する非干渉性散乱であるのに対し、X線結晶回折は静的な分布を観測する干渉性散乱であることによっている。つまり、ミオグロビンでは準安定構造の静的な分布が、転移温度を挟んで低温と高温で変化していなかったと考えられる。

しかし、113〜178KにおけるリゾチームのX線結晶回折データを解析した結果では、150K付近で蛋白質分子の剛体運動をあらわす外部揺らぎに明らかな転移がみられ、内部揺らぎにもわずかな転移がみられた。また、転移温度近傍で静的平均構造の転移も観測された。このような転移現象は低温で占有されていなかった準安定構造が150Kをこえた温度であらわれたことを示している。リゾチーム分子上のもともと大きな揺らぎをもっていた部位で、静的・動的構造の転移が観測されたことは蛋白質の機能を考えるうえで興味深い。

ミオグロビンでは転移が観測されず、リゾチームでは観測された理由はその結晶構造の違いによるものと推測される。

生体高分子の熱的挙動の溶媒依存性

大阪大学大学院理学研究科　　宮崎　裕司

《はじめに》生体高分子の機能の発現には、特異な分子構造ばかりでなく、その周りに存在する溶媒である水や分子運動も密接に関係していることが最近の研究から明らかになってきている。断熱法による熱容量測定は生体高分子の分子運動や溶媒との相互作用に関する熱的挙動を調べるのに非常に有効な研究手段である。今回、有機溶媒中でも酵素活性を維持できるようにグルタルアルデヒドで架橋した架橋リパーゼ結晶の水を含むいろいろな溶媒共存下での熱容量測定を行い、天然状態の非架橋リパーゼによる熱容量測定結果と比較することにより、架橋の熱的挙動に及ぼす影響や熱的挙動の溶媒依存性について調べた。

《架橋リパーゼ結晶および非架橋リパーゼ－水系》架橋リパーゼ結晶および非架橋リパーゼ共に水の融解ピークが観測された含水試料では、150 K 付近にガラス転移と思われる非常になだらかな熱異常が観測された。このガラス転移温度は含水量が少なくなるにつれて高くなる傾向を示した。この結果はガラス転移がリパーゼ分子とその周りの水和した水分子との協同的な分子運動の凍結によるものであることを示唆している。また、架橋による熱的挙動への影響はあまり見られなかった。

《架橋リパーゼ結晶－有機溶媒系》架橋リパーゼ結晶と非極性溶媒であるベンゼンとの共存試料では、ガラス転移等の熱異常は観測されなかった。一方、極性溶媒であるジメチルスルホキシドとの共存試料では、150 K 付近にガラス転移が見出された。このことは非極性溶媒よりも極性溶媒の方がリパーゼ分子表面の親水性アミノ酸残基と強く相互作用していることを示している。

トレハロース及びゼラチンのガラス転移温度前後におけるSAXS強度の変化と構造緩和時の散乱曲線の変化

東京水産大学　　鈴木　　徹、富士理絵子、萩原　知明、高井　陸雄

「はじめに」　キャンデー、パスタ、カツオ節……多くの食品の状態はガラス状態にあり、それらのガラス転移現象は食べ物の性質や保存性と深く関わっていることが認識された。そのため、食品を扱う分野でもガラス転移現象に対する基礎科学的理解の進展が強く待望されている。講演者らのグループもこういった観点から食品素材を対象としたガラス転移についての研究を行ってきた。本講演では、近年、多彩な機能を持つ糖として着目されているトレハロースと、食品素材として多様な場面で利用されるゼラチンを取り上げ、それらのガラス転移温度前後でのX線小角散乱法から得られる情報について検討した。

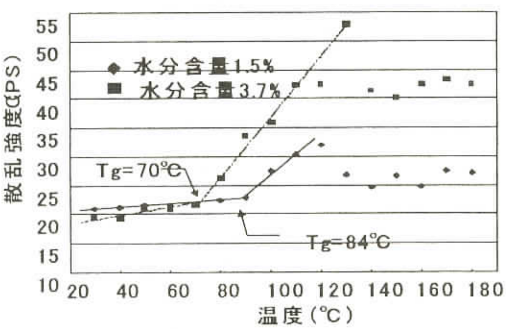


図1．無水アモルファストレハロースの散乱強度の温度依存性

1．ガラス転移前後における熱散漫散乱（TDS）

ガラス状合成高分子物質のX線小角散乱領域における熱

散漫散乱（TDS）の温度依存性はガラス転移温度で不連続を示すことが知られている。前述食品素材についても同様な現象が観測されるかについて検討した。粉末試料をキャピラリーに詰め加熱融解クエンチして作成したガラス状試料を室温から10℃刻みで昇温させながらKratkyカメラを使って測定角7.1° に固定（TDSの寄与が大きい領域）して散乱強度を測定した。図１、２に両者の相異を示す。トレハロースはガラス転移温度で大きな屈曲を示し,さらに高温で結晶化による散乱強度の減少がみられた。が、ゼラチンの変化は非常に小さかった。これは、ゼラチン分子の剛直性のため熱運動による寄与が小さいためと推察される。いずれにせよこの様に、熱散漫散乱の温度依存性が分子の性質を反映する結果が得られたことは、熱散漫散乱の情報がガラス物質の性質を議論する上でも有用であることを示唆すると思える。

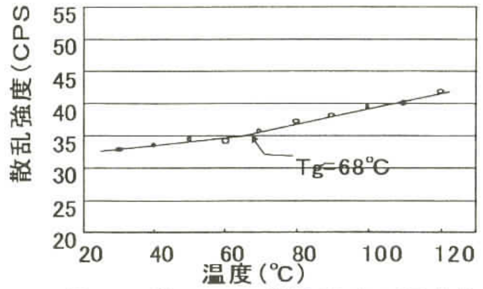


図２.　ゼラチンの散乱強度の温度依存性

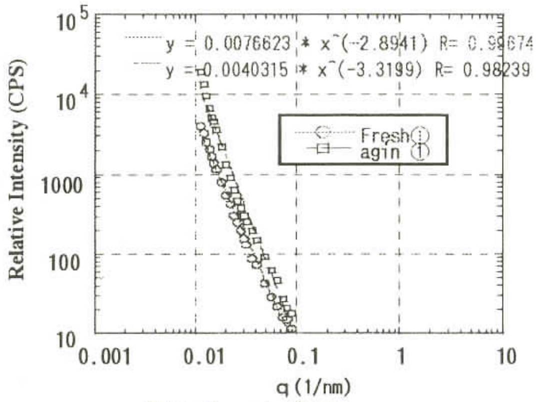


図3　Fractal　解析

2. ガラス状トレハロースのエイジング前後での散乱プロファイルの変化

上記ガラス状トレハロースをTg - 10℃で72hrAgingした時の散乱曲線の変化を比較した。図3のように低角側で明らかな相異が認められた。また、球状粒子に対するギニエ解析した場合、代表的慣性半径がAgingによって25nmから430nmに増大する結果が得られた。しかし全体の散乱曲線の傾向から判断すると界面を反映した散乱曲線に近く、結果の解釈には測定上の問題を含めて慎重かつ詳細な吟味が必要である。

Poly - morphic Crystallizations from Super - cooled Liquid of D - Sorbitol

早大理工　千葉　明夫、出原　真二、高橋　正裕
北大大理　蓑口あゆみ、野嵜　龍介

過冷却状態におかれたD - sorbitol (D - glucitol)の誘電緩和現象の時間発展に関する報告が本短期研究会で蓑口、野崎（北大）によってなされた。本研究はD - Sorbitolの過冷却状態における結晶化過程を詳細に検討し、誘電緩和機構との関係を検討することを目的としている。ソルビトールはその結晶化方法の僅かな違いにより、多くの多形が知られている。この原因は究明されてはいないが、それぞれの結晶中のソルビトール分子のコンフォメーションに少しずつ違いがあることが認められる。B、Γ型と呼ばれる粉末試料が報告されているが結晶は不明である。溶融状態（140℃）から急激に過冷却状態に（30,50,55,60,65,70℃の各温度）急冷し、試料の結晶化の時間発展をX線回折により調べた。次の結果が得られた。Ⅰ．最終到達結晶構造は成長温度に依存して、①；30℃から50℃まで、②；55℃から65℃まで、③；70℃以上の３種類に分類された。①は未知の結晶で結晶性が悪い。②は恐らくB型で、③は恐らくΓ型で両者とも結晶性がよい。Ⅱ．30℃では結晶化が始まるまで15時間程度、60℃では160時間程度、70℃ではそれ以上の時間を要する。Ⅲ．結晶化は球晶の成長を伴ってお

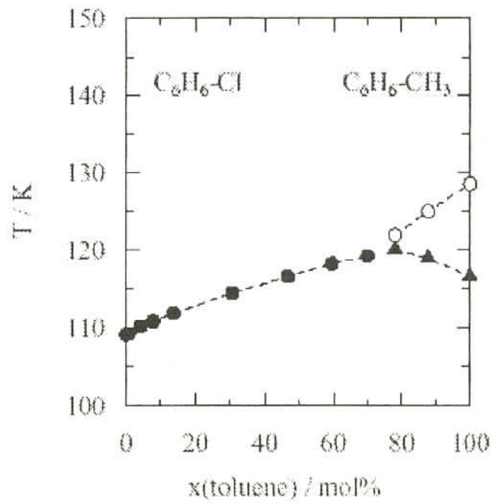
り、基本的には核生成成長過程で説明できる。Ⅳ. 時間発展は誘電緩和が結晶化（X線）に先行する。結晶化時間には分子が受ける摩擦力が関与しており、したがって誘電緩和現象との関連性を検討することは興味深い。Ⅰに述べたように結晶化温度のわずかの違いにより、生成した結晶構造が異なるのは、誘電のα緩和過程の温度特性と関連があるように思える。すなわち、③領域はアレニュウスタイプ、②領域はアレニュスタイプからVTFタイプに変化する温度域、①領域はVTFタイプでかつβ緩和が観察せれる温度域に対応している。このようにα緩和過程の違いが、速度論により決定される結晶生成機構に影響を与え、異なった結晶（分子のコンフォメーションが異なることが想像される）の成長が示唆される。

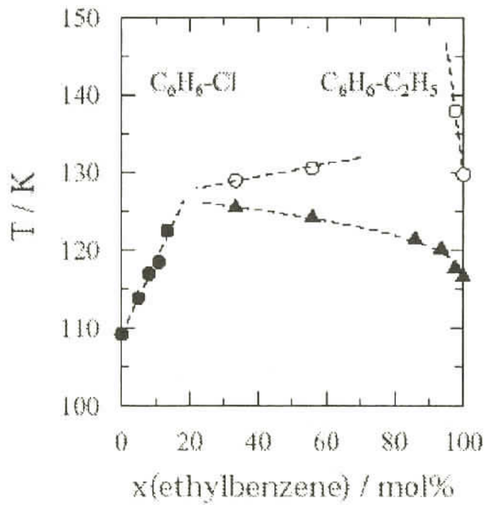
ガラス転移と結晶化の競合
―2成分分子性アモルファス系の場合―

学習院大理　◯仲山　英之、石井菊次郎

ベンゼンやその誘導体など、比較的簡単な有機化合物の蒸気を低温の基板に真空蒸着し作成したアモルファス試料には、温度上昇により結晶化を示すものとガラス転移を示すものがある。前者においては、ある一定の温度領域に到達すると、個別の分子の拡散的運動が可能になり、確率的に生じた結晶核の周りで結晶成長を起こすと考えられる。一方、後者においては、個別の分子の拡散的運動よりも分子集団としての流動性が先に顕著になると考えられる。これらのことについて詳しく調べるために、アモルファス状態から直接結晶化する化合物（クロロベンゼン）とガラス転移を経由して結晶化する化合物（トルエン、エチルベンゼン）からなる2成分分子性アモルファス系の緩和過程について調べた。

下の図は、クロロベンゼン／トルエン系とクロロベンゼン／エチルベンゼン系について、アモルファス状態から昇温させたときの直接結晶化温度（●）、ガラス転移温度（▲）、過冷却液体のからの結晶化温度（○）の組成依存性を示したものである。クロロベンゼンにトルエンあるいはエチルベンゼンを加えると直接結晶化温度はいずれも上昇した。しかし、上昇の程度はエチルベンゼンを加えたときの方が大きい。これは、クロロベンゼン／トルエンでは分子サイズがかなり近いのに対し、





クロロベンゼン／エチルベンゼンでは分子サイズが異なるためと考えられる。また、トルエンおよびエチルベンゼン濃度が濃いところでは、ガラス転移した後、結晶化が起こった。ガラス転移温度はクロロベンゼン濃度が増すにつれて緩やかに上昇した。一方、過冷却液体からの結晶化温度は、クロロベンゼン／エチルベンゼン系のクロロベンゼン濃度が極めて薄いところをのぞき、クロロベンゼン濃度が増すにつれて下降傾向を示した。

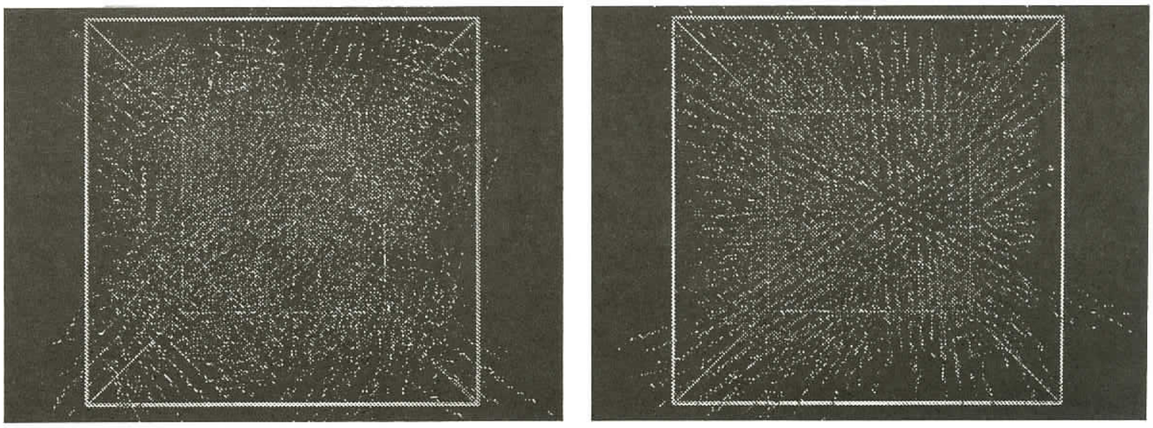
これらの２成分アモルファス系の温度上昇による構造変化で注目すべきことは、直接結晶化・ガラス転移・過冷却液体のからの結晶化、これら３種の変化の起こる温度が、ある濃度領域で遭遇するように見えることである。このことは、これらの温度・組成領域で、分子個々の拡散的運動と分子の集団運動が競合していることを示唆している。また、直接結晶化と過冷却液体からの結晶化の機構が、この組成領域において混合する傾向にあることも示唆している。

モデル高分子を用いたガラスと結晶

愛知工業大学・基礎教育センター　　村中　　正

これまでに２次元と３次元の２成分（２原子種）混合システムのモデルガラスの分子動力学シミュレーションを行ってきた。そこで分かったことは、ガラス転移を考える上で重要な原子のダイナミックスがシミュレーションのシステムサイズに依存すること(２次元で１万と25万粒子系、３次元で４千と10万８千粒子系で比較)、２次元では見出された遅い方から２番目の緩和現象（β緩和と表現する）が３次元では見出されないことでした。２次元ではシステム１辺の長さの２乗で粒子数が増加するのに対して、３次元では３乗で増えるため、比較すると３次元でシステムサイズを大きくすることが難しいために見出されないという可能性は残るが、３次元で２成分モデルガラスに分子結合を導入して、バネビーズモデルのようなモデルガラス（４千粒子系）でシミュレーションを行った。しかし、それでもβ緩和が見出されませんでした。そこで、粒子が繋がるだけではなく、結合角の設定やtorsionのポテンシャルを導入し、より原子運動が制限されるシステムを調べるべきだと考えるようになり、今回のDREIDINGのポテンシャルを用いたモデル高分子のシミュレーションを行った。

CH_2分子団(united atom)が20個繋がった直鎖のモデル高分子を2000本(４万粒子系)用意し、周期境界条件を設定した１辺10nmの箱（３次元）にそれらを入れ、２種類の異なる冷却過程を経た試料を比較しながら、分子構造やダイナミックスについて講演を行った。



上左図は700Kから300Kへ急冷した試料であり、上右図は階段状に徐冷した試料についてのスナッ

プショットである。両者とも300Kにて長時間のアニーリングを行い、その後NVEアンサンブルでの4nsのシミュレーションを行った後の最終状態です。

急冷試料では２つの緩和過程が明確に見出されるのに対して、徐冷試料からは一方のβ緩和しか見出されなくなり、緩和がある時間帯以降で停止する。動径分布関数の変化は極めて小さいが、徐冷試料では分子の方向相関が格段に大きくなり、温度が高いため分子が結晶粒から簡単にはみ出すことから、完全ではないにしろ結晶に近い状態が実現した。β緩和の時間帯では、急冷試料と徐冷試料における粒子の相関変位運動係数が同様な振る舞いをした。この運動は２成分モデルガラスにおけるシミュレーションで見出されたα緩和の原因である原子のジャンプ運動を生み出す原因なので、構造変化によって関連性が薄れたのだと考えた。

圧縮GeO_2ガラスの中距離構造とダイナミックス

日本原子力研究所　　鈴谷賢太郎、柴田　　薫

圧力によって高密度化された密度の異なるいくつかの圧縮GeO_2ガラスのボゾンピークの変化を中性子非弾性散乱測定（KENS、LAM-D）により観察し、GeO_2ガラスのボゾンピークの起源、動的不均一性の起源を高エネルギーX線および中性子回折の結果とともに考察した。0から4 GPaまでは、圧力の増加とともにボゾンピークの強度は大きく減少するとともにピーク位置が高エネルギー側にシフトした。（図１）

小原らは、SPring-8での高エネルギーX線回折実験による構造因子S(Q)とパルス中性子回折によるS(Q)の両データに対して逆モンテカルロ（RMC）法を適用することにより、密度揺らぎを十分含む大きな圧縮GeO_2ガラスの構造モデルを得ることに成功した。その構造モデルからGeO_4四面体が形成するリングのサイズ分布を求めたところ、0->4 GPaの圧力増加、すなわち11%程度のガラス密度の上昇（3.639->4.050g/cm^3）によって、8～10員環（大きなリング）は減少するが、3～4員環（小さなリング）、5～7員環（主要な中距離秩序）では増加の傾向が見られた。（図２）この結果は、圧縮によって大きなリングが潰れてより小さなリングへの繋ぎ換えがあったことを示唆している。したがって、こうした中距離構造の変化にGeO_2ガラスが示す大きなボゾンピークの主な起源（動的不均一性の起源）を求めるとすれば、それは、圧力によって優先的に潰れる領域＝若干密度が小さく若干緩く結合していると考えられる領域、すなわちGeO_4四面体の8～10員環（大きなリング）であると考えられる。

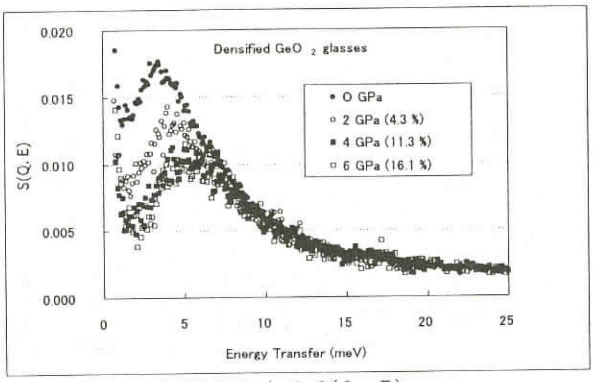


図１　LAM-DによるS(Q, E)

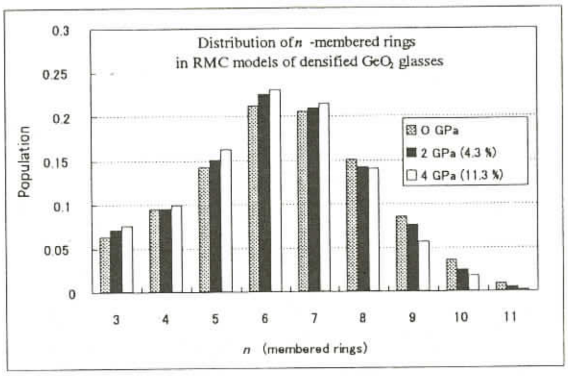


図２　RMCによるリングサイズ分布

金属ガラスにおける集団原子振動

高エネ機構・物質構造科学研究所　大友　季哉、新井　正敏

金属ガラスは、カルコゲン系ガラスや高分子ガラスなど、多種多様なガラスの一員であり、ガラスの有する普遍的性質、低エネルギー原子振動励起やガラス転移を併せ持つ。また、金属化合物の示す多様な相、たとえば準結晶やナノ結晶など多様な相のうちの一つの相であり、実用材料としても広く用いられている。金属ガラスの構造については、結晶と類似した短距離秩序と液体的な長距離構造、そして数原子からなる中距離構造にもなんらかの秩序あるいは揺らぎを有し、他のガラスと同様に相関距離をスケールとした構造の階層性が普遍的物性発現を担っていると考えている。直感的なイメージとしては、金属のもつ多様な相とランドスケープ的な描像は結びつけられる。しかし、ランドスケープ理論の完成には、原子の骨格構造の詳細についてダイナミクスから理解することが重要であり、中性子非弾性散乱実験による動的構造因子S(Q,E)(Q;運動量遷移量、E:エネルギー遷移量）は非常に有効と考えている。我々は、これまでにNi-Zr金属ガラスやシリカガラスのS(Q,E)において“フォノン分散”的な協同的原子振動を観測している。本研究は、Ni-Zr金属ガラスのS(Q,E)を観測し、結晶相のS(Q,E)と直接比較することで金属ガラスにおける“フォノン分散”起源を実験的に解明することを目的として行った。

その結果、結晶相における3種類の光学的モードが、Ni-Zr金属ガラスの協同的原子振動の起源となっていることが、広いQ-E空間を一挙に精度よく測定しデータ処理することで明らかになった。ただし、結晶相といえども、その分散関係については測定例がなく、3種類の光学的モードも真に光学モードであるのか音響モードの重ね合わせによるものであるのか、についても明らかではない。したがって、Ni-Zr金属ガラスにおける“フォノン分散”起源の実験的解明が完了したわけではない。しかしながら、結晶相と比較して重要な類似性が金属ガラスの動的構造因子にみられたことから、結晶相の原子振動モードの解析を出発点として金属ガラスにおける動的構造を理解することの可能性を示した。これにより、Molecular Dyamicsなどと組み合わせて、ガラスの本質的な構造を明らかにできると考えている。

ボゾンピークの起源とガラス転移

東京学芸大学　3部　物理科学分野　金沢　育三

最近Kivelson et.al.(1)は非常に興味深い理論（the frustration - limitted domain theory)を提出している。この理論はエントロピー的短距離相互作用とfrustrationを起源とする長距離相互作用により構成されている。これらの相互作用が過冷却液体の特性とガラス転移に深く関係しているものと考えられる。ボゾンピークとガラス転移のミクロ的機構を理解するためには過冷却液体及び非晶質固体の短範囲構造を研究する必要がある。この分野の研究には重要な進展がある。KlemanとSadoc(2)によるfrustrationの記述法を基にNelson, Setna, Sachdev(3-5)は非常に重要な非晶質モデルを提出している。即ち2次元非晶質ではSO(3)対称のゲージ場を基礎に、3次元非晶質ではSO(4)対称のゲージ場を基礎に構成された理論である。

本研究(6-8)ではNelson - Sethna - Sachdev理論を拡張し、自発的対称性を破るゲージ変換不変のラグランジュアン密度を基礎にした三次元非晶質理論を導入し、the frustration - limitted domain理論と比較した。さらに本理論により、ボゾンピークの起源について定性的モデルを提示した。非常に興味深い点は本理論ではゲージ不変条件によりボゾンピーク的モードが自然に導入されることである。

(1) D.Kivelson,G.Tarjus,S.A.Kivelson,Prog.Theor.Phys.Suppl.126,289(1997).

(2) M.Kleman and T.F.Sadoc,J.Phys.40,L567(1979).

(3) D.R.Nelson,Phys.Rev.Lett.50,982(1983).

(4) J.P.Sethna,Phys.Rev.Lett.51,2198(1983).

(5) S.Sachdev and D.R.Nelson,Phys.Rev.Lett.53,1947(1984).

(6) I.Kanazawa,Prog.Theor.Phys.Suppl.126,397(1997).

(7) I.Kanazawa,J.Non - Cryst.Solids 293 - 295,615(2001).

(8) I.Kanazawa,J.Non - Cryst.Solids,(2002) in press.

高分子薄膜のダイナミクス— α 過程、β 過程とノーマルモード

京都工芸繊維大学繊維学部　　深尾　浩次

ガラス転移機構の解明にとって、α 過程のダイナミクスの特性長、言い換えれば、協同運動領域(CRR)を実験的に評価することは重要であると考えられている。そのような特性長の問題への実験的なアプローチの一つとして拘束系でのガラス転移・ダイナミクスの研究がある。拘束系の一つである高分子薄膜に関しては、近年の精力的な研究で、基板と高分子の相互作用が十分には強くない、通常の状況では薄膜状態でのガラス転移温度はバルクと比較して低下することが知られている。それに対応して、α 過程はより速いダイナミクスへ変化する。

本研究では、α 過程に加えて、β 過程、高分子鎖全体の回転緩和に関係したノーマルモードのダイナミクスの膜厚依存性を調べた。対象とした系は立体規則性の異なる（syndiotatctic とatactic）ポリメタクリル酸メチル（s - PMMA と a - PMMA）および、ポリイソプレン(PIP) である。前者の系では α 過程と β 過程、後者の系では α 過程とノーマルモードが観測される。これらの系に対して、誘電緩和スペクトロスコピー法を用いてそれぞれのダイナミクスの膜厚依存性を調べた。

PMMA 薄膜では一定周波数(100Hz) での α 過程および β 過程による誘電損失のピーク温度 T_α および T_β を膜厚の関数として測定した。T_β は膜厚の低下とともに緩やかな低下を示し、その膜厚依存性には立体規則性よる差は見られなかった。それに対してs - PMMA の T_α はバルクではa - PMMA の T_α よりも約15K 高いが、膜厚の低下とともに低下し、約10nmの膜厚ではa - PMMAとs - PMMAの T_α は一致することがわかった。言い換えると、薄膜では α 過程に対する立体規則性の効果が消滅することを意味し、このことは α 過程の特性長が薄膜では低下し、協同運動性が低下するというこれまでの結果と矛盾しない結果である。

PIP 薄膜では α 過程とノーマルモードのダイナミクスの膜厚依存性を測定した。バルク試料と比較して、50nm 程度までの薄膜では α 過程のダイナミクスには顕著な膜厚依存性は見られなかった。それに対して、ノーマルモードの誘電損失プロファイルは150nmの薄膜ですでにプロファイルのブ

ロードニングが観測され、膜厚の低下とともにその傾向はますます顕著になった。同時にα過程とノーマルモードの中間的な温度・周波数領域で誘電損失強度が明らかな増加を示した。とくに、分子量10,000のPIPでは60nm程度の膜厚ではα過程とノーマルモードの分散地図上での位置（ピーク位置）はバルク試料と比較して、ほとんど膜厚によって変化していないが、両分散間の誘電損失強度の増大によりノーマルモードとα過程の区別が難しくなっている。このことは、薄膜でのノーマルモードに対する有効的な分子鎖長の低下を意味している。この系の高分子のコイルのサイズは10nm以下であるので、100nm以上の膜厚ですでに膜厚依存性が見られるのは驚きである。ノーマルモードのこの興味深い膜厚依存性を担っている物理的な機構は現在のところ不明である。

高分子厚膜および薄膜表面でのガラス転移

九大院工　○田中　敬二、梶山　千里
九大有機基礎研　高原　淳

1．はじめに

高分子表面は異種相と接しているため、材料内部（バルク）と比較して極めて異なったエネルギー状態にある。このため、その構造と物性はバルクと比較して著しく異なっている。ここでは、典型的なガラス状高分子の表面におけるダイナミクスについて検討した。

2．走査粘弾性顕微鏡

著者らは市販の走査フォース顕微鏡をベースに、高分子表面の動的粘弾性関数が測定できる走査粘弾性顕微鏡（SVM）を試作した。SVMでは、探針を試料表面に押しつけた状態で探針あるいは試料を正弦的に振動させ、カンチレバーからその応答信号を検出する。観測される印加変位と応答力の振幅比及び位相差は試料表面の粘弾特性を反映しており、これらの値に基づき高分子表面の動的粘弾性関数が評価できる。

3．単分散ポリスチレン膜表面におけるセグメント運動のダイナミクス

試料としてリビングアニオン重合法により合成した単分散のポリスチレンPS-Hを用いた。シリコン（Si）基板上に製膜したPS-H膜の厚みは約200nmであり、基板および薄膜化の影響を受けない程度の膜厚である。PS-H膜表面の位相差、δ^s、を温度の関数として測定すると、表面のセグメント運動（α_a緩和過程）に対応するδ^sの極大が観測される。ここでは、δ^sが増加し始める温度を経験的に表面のガラス転移温度、T_g^s、と定義した。

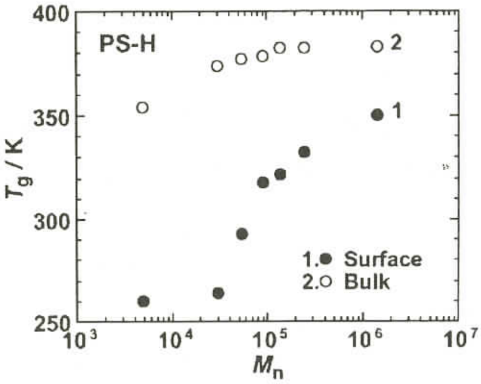


図１　PS-Hの表面およびバルクのガラス転移温度（T_g^s および T_g^b）の分子量依存性

図１は単分散PS-HのT_g^s及びバルクのガラス転移温度、T_g^b、の分子量依存性である。T_g^bは示差走査熱量測定に基づき評価した。全ての分子量範囲においてT_g^sはT_g^bよりも低く、また、顕著な分子量依存性を示した。この結果

は、膜表面の分子鎖熱運動特性は内部と比較して活性化されていることを示している。PS-Hの両末端は、主鎖の繰り返し単位と比較して、表面エネルギーの低い*sec*-ブチル基及びプロトン終端スチレンであるため、膜表面に濃縮する。分子鎖末端は主鎖部分と比較して自由度が大きいため、表面では過剰な自由体積を誘起する。それゆえに、T_g^s は T_g^b よりも低く、顕著な分子量依存性を示したと考えられる。

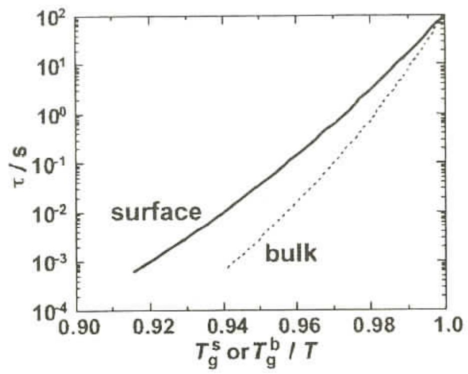


図2　分子量140kのPS-H膜表面およびバルクの緩和時間をT_g/Tの関数としたプロット(Angell plot)

SVMでは測定周波数を数Hzから数kHzまで変えることができる。そこで、δ^sを測定周波数、f、の関数として温度依存性を評価した。fとδ^sの極大温度、T_{max}、の関係より評価した表面α_a緩和過程の見掛けの活性化エネルギー、$\Delta H^\ddagger$、は約200 kJ/mol程度であり、バルクの$\Delta H^\ddagger$と比較して半分以下であった。また、T_{max}における緩和時間、τ、は測定周波数より$(2\pi f)\cdot\tau=1$の関係を用いて簡単に算出できる。図2は分子量140kのPS-H膜における表面およびバルクでの緩和時間とT_g/Tの関係である。図2には、実験で得られた値をVogel-Fulcher式、$\tau=\tau_0\exp\{B/(T-T_v)\}$ でフィッティングした結果を示している。ここで、T_vはVogel温度であり、粘度が無限大に発散する仮想的な温度である。図2より、表面ではT_gだけでなく、T_vも低下し、また、$\{d(\log\tau)/d(Tg/T)\}_{T=Tg}$ で定義されるフラジリティも低下していた。これらの結果は、表面でのセグメント運動の協同運動性がバルクと比較して低下していることを示している。この、協同運動性の低下も表面での分子鎖熱運動性を活性化している因子の一つであると考えている。

蒸着分子ガラスの構造緩和と低エネルギー励起

大阪大学大学院理学研究科　　山室　　修

蒸着分子ガラスを昇温していくと、T_gよりはるかに低温からエンタルピー緩和を起こす。この過程はエネルギーランドスケープの高いベイスンの状態から低いベイスンの状態への遷移に他ならない。今回の講演では、エネルギーランドスケープが相当異なると考えられるファンデルワールス（vdW）ガラスと水素結合ガラス（アモルファス氷）の構造と状態密度を構造緩和の前後で比較し、ランドスケープの差違がどのように反映されるかを考察した。

実際に蒸着法で作成したvdWガラスは四塩化炭素、二硫化炭素、プロピレンである。これらはいずれも、水と同様、通常の液体急冷ではガラス化しない。行った実験は中性子の全散乱、小角散乱、非弾性散乱である。これらの実験から、0.006-50Å^{-1}の運動量空間、0.2-100meVのエネルギー空間の情報が得られる。各試料について、蒸着直後試料とT_g以下の幾つかの温度でアニールして構造緩和させた試料を比較した。

非弾性散乱では、ボゾンピークあるいはTAモード（アモルファス氷にはボゾンピークがない）の低エネルギー側の強度が構造緩和により減少した。また、小角散乱では0.1-0.2Å^{-1}付近のブロードな散乱ピークが構造緩和により減少した。これらは実験したどのガラスでも共通で、低エネルギー励起の起源が30-60Å程度の中距離密度揺らぎに関係することを示している。興味深いのは第1回折

ピーク付近の変化である。vdWガラスではほとんど構造緩和の効果が見られないのに対し、アモルファス氷では構造緩和に伴って第１ピークの低エネルギーシフト（体積膨張に対応）と先鋭化（秩序化に対応）が起った。これらは、水のエネルギーランドスケープのベイスンが深く、ベイスン間の距離が離れていることを反映していると考えられる。

高密度アモルファス氷の構造緩和と高密度　－低密度転移の不連続性

物質・材料研究機構　　鈴木　芳治、三島　　修

水（H_2O）には低温で２種類のアモルファス氷（Low - & High - Density Amorphous ice; LDA & HDA）が存在し、それらの間でアモルファス.モルファス相転移（A - A相転移）を起こすことが知られている。現在議論されている水の重要な問題の１つは、「このアモルファス氷の高密度.低密度転移が不連続であるか？否か？」である。もし、このA - A相転移が不連続なら「水の第２臨界点仮説」を、連続なら「水のSingularity Freeシナリオ」が支持される。いままでの実験はA - A相転移が１次的で不連続であることを強く示唆しているが、いまだにどちらのモデルが正しいかは明らかではない。この１つの理由は、アモルファス氷は非平衡状態にあり、A - A相転移時における試料内部の温度やストレスの偏在等の要因が、相転移の本質（不連続性）を不明瞭にすると考えられるからである。

本研究は、アモルファス氷のA - A相転移の本質を明らかにするため、１気圧でHDAを非常に遅い速度で昇温し（0.5K/min）、ある温度で長時間（3～3.5h）アニールした。そして、アニール時におけるHDAの構造緩和やHDA→LDA転移の時間変化を顕微ラマン分光法を用いて調べ、HDA試料表面上でその変化の様子を調べた。

HDAは114K以下のアニールで比較的大きな構造緩和を示した。約115KのアニーリングでHDAは数十分間かけてLDAに転移した。この転移時にHDAとLDAが混在する境界領域が現われ、時間とともに試料表面上を伝播していくことが観測された。また、境界領域の幅は時間と共に狭くなることも観測された。これらの実験結果は、HDA→LDA相転移が一次的で不連続であること、つまり「水の第２臨界点仮説」を強く支持していることを意味している。

アルコールおよびPEG水溶液のガラス転移
－含水率依存性－

東海大理　　須藤　誠一、下村　真弓、柏木　毅彦、
有馬　由紀、杉浦　　悟、新屋敷直木、八木　原晋

誘電測定によるガラス転移現象の研究では、“α緩和”、“β緩和”、“excess wing” などの過程が観測されている。現在、α緩和のメカニズムは明らかにされつつあるが、β緩和、excess wing のメカニズムの理解は遅れている。これまでに我々は水溶液系の緩和メカニズムを明らかにするために、含水率をシステマティックに変えたアルコール水溶液、triethylenelgycol(3EG)水溶液の誘電測定を30GHz～1μHzの周波数域で行ってきた。

これまでの研究で、我々はアルコール水溶液において、初めてβ緩和を観測することができた。このβ緩和は、水を含まない物質で観測されるものよりも3桁以上低い周波数域でα緩和から分離した。アルコール水溶液と3EG水溶液で観測されたα緩和の見かけの活性化エネルギーは溶質の分子構造に依存するが、β緩和の見かけの活性化エネルギーは含水率に依存する。これらの結果から、アルコール水溶液において観測されたβ緩和は過剰に含まれた水の運動で、β緩和に寄与していない一部の水と溶質の協同的な運動がα緩和として観測される。

高含水率のアルコール-、3EG水溶液の低温域では、β緩和よりも高い周波数域にexcess wingが観測された。α、β緩和およびexcess wingのメカニズムの関係を明らかにするために、excess wingをCole - Cole式によってカーブフィットを行い、緩和時間、緩和強度の議論を行った。高含水率の水溶液におけるexcess wingの緩和時間は、ピュアな溶質のβ緩和の緩和時間とよく一致した。また両者の緩和強度は濃度に対して連続的である。これらの結果から、高含水率の水溶液において観測されるexcess wingは、ピュアな溶質のβ緩和のメカニズムと同じであると考えられる。

プロパンジオール・プロパンジアミン混合系の誘電緩和

阪大ＶＢＬ　天羽　優子
お茶の水大理、富士通　大島　五月
お茶の水大ＧＳＨＳ　冨永　靖徳

ポリアミン・ポリアルコール混合系のガラス転移温度は、混合比によって変化し、ポリアミンのモル分率0.5付近で極大値をとる（Takeda et al. J. Phys. Chem.B 103(1999) 3457 - 3460)。これは、アミンとアルコールの水素結合形成によるものであると説明されている。水素結合の形成状態が混合比に依存して変わるのであれば、室温で液体状態での分子の運動も変わってくるはずである。そこで、本研究ではプロパンジオール・プロパンジアミン混合系の室温での誘電緩和を測定することで、液体状態での混合系の水素結合形成の変化が誘電スペクトルにあらわれるかどうかを調べた。

試料は、1,2 - および1,3 - プロパンジアミンと1,2 - および1,3 - プロパンジオールを混合したもの4種類を調整した。それぞれの試料の全濃度領域で、TDR 法を用いて、$10^{7.5}$ から 10^{10}Hz での複素誘電率スペクトルを測定した。

混合系の誘電スペクトルは、Debye 型を高周波側に向かって拡げた形であった。そこで、ガラスの誘電緩和測定のモデルとして広く用いられているKWW型の緩和関数を用いてデータをフィッティングし、緩和パラメータの濃度依存性を得た。

双極子モーメントの再配向の活性化エネルギーと緩和時間は、$\tau = \frac{h}{kT}\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$ と表される。理想的な混合状態での活性化エネルギーは、xをモル分率として、$\Delta G_{mix} = x\Delta G_1 + (1-x)\Delta G_2$ と表される。理想的な場合の緩和時間は、$\tau_{ideal} = \tau_1^x \tau_2^{(1-x)}$ となる。水素結合による変化を、この理想的な場合とのずれ $\tau_{ratio} = \tau/\tau_{ideal}$ で評価した。この結果、τ_{ratio} の極大値はいずれの試料においても、モル分率0.5付近であり、ガラス転移温度が極大値を示す温度に一致した。この結果は、アルコール・アミン混合系においてモル分率0.5付近で最も水素結合の形成がなされているという考え方を支持するものである。

中性子共鳴吸収分光法のガラス研究への応用－Ag原子の運動性

北大院工　　加美　山隆、布田　洋史、金子　耕士、鬼柳　善明
北大院理　　糸魚川博之
KEK　　池田　　進

中性子共鳴吸収分光法(Neutron Resonance Absorption Spectroscopy, N-RAS)は、中性子共鳴吸収即発γ線分析法と飛行時間法を組み合わせた、新しい中性子分光法である。共鳴吸収という性質を用いるため、物質中のある特定同位体元素についての運動状態を高感度で測定可能で、様々な核種(例えばAg, I, In)に適用できる。本研究では、この新しい分光法の応用の可能性を探るため、微粒子分散ガラスにこの分光法を適用し、金属微粒子として析出するイオン種の析出前後の運動状態及び結合状態の変化を測定した。

今回は試料にナトリウム硼酸ガラス母相に銀をクラスターとして熱処理により析出させたガラス($0.28Na_2O$ - $0.72B_2O_3$ - $0.05SnO$ - $0.05Ag_2O$)を用いた。この銀が共鳴吸収のターゲットとなる。最初に均一なガラスを形成した後、ガラス転移点直下で熱処理し平均半径 2 nm程度の銀クラスターを析出させた。この試料に対してN-RAS測定を行うと、金属銀との比較から、熱処理前の試料は金属銀の場合と比較して熱振動に差があることがわかった。これは、金属結合をしている金属銀に対し、ガラス中の銀イオンはガラスネットワーク内の酸素と弱いイオン結合をしているためと考えられる。さらに、これを熱処理して銀クラスターを析出させた試料では、赤外吸収でクラスターの析出が確認されるのに対し、N-RASでは熱処理前後で差が得られなかった。これは、熱処理でクラスター化する銀の量がN-RASで測定できないほど微量であることを示唆する。N-RASは、核種の識別や高感度といった特徴を持つため、各種材料の物性測定に期待される手法であるが、今後さらに各種ガラス系への応用を検討していきたい。

ガラス状態におけるエンタルピー緩和過程の物質による相違

東京水産大学　食品生産学科　　川井　清司、鈴木　　徹、萩原　智明、高井　陸雄

《緒　言》

ガラス状態にある物質の緩和は応用上、またガラスの本質を理解する上でも興味深い現象である。これまで本研究室ではガラス状糖類に関して T_g 以下で起こるエンタルピー緩和過程を調べ、KWW式からの見かけの代表的分子緩和時間(τ)を求めてきた。本報告ではそれら等、及び文献から集めた種々の物質の τ の温度依存性について、fragilityとの相関を含めて比較、検討した。

《方　法》

以下での等温エイジング過程においてに進行したエンタルピー緩和量(ΔH)をDSC昇温走査時のピーク面積から検出し、Kohlrausch - Williams - Watts (KWW)式によって τ を次式(Eq. 1, 2)から求めた。

$$\Phi(t) = 1 - \Delta H \Big/ \Delta H_\infty = \exp\left\{-\left(t \big/ \tau\right)^{\beta}\right\} \ \text{(Eq.1)} \qquad \Delta H_\infty = \Delta C_p \cdot (T_g - T) \ \text{(Eq.2)}$$

t : エイジング時間(hr)、τ : 見かけの代表分子緩和時間(hr)、: β 非指数関数パラメータ($0<\beta<1$)、

T：エイジング温度(K)、ΔC_p：ガラス転移に伴う熱容量変化量(J/(mol・K))

《結果、及び考察》

τ とエイジング温度のArrehenius plotを試みたところ、良い相関を持つ直線が得られた。求めた活性化エネルギー(ΔE)は糖の種類によって異なり、おおよそ180から400 k J/mol の範囲にあった。この値はガラス転移近傍の α - 過程の ΔE と同程度の値であった。更にこの ΔE とfragility(m)の関わりについて検討した。即ち、過冷却液体の α - 過程を表現するパラメータmをその最大値16で規格化し（0＜16/m＜1)、τ の温度依存性との相関を調べたとき、Fig. 1に示す結果が得られた。ガラス状態下で起こるエンタルピー緩和に要する ΔE はfragilityと結びつける事が可能であった。本結果は、ガラスの緩和特性は過冷却液体がガラスに至った際の状態によって特徴付けられる事を示唆する。

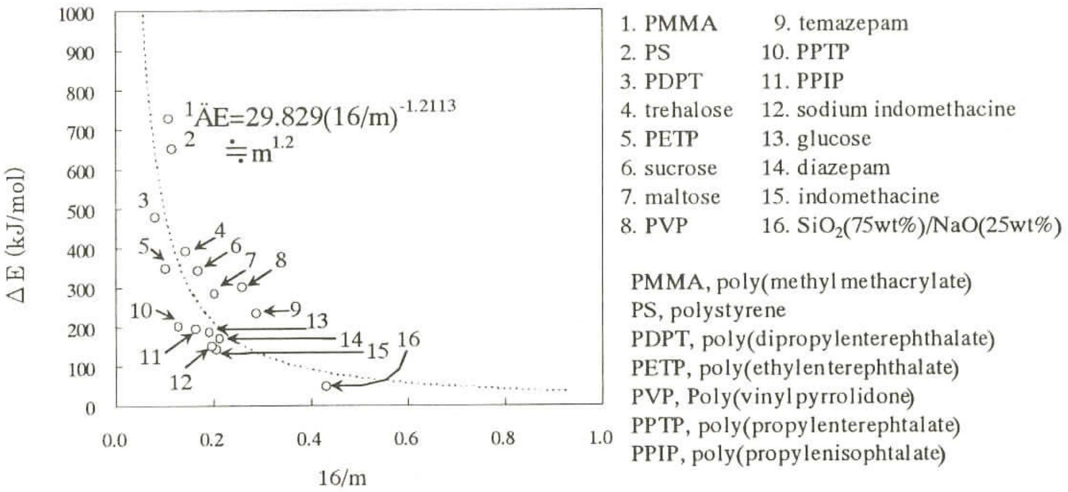


Fig. 1. 16/m vs E for enthalpy relaxation below the T_g. The numbers show the compounds

非平衡系の比熱の測定操作依存性

九大院理　田尾　聡明、吉森　明、小田垣　孝

多くの熱平衡系において、熱力学量が測定でき、その量はミクロな情報から計算可能であるが、非平衡系における“熱力学量”は、実測値が存在するにも関わらず、それらを計算する枠組は未だに確立されていない。ここでいう非平衡系とは、系の緩和時間が観測時間を上回っているために実現されている状態である。このような観測時間の違いに対する“熱力学量”の変化を理解することは、ガラス転移現象の理解の一助になるものと期待される。現在までに、単純な測定操作に基づく非平衡比熱の計算を、水素気体系とアインシュタイン振動子系に対して行った。本研究では、より実測に近い測定操作を導入し、比熱及び転移温度の冷却速度依存性について論じる。

系の比熱を計算する枠組として自由エネルギーランドスケープ描像を利用する。ランドスケープ内の代表点の運動(ベイスン内の振動とベイスン間のジャンプ) に注目し、その確率分布がマスター方程式に従うと仮定する。このとき得られる各ベイスンの確率分布と局所平衡エネルギーから、系のエネルギーを $e(T,t)=\sum_i p_i(T,t)E_i^{eq}(T)$ ように表現し､系の比熱を $c(T,t)\equiv\left[e(T+\Delta T,t+t_{obs})]-e(T,t)\right]/\Delta T$ と定義する。この比熱計算を実行するには、ベイスンに関する具体的な情報が必要であり、その情報から各ベイスンの局所平衡量が計算できる。本研究では、ベイスンのダイナミクスとして、アインシュタイン振動子系を仮定し、異なるエネルギーをもつ20個のベイスンで全系を構成した。さらに、

実測に近い測定操作として、3種類の熱浴の温度コントロール過程、降温測定、昇温測定、降温後の昇温測定、を導入した。それぞれの過程では、ΔTの温度変化を与え、観測時間t_{obs}だけ待つという操作を階段状に繰り返す。このとき、をΔT固定してt_{obs}を変化させることで降温・昇温速度をコントロールできるものとする。

有限観測時間下での比熱の振舞いは、降温測定において、高温のアニールド状態から低温のクエンチト状態への転移を示し、昇温測定において、低温のクエンチト状態から高温のアニールド状態への転移を示す。これらの転移は観測時間が長い程、より低温で、より急激に起こる。また、昇温測定で、比熱にピークが生じるが、この原因は、系のエネルギー変化に注目すれば理解できる。それは、緩和時間と観測時間の大小関係により、低温のクエンチト状態から高温のアニールド状態へと急激にエネルギーが変化するためである。次に、降温後の昇温測定による比熱の振舞いの主な特徴は、比較的速い冷却に対して負の比熱が見られること、より遅い冷却に対して転移温度の低温への移動がみられることである。速い冷却に対する負の比熱の存在に関しては、降温過程で緩和しきれなかった状態が、昇温過程でもなお緩和し続けている状況と理解できる。また、遅い冷却に対する転移温度の低温側へのシフトは、よく知られたガラス転移点の冷却速度依存性と矛盾のない結果である。

ガラス転移における比熱の振る舞い

九大院理　吉留　崇、田尾　聡明、吉森　明、小田　垣孝

ランドスケープ描像に基づいた非平衡比熱を求める新しい枠組が提案されている。((1)，(2)これは、位相空間内のベイスン内での運動にあたる速いモードとベイスン間の運動にあたる遅いモードという2つのモードに運動が分かれるというガラス転移の特徴に基づいている。このときベイスン間の運動は、ランドスケープ構造をもつ位相空間内のベイスン間でジャンプ運動をしていると考えることができ、ジャンプ運動はマスター方程式に従うものとする。また、各ベイスンのエネルギーはどの時刻でも定義できるものと仮定する。文献(1)、(2)では、この考えに基づいて測定操作に依存する比熱が定義され、非平衡比熱を計算された。

本研究ではこの枠組を次の系に適用した。(3)

- 2準位系(エネルギー準位はE_1=0、E_2= εである。)
- 50個のベイスンが1次元配列を成している系
- 50個のベイスンが1次元配列を成し、かつジャンプ率がべき分布に従う系

(ジャンプ率がべき分布に従うことは、小田垣によって示されている。(4))

ただし、いずれの系も隣のベイスンにしかジャンプできないと仮定した。また、2番目と3番目の系については、各ベイスンのダイナミクスにアインシュタイン振動子を仮定した。

その結果いずれの系についても、系の非平衡比熱は観測時間が増大するに従って、Annealed的な比熱からQuenched的な比熱へ変化することと、Annealed系からQuenched系への転移する温度が観測時間が長くなると低温側へと移り、かつ急激に起こることが示された。

この研究は文部科学省の科学研究費の援助を得て行われたものである。

参考文献

(1) T. Tao, A. Yoshimori, and T. Odagaki: Phys. Rev. E **64** (2001), 046112 - 1.
(2) T. Tao, A. Yoshimori, and T. Odagaki: Phys. Rev. E, submitted
(3) T. Odagaki, T. Yoshidome, T. Tao, and A. Yoshimori: J. Chem. Phys, submitted
(4) T. Odagaki: Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 3701.

振動数領域から観測した非ガウス性

九大院理　田川　文隆、小田　垣孝、松井　淳

ガラス転移点近傍の粒子の拡散は非ガウス的になることが知られている。この研究では3次元2成分ソフトコア系の分子動力学シミュレーション(MD)の結果から非ガウス性を判定した。

中間散乱関数 $F_s(q,t)$ の長時間での振る舞いが stretched exponential 型 $\exp\left[-(t/\tau(q)^{\beta(q)}\right]$ で表されると仮定し、液体・過冷却液体・ガラス転移点近傍での緩和時間 τ と指数 β の波数 q に対する振る舞いを調べた。長波長領域では、緩和時間 τ の波数 q 依存性は q^{-2} に比例する。液体・過冷却液体では平均原子間距離に相当する短い波長付近までこの関係が続く。一方、ガラス転移点近傍では、それよりも6～7倍長い波長までしかこの関係は続かず、短波長領域では緩和時間が波数によらずほぼ一定になった。このことは以下のようにノンガウシアンパラメーターの増加として解釈することができる。指数 $\beta(q)$ は、液体ではほぼ1だが、過冷却液体・ガラス転移点近傍では q が増加すると1から減少し、ガラス転移点に近づくほど、長波長側でずれが見られる。また、どの状態でも $\tau(q)^{\beta(q)}$ の振る舞いは q^{-2} に比例する。β～1からずれる波数の緩和時間よりも短い時間では、$\tau \propto q^{-2}$ の関係が破れ、非ガウス的である。

次に、homogeneous - heterogeneous 描像について考察した。heterogeneous 描像では、局所領域での中間散乱関数はデバイ型で表され、系全体としては緩和時間に分布があるため、stretched exponential 型の $\exp\left[-(t/\tau(q)^{B(q)}\right] = \left\langle \exp(-Dtq^2)\right\rangle$ と表すことができる。したがって、MDの結果から得られる $\tau(q)$ の振る舞いは、単に緩和関数を重ね合わせたheterogeneous 描像で表せないことが分かった。

南極氷のプロトン再配向緩和とガラス転移

阪大院理　田中　伸樹、山室　修、松尾　隆祐
極地研　藤田秀　二
北大低温研　本堂　武夫

南極の氷は霜が堆積してできたものであり、生成時の大気中の成分を取り込んでいる。従って、深さの異なる氷を分析すれば、その深さに対応する年代の地球の気象や大気成分についての情報が得られる。今回の実験では、採掘した深さのことなる2種類の南極氷（サンプルＡ：356.375 m、サンプルＢ：867.45 m）の熱容量を測定した。サンプルAは南極氷の中では比較的不純物の少ないものであり、サンプルＢは火山活動のため硫酸などの不純物を多く含んでいる。化学分析ではサンプルAの酸性度は3 μmol/dm^3、サンプルＢの酸性度13 μmol/dm^{3}であった（どちらも不純物量としては僅かである)。氷にはプロトンの配向無秩序が凍結するガラス転移が110 K付近に存在する。水分子の再配向運動は不純物の影響を受けやすいので、2種類の南極氷の違いがガラス転移を通じて見えれば面白いと考えたのが本研究の動機である。測定には私たちのグループが開発したトップローディング式断熱型熱量計を用いた。本熱量計を用いれば、試料を保存温度（253K）以下に保ったまま熱量計にセットすることができる。

80K以上の測定の結果、南極氷の熱容量と融解エンタルピーは過去に測定された実験室氷とほとんど同じであった。しかし、ガラス転移温度については、サンプルAは実験室氷とほぼ同じであったが、不純物の多く含まれるサンプルBではそれらより10K程度低かった。温度ジャンプ法によるエンタルピー緩和測定を行った結果、緩和関数はほぼ単一の指数関数で表現されることが分かった。サンプルAの緩和時間は実験室氷とほぼ等しく、サンプルBの緩和時間はそれらに比べ100Kで10000s 程度短かった。この結果は、氷に入り込んだH_3O^+イオンが氷の格子に欠陥を生成し、再配向運動を活性化しているためと考えられる。

オイルゲル化剤による有機溶媒のガラス化のダイナミクスおよび有機ゲルの構造に関する研究

東大物性研　岡部　哲士、柴山　充弘
信州大　安藤　圭一、英　謙二

油や有機溶媒に少量添加するだけでこれらをゲル化させることができる化合物.オイルゲル化剤.は、産業廃棄物や家庭内廃油に含まれる有害な油・有機溶媒の固化・回収に用いることが期待されている。本研究ではオイルゲル化剤（試料コード：P-1）を用いて作成した有機ゲルの構造を小角中性子散乱(SANS)と動的/静的光散乱(DLS/SLS)を用いて解析し、従来の物理ゲルとは異なるいくつかの特徴を見いだした。その一つとして、ゲル化過程におけるガラス化的なダイナミクスの変化がある。通常の物理ゲルにおいては、ゲル化に伴いDLSで観測可能な時間領域で緩和モードがシフトするが、今回の系では時間相関関数の平坦化（緩和時間が無限大になる）が見られた。これはガラス化において見られる特徴的な現象と酷似しており、オイルゲル化剤で形成されるゲルの構造が他のゲルとは本質的に異なることを示している。また、ゲル化過程における光散乱強度の変化を見ると、ゲル化点近傍で急激な増大がみられたが、これはゲル化に特徴的な現象である。これらの事実から、オイルゲル化剤により形成される有機ゲルはゲル・ガラス両方の特徴を備えている物質であると考えることもできる。SANS、SLSにより得られた散乱関数の解析により、このゲルの構造としては10nm程度の大きさを持つミクロドメインが弱い相互作用で結合して繊維状のフラクタル的なネットワークを形成しているものであることなどがわかった。

シリカガラスの微細構造の変化と構造緩和

豊田工業大学　斎藤　和也、垣内　田洋、生嶋　明

シリカガラスの構造緩和で生じる微細構造の変化を調べ、以下の結果を得た。

(1)光散乱・X線小角散乱測定

散乱強度は仮想温度（T_f）と線形関係にあるが、Q依存性はどの T_f においても全く観測されなかった。したがって、シリカガラスの密度揺らぎの相関距離は、nm以下のオーダーである[1]。

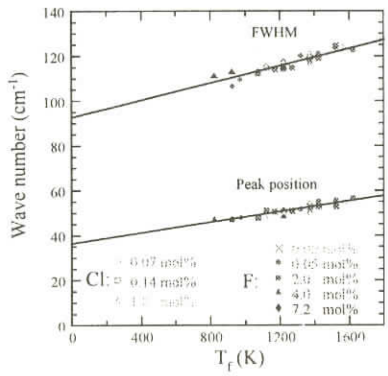
(2)赤外吸収測定

Si-O-Si 結合角の分布幅は、T_f と線形関係にある。(1)の結果と考え合わせて、Si-O-Si結合角

の分布幅がシリカガラスの無秩序性を決定する主因子であると考えられる[2]。ハロゲン添加に対しては、分布幅の変化は観測されなかった。

(3)ラマン散乱測定

ボソンピーク位置および半値幅はT_fと線形関係にある(右図参照)。一方、ハロゲン添加に対して、変化は全く観測されなかった。(2)の結果と考え合わせて、シリカガラスのボソンピークが、Si-O-Si結合角の分布幅と密接な相関をもっていることが判明した。



ボソンピーク位置および半値幅の仮想温度およびハロゲン濃度依存性

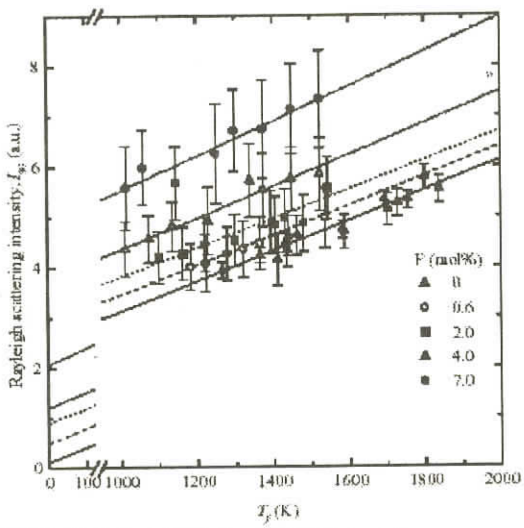
1. H. Kakiuchida, K. Saito, and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys. submitted
2. K. Saito and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys., 91 (2002) 4886.
3. K. Saito and A. J. Ikushima, Phys. Rev. submitted.

シリカガラスにおけるRayleigh 散乱

豊田工業大学　垣内　田洋、斉藤　和也、生嶋　明

【はじめに】

シリカガラスは SiO_4 正四面体が網目結合した強固な構造をもつにも拘わらず、フッ素などの添加物をわずか数mol%加えるだけで、ガラスの凍結過程が大きく変わる[1]。そして添加物が及ぼすこのような効果の機構は、まだ明らかにされていない。Rayleigh 散乱は密度揺らぎによって生じるため[2]、この測定でガラスの凍結過程に及ぼす添加物の効果に関する知見が得られる。



【実験】

実験では、Ar^+レーザー(波長488nm)を光源とし、偏光板(消光比<10^{-5})を用いて室温でVV 散乱成分を測定した。また、超狭帯域フィルター(線幅<0.2 nm)を用いてRaman成分を除去し、Brillouin 成分については、α-quartzでの散乱強度をその値として取り除いた[3]。

【結果、考察】

図に示すように、Rayleigh散乱強度は仮想温度 T_f の上昇だけでなくフッ素濃度の増加とともに増大する。直線でフィッティングすると、その傾きが各濃度で変わっていない。これは、フッ素添加によって密度揺らぎは増大せず、濃度揺らぎだけが増加することを示している[2]。赤外吸収スペクトル測定で調べたSi-O-Si 結合角分布の仮想温度およびフッ素濃度依存性においても同様の結果が得られている[1]。

【参考文献】

1 K. Saito and A. J. Ikushima, *J. Appl.* Phys. 91, 4886 (2002).
2 M. E. Lines, *J. Appl.* Phys. 55, 4052 (1984).
3 K. Saito, H. Kakiuchida and A. J. Ikushima, *J. Non-Cryst.* Solids 222, 329 (1997).

過冷却液体膜の昇温にともなう特異な光散乱

学習院大理　　○石井菊次郎、梅山　裕史、石川　健司、仲山　英之

はじめに

低温の金属基板上にエチルベンゼンの膜状態ガラス試料を真空蒸着法により作成し、それを昇温すると、ガラス転移を起こした後に結晶化するが、結晶化による失透を示す前に、一時的に奇妙な光透過性の減少が見られる。類似の現象はトルエンでは観測されないが、プロピルベンゼンなどでも観測される。したがって、試料がある特定の条件を満足する時に一般的に観測される現象だと考えているが、その原因は現時点では解明できていない。しかし、バルク試料については観測されないことなどから、これは試料膜表面の関与した現象だと考えている。この関係で最近得た、いくつかの知見を報告した。

実験・結果と考察

試料は、78 K の金基板上に膜厚約10 mmとなるように真空蒸着し作成した。これを0.25 K/min の速度で連続的に昇温しながら入射角60°でAr+レーザー光を導入し、試料膜を透過し基板で反射した光の強度をモニターした。以後、これを透過光とよぶ。図１のデータＡは純粋なエチルベンゼンでの結果で、117 Kでガラス転移するまでの透過光強度変化は、ガラス状態での熱膨張と構造緩和による光干渉条件の変化に起因するものである。130K近傍で急激な結晶化を示し、試料は不透明になった。この間、124 K 近傍で見られる透過光の一時的な減衰が、初めに述べた奇妙な現象である（矢印)。

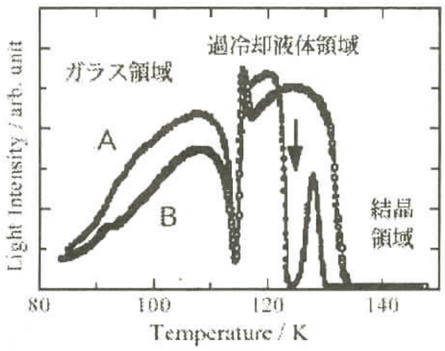


図１　透過光強度の変化（A:エチルベンゼン、B:エチルベンゼン＋クロロベンゼン）

同様な測定を、エチルベンゼンに２％弱のクロロベンゼンを添加した試料について試みた（図１、データＢ)。透過光の問題の減衰は全く見られず、この現象が試料の性質に敏感であることを示唆している。

私たちはそこで、試料の表面状態を探るために、レーザー光の入射角度を試料面の法線から75°とし、透過光と同時に基板法線方向への散乱光も観測した。純粋なエチルベンゼンについての代表的結果を図２に示す。

図２の横軸は、問題の温度領域を拡大して示している。透過光強度変化はレーザー光入射角の違いにより図１のＡと形が異なり、またノイズの影響を受けているが、強度の減衰は再現している。ここで散乱光強度変化を見ると、強度が増加する温度領域の幅が透過光の減衰する温度領域の幅と明らかに異なる。このことは、観測した光が試料中の屈折率不均一によるランダムな散乱光ではなく、たとえば試料表面などに生じた周期構造による回折であることを示唆しており、過冷却液体状態の示す特異な現象として興味がもたれる。

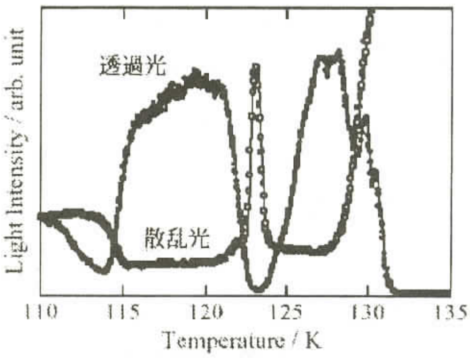


図２　透過光と散乱光（エチルベンゼン）

Brillouin scattering study on the polypropylene glycol

筑波大学物質工学系　高　在賢、小島　誠治

A nonscanning Fabry-Perot interferometer was used to examine the temperature dependence of the Brillouin spectra of glass-forming propylene glycol (PG) and its oligomers (PPG-n), and propylene glycol monomethyl ether (PGME) and its oligomers (PPGME-n), where n denotes the number of the repeating monomer units in these molecules. PPG-n series showed very similar acoustic properties except for the PG monomer, while those of PPGME were very sensitive to the chain length or molecular weight. Combining these results with those from the dielectric and thermal studies signified that the length scale of hydrogen bonded network of PPG-n, when n is larger than 1, may be so long compared to the length of one chain that the Brillouin scattering reflects the density fluctuations of only local segmental motions.

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ および $Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ における強誘電ナノ領域形成と比熱異常

東京工業大学応用セラミックス研究所　守屋　映祐、川路　均、東條　壮男、阿竹　徹

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)および$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$（PMT）は典型的なリラクサーとして知られ、それぞれ300Kおよび200K付近にガラスに類似の分散をともなうブロードな誘電ピークを示す。しかしこの温度域では相転移は観測されていない。近年、この現象を説明する機構として、常誘電マトリックス中における強誘電ナノ領域（FNR）の形成が提唱されている。ナノ領域の形成が熱力学的安定性からの要請であるならば系のエネルギー変化に反映されるはずであり、我々はこれを検出する目的でPMNおよびPMTについて断熱法による精密比熱測定を行った。測定データの詳細な解析から、PMNでは150K～500K、PMTでは50K～400Kの非常に広い温度範囲にわたる極めてブロードな比熱異常の存在を見出した（Fig.1）。これらの比熱異常はそれぞれ誘電率のピークに対応して現れており、とくにPMNにおけるその出現温度域は報告されているFNRの形成温度域に一致している。このことからPMTでも同様のFNR形成が起きていると考えられる。過剰比熱より見積もったPMNおよびPMTのエントロピー値はそれぞれ3.3および2.9 $JK^{-1}mol^{-1}$であり、FNRの形成機構を考えた場合変位型とは考えづらく、むしろ秩序‐無秩序型であることを示唆している。こうした巨大エントロピー効果を説明する新たなモデルが必要といえる。

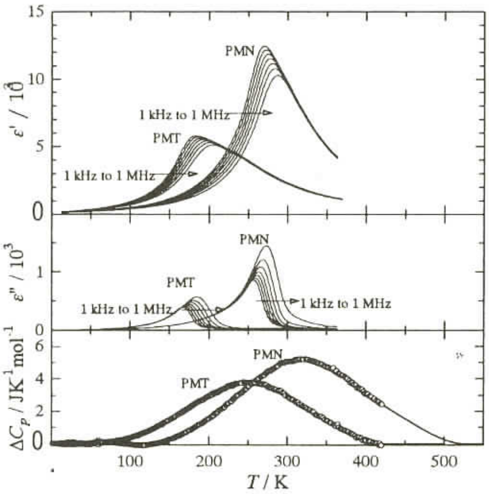


Fig.1 Complex dielectric constant ε', ε'' and excess heat capacity ΔC_p of PMN and PMT.

ポリビニルアルコールのゲル化から見るゲル化とガラス化の共通点

京大化研　○高橋　伸明、金谷　利治

1．緒　言

ガラス形成ポリマーである、poly(methyl-*p*-tolyl-siloxane) (PMpTS;T_g=-17℃)を120℃から40℃にクエンチした後、光散乱測定をすると、系がnon-ergodicityを示し、散乱強度が時間とともに大きく揺らぐ（スペックル）[1]ことが報告されている。スペックルとは、媒質の表面（または界面）が光の波長程度の大きさに粗さを持っている時に入射された単色光の媒質表面からの反射光（または散乱光）が示すパターン(granular pattern)のことを指す。ゲル化においても同様に、複数の高分子溶液のゲル化過程においてスペックルが観測されることが知られている。今研究では、結晶性の高分子であるポリビニルアルコール（PVA）の相分離（白濁）ゲル、及び均一透明ゲルの物理ゲル化過程において、散乱スペックルの時間変化及び位置依存性の測定を行った。

2．実　験

試料としては、アタクチックポリビニルアルコール（重合度P_n=1700、分子量分布M_w/M_n = 1.97、ケン化度99.66％）をジメチルスルホキシド/水の混合溶媒（DMSOの体積百分率で60、72、80％、以下60/40、72/28、80/20と表記する）に約130℃で溶解させたものを孔径0.45 μmのフィルターでろ過し、内径10 mmのパイレックスチューブに注入したものを用いた。ポリマー濃度（C_p）は5、10 g/dLとした。サンプルを測定直前に100℃で均一溶液にした後、定められた温度(T_q)にクエンチしゲル化時間（t_{gel}）を傾斜法で測定した。また光散乱装置Malvern system 4700を用いて、散乱角2θ＝60°における光散乱強度（I（60°））の時間発展を測定した。なお、光散乱測定はサンプルセルを回転させた場合とさせない場合の二種類の方法で行なった。また、散乱スペックルの位置依存性の評価として、各時刻においてビームが当たるサンプルセルの位置を数十点に渡って変化させ、強度を測定した。

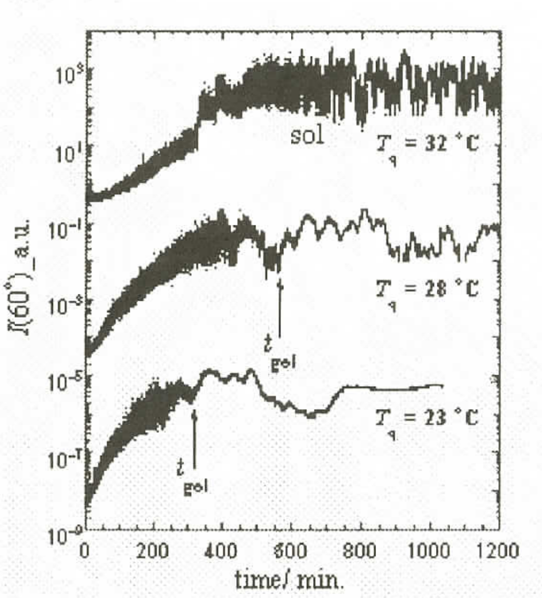


Figure 1 Time evolution of scattering intensity I (2θ = 60°) from a PVA solution in a 72/28 mixture of DMSO and water with C_p = 5 g/dL after quenching to 23, 28 and 32 °C from 100 °C. The measurements have been done at a fixed scattering angle 60° without rotating a sample cell, respectively.

3．結果と考察

Figure 1は、PVA溶液（72/28、C_p= 5g/dL）の各T_q(23、28、32℃)におけるゲル化過程の光散乱強度（サンプルセルは回転させず）を示す。図中矢印（↑）ゲル化時間t_{gel}を示す。ここで、T_q=32℃においては、図中の時間スケールでのゲル化は認められなかった。光散乱測定より、散乱強度はクエンチ直後より系の濃度揺らぎにより急激に増大し、速い揺らぎを持ち、その揺らぎの振幅も時間と共に増大することが分かった。T_q=23、28℃においては、その速い揺らぎはある時点を境に消失するが、その後も比較的遅い揺らぎが残存することが分かった。図中矢印（↑）は、巨視的に決定したゲル化

点であり、光散乱測定の結果とあわせて考えると、クエンチ直後から成長する散乱強度の速い揺らぎが消失する点とほぼ一致している。また、T_q= 32℃においては、図中の時間内には、散乱強度の速い揺らぎが消失する点が観測されなかったと同時に、巨視的にもゲル化が確認できなかった。以上のことは、PVA溶液のゲル化過程において、レーザースペックルの速い揺らぎが消失する点が、巨視的に決定したゲル化点と一致する事を示唆している。

次に散乱スペックルの揺らぎの位置依存について調べた。ゲル化過程における各時刻において、ビームが当たるサンプルセルの位置を数十点に渡って変化させ、強度を測定した。その結果、ゲル化時間以前においては、散乱強度は非常に速い時間揺らぎを持っているため、位置依存性を持っているかどうか判断が困難である。しかし、散乱強度のはやい揺らぎが消失し非常にゆっくりとした揺らぎが残存しているゲル化点を大きく過ぎた時刻においては、散乱強度はビームの当たるサンプル位置に大きく依存し、約１０倍の強度差を持つことがわかった。このことは生成したゲルの構造が持つ不均一性の反映であると考えられる。

References

[1] T. Kanaya, A. Patkowski, E. W. Fischer, J. Seils, H. Glaser and K. Kaji, *Macromolecules*, **28**, 7831 - 7836 (1995)

蛋白質動力学の動的不均一性の解析

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科　中川　洋

蛋白質は生物にとって主要な機能物質である。蛋白質は生理的条件では固有の立体構造をとるが、その構造の柔軟性は機能発現に本質的であると考えられている。従って、蛋白質動力学の理解は生命現象のメカニズムを分子レベルで理解するために重要である。蛋白質は、温度依存的に動力学転移を起すことが知られている。また転移によって獲得する非調和的な運動が、蛋白質の機能発現に重要であることが報告されている。しかしながら動力学転移のメカニズムは未だ明らかにされていない。

本研究では、球状蛋白質であるStaphylococcal nucleaseの水和粉末試料を用いて、非干渉性中性子弾性散乱実験を様々な温度で行った。分光器には日本原子力東海研究所のGP - TASを用いた。エネルギー分解能1meVで、6.4Å^{-1}にわたって測定した。一般に低いq領域ではガウス近似が成立し、散乱強度がqの２乗に対して直線近似できる。この傾きから平均自乗変位が評価できる。広いq領域ではガウス近似が成立しなくなる。本研究ではこの非ガウス性を平均自乗変位の不均一性、すなわち平均自乗変位に分布があるとして解析を行った。平均自乗変位がガウス分布しているとすると、qの４乗の係数はガウス分布の半値幅（ノンガウシアンパラメーター）を与える。結果、ガウス分布を仮定しq領域にわたりフィティングした結果、ガウス分布の幅は温度とともに広がっていくことが示された。

これまで非ガウス性は２サイトのジャンプ運動が存在するという、２サイトモデルで説明されてきた。しかしこの場合、観測される全ての水素原子が同じポテンシャルである。本研究で行ったような動力学の不均一性を考慮した解析が必要であると考えられる。動力学転移が動的不均一性とどのように関わっているかは、現在解析を進めている。

物性研究所ISSPワークショップ

DSCワークショップ　―物質設計評価施設共同利用成果発表会

日時　平成14年６月12日(水)　～６月13日(木)

会場　東京大学柏キャンパス物性研究所大講義室（６階Ａ632室）

東京大学物性研究所　上田　寛

物質設計評価施設では、物質設計(Design)、物質合成(Synthesis)、物質評価(Characterization)の三つの研究をサイクル（DSCサイクル）のように連携させ、新物質・新物性の開発を目指している。DSCワークショップは、物質合成評価設備共同利用のここ３年間の成果発表を兼ね、今後の共同利用・共同研究のあり方を議論し、また、展望を図る目的で開催された。物質合成評価設備共同利用には、６実験室（合成室、分析室、Ｘ線測定室、電子顕微鏡室、電磁気測定室、光学測定室）が運用されていて、本施設との共同研究の性格を持つＰクラスと施設利用の性格が強いＧクラスがある。DSCワークショップでは、約50名の参加者があり、Ｐクラス研究代表者と各実験室利用者（Ｇクラス）および所内から、計29件の発表があった。内容的には、６実験室を反映して、物質合成から構造・物性の精密測定まで、物質も酸化物から鉄、カーボン、有機物等非常に幅広く及んだ。研究について有意義な議論がなされたこともさることながら、共同利用者の顔合わせと利用者同士の情報交換という意味でも、非常に有意義なワークショップとなった。また、今後の共同研究に向けての萌芽的な研究発表もあり、その意味でも大変有意義であった。今後の展望についてのパネル討論では、あまり設備の恵まれない大学・機関にとって、物質合成とその総合評価の装置群が揃っている本施設のような環境は大変貴重で、今後も物質合評価設備共同利用が継続され、広く開放される事を望む声が強かった。

プログラム

６月12日(水)

13：00～13：05　はじめに　物性研　上田　寛

座長　物性研　廣井　善二

13：05～13：20　金属秩序型マンガン酸化物$RBaMn_2O_6$（R:Yおよび希土類金属）
Metal-ordered manganites $RBaMn_2O_6$　物性研　上田　寛

13：20～13：40　強相関系ペロブスカイト型コバルト酸化物のTEM観察
TEM studies of strongly correlated cobalt perovskite systems
山口大学工学部　中山　則昭

13：40〜14：00	遷移金属酸化物のＮＭＲ NMR study of transition metal oxides	名古屋大学大学院理学研究科　伊藤　正行
14：00〜14：20	π - d 相互作用により特異な転移を示す$DCNQI_2Cu$系の圧力 - 温度相図 P - T phase diagram of $DCNQI_2Cu$ system which shows novel transition by π - d interaction	高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所　澤　博

14：20〜14：35　休　憩

座長　物性研　陰山　洋

14：35〜14：50	伝導性フタロシアニン塩の物性－分子に由来する巨大負磁気抵抗	物性研　田島　裕之
14：50〜15：10	磁場中および液相中でのカーボンナノチューブの試み Attempt to synthesize carbon nanotubes under high magnetic field or liquid phase	富山県立大学工学部電子情報工学科　横道　治男
15：10〜15：30	強誘電体 $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$ の合成 Synthesis of ferroelectric $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$	島根大学教育学部　秋重　幸邦
15：30〜15：50	パイロクロア型希土類酸化物の単結晶育成とスピンアイス状態の研究 Single crystal growth and study on spin ice state in pyrochlore rare - earth oxides	九州工業大学工学部　松平　和之
15：50〜16：05	パイロクロア格子上の伝導電子 Itinerant electrons on the pyrochlore lattice	物性研　廣井　善二

16：05〜16：15　休　憩

座長　物性研　上田　寛

16：15〜17：00	物質合成・評価設備の現状と共同利用	物性研　合成室　北澤　恒男 物性研　分析室　坂井富美子 物性研　X線測定室　山浦　淳一 物性研　電子顕微鏡室　市原　正樹 物性研　電磁気測定室　小黒　勇 物性研　光学測定室　田島　裕之
17：00〜18：00	パネルディスカッション	

18：00〜　懇親会

6月13日（木）

座長　山口大学工学部　中山　則昭

9：20〜9：40　電荷による磁気構造制御
Charge designs magnetic structure
横浜国立大学大学院環境情報研究院　鈴木　和也

9：40〜10：00　遷移金属化合物の作製と物性　鹿児島大学理学部物理科学科　廣井　政彦

10：00〜10：20　極低炭素鋼板における(111)変態集合組織の発達
Development of (111) transformation texture in extra - low carbon steel sheets　金沢工業大学工学部　須藤　正俊

10：20〜10：35　休　憩

座長　物性研　村岡　祐治

10：35〜10：55　$PrNiO_3$における軌道秩序の観測
Observation of the orbital ordering in $PrNiO_3$
京都大学化学研究所　齊藤　高志

10：55〜11：15　RFマグネトロンスパッタリング法による$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$薄膜の作製
Preparation of $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ thin films by RF magnetron sputtering
東京商船大学応用物理　荒井　雅人

11：15〜11：35　RE123超伝導薄膜の磁場中電気輸送特性
The eletric transport properties of RE123 superconducting thin films in magnetic field　名古屋大学工学研究科　一野　祐亮

11：35〜11：50　電荷秩序相における α'-NaV_2O_5 の結晶構造
Structure Determination in the Charge - Ordered Phase of α'-NaV_2O_5
千葉大学自然科学研究科　仁宮　恵美

11：50〜12：05　圧力技術を使った、量子臨界点近傍での新規な相転移の探索
Survey for a new class of phase transitions near a quantum critical point with high - pressure technique　物性研　山内　徹

12：05〜12：20　アルカリパイロキシンの合成と磁性　－擬１次元磁性体の物質開発
Synthesis and magnetic properties of alkali metal pyroxene - Materials development of quasi one - dimensional magnet
物性研　磯部　正彦

12：20〜13：20　昼　食

座長　物性研　山浦　淳一

13：20〜13：40　As-grownおよび熱処理したカーボンマイクロコイルの磁気抵抗
Magnetoresistance of as-grown and heat-treated carbon micro-coils
長崎総合科学大学　藤井　光広

13：40〜14：00　ブロックコポリマーを用いたメソポーラス材料の作製とSurface Photo Voltage型ガスセンサーへの応用
産業技術総合研究所　山田　健郎

14：00〜14：20　アークを使った金属るつぼの溶封
Sealing of metallic crucible by arc
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所　安達　弘通

14：20〜14：40　陽電子を利用した準結晶の研究　東京学芸大学　金沢　育三

14：40〜15：00　Cd_6M立方晶の規則・不規則変態と低温相
Order-disorder transition in cubic Cd_6M and its low temperature phase
東京理科大学基礎工学部　田村　隆治

15：00〜15：15　$SrCu_2(BO_3)_2$の帯磁率の圧力依存性
Pressure Dependence of the Magnetic Susceptibility in $SrCu_2(BO_3)_2$
物性研　陰山　洋

15：15〜15：30　VO_2薄膜および$(V,Ti)O_2$バルク体の金属絶縁体転移
Metal-insulator transition in VO_2 thin films and $(V,Ti)O_2$ polycrystal
物性研　村岡　祐治

15：30〜15：45　休　憩

座長　物性研　田島　裕之

15：45〜16：05　2次元強相関系$Pd(dmit)_2$塩における1軸性ひずみ効果－超伝導と非金属化－
Novel uniaxial strain effect in a strongly correlated two-dimensional system, $Pd(dmit)_2$ salts
理化学研究所　加藤　礼三

16：05〜16：25　一次元系有機伝導体$(ChTM\text{-}TTP)_2GaCl_4$のアニオン秩序化と光学的性質
Anion ordering and optical properties of the quasi-one-dimensional organic conductor $(ChTM\text{-}TTP)_2GaCl_4$
東京工業大学大学院理工学研究科　川本　正

16：25〜16：45　BEDO-TTFと脂肪酸との導電性ＬＢ膜の磁気抵抗
Magnetoresistance of the conducting LB film of BEDO-TTF and stearic acid
東京商船大学応用物理　石崎　康雄

16：45〜17：00　低温及び高圧における単結晶構造解析からの物性研究
X-ray study from single crystal structure analysis at low temperature and under pressure
物性研　山浦　淳一

17：00〜17：10　おわりに　物性研　上田　寛

金属秩序型マンガン酸化物$RBaMn_2O_6$ (R: Yおよび希土類金属)

東大物性研　上田　寛

最近、我々は、ペロフスカイト型Mn酸化物において、c軸方向にRO - MnO_2 - BaO - MnO_2 - RO (R=Yおよび希土類金属)の積層構造を持つ、新しい金属秩序型$RBaMn_2O_6$を開発し、その構造及び電磁気的性質を調べ、従来の金属無秩序型$R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$との比較を行った。$RBaMn_2O_6$は三つに分類できる。第1グループ$RBaMn_2O_6$ (R=La, Pr, Nd)は金属強磁性転移を示し、$PrBaMn_2O_6$はさらに低温でA - type反強磁性金属に転移する。第2グループ$RBaMn_2O_6$ (R = Sm, Eu, Gd)では電荷／軌道秩序転移と引き続いての反強磁性転移が観測される。第3グループ$RBaMn_2O_6$ (R = Tb, Dy, Ho, Y)は、温度低下とともに、三つの連続する転移（電荷秩序も磁気秩序も伴わない構造相転移、電荷／軌道秩序転移、反強磁性転移）を示す。ここで観測された電荷／軌道秩序は、c軸方向に4倍の周期を持つ。これは、従来と同じ電荷／軌道の面内配列を持つ層（α型）と軌道秩序の位相が入れ替わった配列を持つ層（β型）が$\alpha\alpha\beta\beta$と積層することに因っている。更に、$R_{0.5}A_{0.5}MnO_3$と比べて$RBaMn_2O_6$では、(1) 電荷／軌道秩序を起こす温度が高い（100～200K高い）、(2) 電荷秩序も磁気秩序も伴わないある構造相転移が電荷／軌道秩序よりも高い温度で存在する（第3グループ）、という特徴がある。(1) については、A―サイト金属の層状秩序は無秩序に比べてMn^{3+}/Mn^{4+}の規則配列に好都合であることを考えれば理解できる。(2) の相転移としては、軌道秩序が考えられる。その場合、軌道・電荷・スピンの自由度が独立の温度で凍結することになり、新しい現象である。その起源として、$RBaMn_2O_6$では、特にイオン半径の小さいR^{3+}において、MnO_2正方格子は極端にサイズの異なる岩塩層でサンドイッチされることになり、その結果MnO_6八面体自身が大きく歪むことが考えられる。

強相関系ペロブスカイト型コバルト酸化物のTEM観察

山口大学工学部　中山　則昭

強相関電子系に特有な金属 - 非金属相転移・電荷秩序転移など多彩な逐次相転移を示す物質系であるAサイト秩序型コバルトペロブスカイト$REBaCo_2O_{5+x}$(RE: rare earth metal)のうち、$EuBaCo_2O_{5+x}$について、非化学量論性と物性の相関をTEM観察により検討した。酸素組成$0.3 \leq x \leq 0.65$の試料は、酸素空格子の規則配列による超格子構造を有し、金属 - 非金属転移および弱い強磁性を示す。酸素組成x=0.50のCoがすべて3価である場合に明瞭な金属 - 非金属転移がみられる。この組成においては、酸素空格子のEuO面内における2x1規則配列による斜方晶歪みを解消するため、幅50 - 100nmの一次元的なストライプドメインが形成されている。x>0.50の試料ではストライプドメイン構造を保ったまま、ドメイン内の酸素の組成が増加し、Co(IV)がランダムに6配位サイトを占有しているとみなせる。これに対し、x<0.50の試料では、ドメインサイズを2次元的に微細化し、ドメイ境界領域を増すことにより酸素組成が調整されていると考えられる。酸素組成$0.05 \leq x \leq 0.2$の試料は、EuO面内の酸素原子がランダムに配列した112構造を有する。x=0.05の試料は、T_N=360Kの反強磁性体であり、260K以下でCo(II)とCo(III)からなる電荷秩序を示すことを明らかにした。また、低温における電子回折により電荷秩序相の回折群が$YBaCo_2O_5$など他の電荷秩序相と同等であること、また、転移双晶を形成していることを明らかにした。低温における格子像観察および$YBaCo_2O_5$の電荷秩序状態における相分離現象に関する検討結果も報告した。

遷移金属酸化物のNMR

名古屋大学大学院理学研究科　　伊藤　正行

強相関電子系の分野では、スピン・電荷・軌道の自由度に起因する様々な物性に興味が持たれている。典型的な強相関電子系である $3d$ 遷移金属酸化物に関する我々のNMRによる最近の研究結果について報告した。スピン物性に関しては、コバルト酸化物の特異なスピン状態、スピン転移、金属絶縁体（MI）転移について、ナイトシフトの測定から、$LaCoO_3$ では約90Kで低スピン（LS）状態から中間スピン（IS）状態へ転移した後、約480KでMI転移を起こすことを示した。一方、$RCoO_3$（R：希土類）では、IS状態をとらずにLS状態からMI転移が起き、必ずしもIS状態がMI転移と関係がないことを明らかにした。これは、IS状態の軌道秩序が消失することによってMI転移が起きるとするLDA+Uのバンド計算から提案されたMI転移の機構とは相容れない。電荷物性に関しては、バナジウム酸化物の電荷秩序の問題を調べた。β - $Na_{0.33}V_2O_5$ では136Kで電荷秩序転移が起きていることをNMR測定から明確に示した。この転移に伴うナイトシフト、電気四重極周波数、核スピン格子緩和率などの異常な振る舞いは、電荷秩序相でも局所的な電荷移動があることを示唆している。軌道物性としては、軌道秩序の問題を取り上げた。$YTiO_3$、$GdTiO_3$、$LaTiO_3$ の磁気秩序状態の零磁場下NMRスペクトルから、$YTiO_3$ では、理論研究から提案された道秩秩序のモデルでNMRのスペクトルが理解でき、$GdTiO_3$ においても $YTiO_3$ と同タイプの軌道秩序が起きていることを明らかにした。一方、$LaTiO_3$ のNMRスペクトルは、t_{2g} 軌道の縮退がとけていることを示している。NMRを用いて軌道自由度を観測できることを示したことは、共鳴X線散乱、偏極中性散乱以外に軌道自由度の観測手段がほとんどない現状において重要である。

π - d相互作用により特異な転移を示す $DCNQI_2Cu$ 系の圧力 - 温度相図

高エネ機構物構研　　澤　　博、田崎　遼子、若林　裕助
東大物性研　　山浦　淳一
理研　　加藤　礼三

分子性伝導体 $DCNQI_2Cu$ は $\pi-d$ 相互作用により特異な物性を示すことで注目されている。特にこの物質における金属－絶縁体(MI)転移は通常の低次元伝導体とは大きく異なり、Cuの電荷秩序と有機 $p\pi$ 電子の電荷密度波が同時に生じる。以前から報告されていたように、$(DI\text{-}DCNQI)_2Cu$ は高圧金属相を持つ。我々は $(DBr\text{-}DSCNQI)_2Cu$ にも同様な高圧金属相が存在していることを、高圧下の電気伝導度の測定から明らかにした。

この高圧下での複雑な相図の振る舞いを放射光、実験室系のX線回折で詳細に調べた。同じ高圧金属相であっても、両者の発現機構は異なっていることが明らかになった。ヨウ素(I)を置換基に持つ系の超格子反射強度は高圧金属相が現れる圧力領域では消失しているのに対して、ブロム(Br)の場合にはある圧力以上では長構造の周期が常圧での3倍から不整合周期に変化していた。このことは、鎖間の相互作用とCuの配位の歪み方による $d-\pi$ 間の電荷移動量の変化のどちらが支配的になるかが主に置換基のサイズに依存し、その結果基底状態が異なることを示している。更に、放射光共鳴散乱によりCuの電荷秩序状態についての知見を得たので報告した。

伝導性フタロシアニン塩の物性－分子に由来する巨大負磁気抵抗

東大・物性研[A]、北大・理[B]
田島　裕之[A]、花咲　徳亮[A]、松田　真生[A]、内藤　俊雄[B]、稲辺　　保[B]

フタロシアニン分子においては、伝導電子を供給するπ電子共役系が、金属イオンを取り囲んでいる。局在磁気モーメントを持つ金属イオンを導入したときは、磁気モーメントと伝導電子の強い相関ができるため、巨大負磁気抵抗、自発磁化等、種々の興味深い現象が期待できる。本講演においては、フタロシアニン分子を含む各種伝導性結晶で観測される、巨大負磁気抵抗に的を絞って述べた。

なお、本共同研究は、磁性金属イオンを含むフタロシアニン結晶と、非磁性金属イオンを含むフタロシアニン結晶とで、分光スペクトルが異なるかどうかを、物質設計評価施設・光学測定室で調べたことが研究の発端となっており、本研究会で発表することが適切と判断した。

磁場中および液相中でのカーボンナノチューブ合成の試み

Attempt to synthesize carbon nanotubes under high magnetic field or liquid phase

富山県立大学工学部　　横道　治男

カーボンナノチューブは種々の方法で合成されるに至り、収率も改善してきている。しかし、巻き方等の形状制御は依然として解決されていない。また、合成時の温度が450℃程度以上と高く、応用上の障害となっている。そこで本研究室では、更なる収率の改善、形状制御および低温合成を目指し、強磁場中あるいは液相中での新規合成法の開発を試みている。これまで、アーク放電法による10テスラ(T)の強磁場中での合成を先駆的に行い、形状(曲率半径)への効果および収率改善への効果を実証してきた。しかしこの方法では反応が激しく、スピン編極等の磁場効果を期待し難いことから、より穏やかな反応である熱CVD法を用いて強磁場中での合成を行った。合成は､触媒であるNi, Fe等の金属をマグネトロンスパッタ法によりSi_2およびc-Si基板に堆積し(膜厚は30nm程度)、これらの基板をNH_3エッチング処理した後､C_2H_2ガスを用いて行った。尚､ここでの合成は自作の磁場下実験用電気炉を使用した。得られたカーボン堆積物の構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)により考察を行った。その結果､磁場中合成により、収率の改善およびチューブ長の増大が見られた。しかし変化が微細なために更なる検討が必要である。このような磁場中合成も含め､これまでの合成法はすべて気相反応によるものであることから、今回新たに液相中での合成を試みた。一つは､オートクレイブを使用した高温・高圧合成であり、もう一つは電気分解法による低温合成である。その結果､両者の方法によりカーボンナノワイヤーの合成に初めて成功した。特に、後者の合成では合成時の温度が30℃程度の低温であることから、今後の発展が期待される。

強誘電体$(Sr_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$の合成

島根大学教育学部　　秋重　幸邦

ペロブスカイトスラブ構造の$Sr_2Nb_2O_7$はT_C=1615Kに強誘電相転移温度を持つ高温強誘電体である[1]。鉛フリーな高温機能性物質として注目される。T_C以外にも、T_I=488Kで不整合相転移[2、3]、低温のT_L=100Kで別の強誘電相転移を起こす[4]。SrをBaで置換すると、T_Cは室温近くまで低下するが[1]、T_C以外の相転移温度については、Ba添加によってどう変化するのか分かっていない。そこで、Ba置換による、T_IやT_L転移の挙動を調べる目的で、$(Sr_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$の単結晶育成を試みた。結晶育成には、物性研物質合成室のFZ炉を使用し、仕込み量でx=0、0.08、0.16、0.32の試料を合成した。Ba濃度の増加に従い結晶育成は困難となるが、x=0.32においても、1mm程度の薄片単結晶を得ることができた。

セラミックス試料での、室温でのX線回折実験の結果、斜方晶として求めた格子定数はBaの増加に従い大きくなる。濃度x=0.32付近に、格子定数の濃度依存の傾きに変化がみられた。セラミック試料における誘電率の温度依存の結果、低温相転移の転移温度T_LはBa添加で急速に低下し、T_L転移は消失する。Ba濃度が増えると、400Kから500K付近にピークを持つ誘電異常が新たに出現する。この誘電率の最大値はBa濃度で変化し、x=0.32付近で最も大きくなる。これらの振る舞いは、x=0.32付近に濃度相境界が存在することを示唆している。FZ炉で育成した仕込み量x=0.32の単結晶試料での誘電測定の結果、Ba添加によって、100K付近の低温相転移は消失し、480Kに新たなピークが出現することが明らかとなった。

[1] S.Nanamatsu *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 817.
[2] K.Ohi et al.: J.Phys.Soc.Jpn. 46(1979)1387.
[3] N.Yamamoto *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 48 (1980) 185.
[4] Y.Akishige *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. 55 (1986) 2270.

パイロクロア型希土類酸化物の単結晶育成とスピンアイス状態の研究

九州工業大学工学部　　松平　和之

パイロクロア酸化物はスピンがその正四面体の頂点に規則配列しており、磁気フラストレーションの研究には理想的な系である。最近、パイロクロア格子において、新しい磁気的状態“スピンアイス”の存在が明らかとなってきた[1,2]。正四面体の中心と頂点を結ぶ方向に局所的な1軸磁気異方性とスピン間に強磁性的な結合がある場合に、四面体の頂点にある4つの磁気モーメントが2つ内側2つ外側を向いた状態（two-in, two-out）が最低エネルギー状態となる。この状態は単一の四面体に6通りあり、これに由来する巨視的に縮退した基底状態が実現しており、ゼロ磁場で残留エントロピーが観測されている[3]。我々はスピンアイス状態の磁場中での新奇現象の発見を目的とし、スピンアイスの典型物質$Dy_2Ti_2O_7$の単結晶育成および物性測定を行っている。

単結晶育成はハロゲンランプ4楕円型帯域溶融炉にてFloating-zone法を用い、育成速度4～6

mm/h、酸素フローの条件にて行った。得られた単結晶試料について磁場中比熱(PPMS)および磁化測定(東大物性研榊原研究室)を行った。我々は[111]方向に磁場を印可したときに、奇妙な振る舞いが現れることを見いだした[4]。パイロクロア格子は[111]方向に三角格子とカゴメ格子が交互に積み重なったと見ることができる。ゼロ磁場でtwo - in, two - outのスピン配置に凍結した 6 通りの状態は、[111]方向に磁場を印可するとエネルギー的に非等価となり、正四面体のモーメントが印可磁場方向と平行成分を持つ 3 通りのスピン配置をとるようになる。このとき、すべての正四面体はtwo - in, two - outの状態のままであるが、三角格子上のスピンはすべて[111]方向に整列している。一方、正四面体の一面からなるカゴメ格子上の 2 種類の三角形は、two - in, one - outあるいはone - in, two - outのスピン配置をとる。この状態で観測された残留磁気エントロピーはスピンアイスの半分弱であった。我々はスピンアイス状態に磁場をかけることにより、新しい巨視的に縮退した基底状態が実現していることを初めて明らかにした。

[1] M. J. Harris, S.T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, K.W. Godfrey, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2554.

[2] S. T. Bramwell and M. J.P. Gingras, Science **294** (2001) 1405.

[3] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan and B.S. Shastry, Nature **399** (1999) 333.

[4] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi and T. Sakakibara, J. Phys.:Condens. Matter. **14** (2002) L559.

パイロクロア格子上の伝導電子

物性研　　廣井　善二

$Cd_2Re_2O_7$ はパイロクロア格子上に $5d^2$ からなる伝導電子を有する。局在電子系におけるパイロクロア格子の特徴はスピン間のフラストレーションを考えることにより明らかとなるが、$Cd_2Re_2O_7$ のような遍歴電子系ではその役割が明確ではない。しかしながら、パイロクロア格子の高い対称性を反映した新しい物理があると期待されている。高対称の結晶構造はしばしば低温で何らかの電子系の不安定性と結合して歪むことが多い。同様のことがこの $Cd_2Re_2O_7$ においても起こることが最近分かってきた。不思議なことに構造転移が 2 段階に起こり、さらに各転移に大きな物性変化が伴っている。ある意味では、パイロクロア格子上の電子系に特有な不安定性が引き金になっているように思える。超伝導は僅かに歪んだ後のパイロクロア構造において起こり、構造歪みが超伝導の出現と関連している可能性が高い。

電荷による磁気構造制御

横浜国立大学大学院環境情報研究院　　鈴木　和也

我々は最近、同じ基本結晶構造を持ちながら磁気異方性が全く異なる化合物RTe_n (n=2,2.5,3)を見いだした。この化合物はRTe層と、n-1枚のTe層が交互に積層した化合物でRTe層が絶縁体層、Te層が伝導層である。RのまわりのTeの配位はnによらず同一であるのでR原子の示す磁気異方性は同一のはずである。ところがnを増すとTe層の平均原子価が減少するため結晶電場が変化し、磁気異方性が積層方向から面内方向へと90度回転する。これを利用して、RTe_2とRTe_3の基本構造が交互に積層した化合物 R_2Te_5 (=$RTe_{2.5}$)において、同一結晶内で、同じ対称性をもつR原子の磁気モーメントが互いに直交した磁気構造を持たせることに成功した。例として$NdTe_n$について述べる。$NdTe_3$は3.0Kで、$NdTe_2$は2.2Kで磁気転移を示し、磁化容易軸はそれぞれ積層方向($H/\!/c$)、面内方向($H\perp c$)である。Nd_2Te_5においては3.0Kで$H/\!/c$に、2.2Kで$H\perp c$に磁化率に異常が観測され、磁気転移がそれぞれのユニットで独立に起こることを示す。また、磁化率の温度依存性は$NdTe_2$と$NdTe_3$の磁化率の単純平均に極めてよく一致する。この結果は、磁化率の異方性、磁気的な相互作用がそれぞれのユニットで独立に決められ、それらの相互作用が極めて弱く、擬二次元Ising及びXYの性質を持つ原子層が交互に積層した磁性体が創出されたことを示す。また、RTe_3のTe原子層間にアルカリ金属を導入して伝導Te層に電荷を導入しTeの形式電荷数を制御することで磁気モーメントの方向を面内から積層方向に回転できると考えられる。

遷移金属化合物の作製と物性

鹿児島大学理学部　　廣井　政彦

昨年度、物質設計評価施設電磁気測定室を共同利用した者として、我々の研究の現状報告をした。現在、我々は、銅酸化物高温超伝導体に関連する銅酸化物や、磁性と電気伝導性や構造変化の関係で興味のある、おもに遷移金属を含んだ金属化合物を作製し物性の評価を行っている。今後も、このような物質の磁場中の物性などを測定する際には、共同利用させていただくことを希望している。

銅酸化物については、梯子型銅酸化物として知られる、$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$において、Cuサイトへの他元素による置換の効果を調べた。このような系において、Cuサイトの置換の磁性や電気伝導への影響は興味深い。しかし、この物質ではCuサイトに他元素を置換することができても、少量しかできないことが多く、その効果についてあまり多くの報告はない。Coによる置換について、この系でSrをCaで置換した試料においては、電気抵抗の減少が報告されているが、$Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$においてもCo置換により抵抗の減少が観測された。

また、ホイスラー型合金の作製も試みている。この合金系はこれまではおもに、磁性に興味をもたれていたが、最近は機能性を持った新しい材料になりうるような性質が明らかになってきている。鹿児島大でもこの合金系については、理論、実験の研究が行われてきた。今後、磁性と電気伝導性や構造変化の関連について調べていきたいと考えている。

極低炭素鋼板における{111}変態集合組織の発達

金沢工業大学工学部　機械工学科　　須藤　正俊

高強度薄鋼板のプレス成形性向上を最終目標とし、極低炭素鋼板の$\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$変態に関する研究を行っている。$\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$変態後は多数のバリアントが寄与するため、無方向性になるとされるが、成分・冷却速度によっては極低炭素鋼の{111}変態集合組織発達も可能とし、その立証を試みた。

0.2 - 2%Mn添加極低炭素鋼板を熱間圧延後冷間圧延前の固溶炭素量を最小限に抑えたA材と、そうでないB材を作製した。冷間圧延後再結晶焼鈍し(111)集合組織を発達させたのち、15—200ppmの浸炭処理を行った。$\alpha+\gamma$およびγ域に加熱後冷却速度を変えて組織制御を行った。このようにして作製した試料について表面から板厚中央への光学顕微鏡組織観察、硬さおよび集合組織測定を行った。必要に応じて透過電子顕微鏡観察も実施した。

冷間圧延前の固溶炭素量を最小限に抑えたA材は予想どおり高い(111)再結晶集合組織を発達させた。Mn、C量が増加するにつれて変態温度は低下し、焼入れ性が増加し、γ加熱後急冷したときの変態組織は硬化する。γ域加熱後空冷しフェライト組織にしたときよりも急冷し硬質化したほうが(111)集合組織が発達することを見いだした。あまりに硬質化すると逆に(111)が減少し(100)方位が増加する。これら特徴的組織および集合組織変化を示した試料を透過電子顕微鏡観察した結果、フェライト組織およびマルテンサイト組織は(111)組織発達には不適当である。典型的ラス状(直線状境界を有する)ベイナイトも不適当であり、一見回復組織に近い内部が高転位密度であるサブグレイン的組織(中間段階変態組織)が(111)変態集合組織を出現させるには最適であるという予想外のかつ興味深い結果が得られた。(111)変態集合組織発達に最適な組織の形成機構の解明が今後の課題である。

$PrNiO_3$絶縁体相の構造

京大化研[A]、科技団[B]、名大工[C]、山口大工[D]、産総研[E]
齊藤　高志[A]、東　正樹[A,B]、高野　幹夫[A]、西堀　英治[C]、
高田　昌樹[C]、坂田　誠[C]、中山　則昭[D]、浦野　千春[E]

ペロブスカイト型$PrNiO_3$は135K（$=T_{MI}$）でバンド幅制御型の金属 - 絶縁体転移（MI転移）を起こし、T_{MI}以下で反強磁性絶縁体になる。この化合物ではNiの電子配置が$(t_{2g})^6(e_g)^1$であると考えられることから基底状態ではe_g軌道が縮退を起こすことが予想されるが、これまでJahn - Teller（JT）歪みが観測されず、格子系の歪みを伴わない軌道秩序が存在する可能性が指摘されていた。我々は高圧下においてフラックス法によりこの化合物の単結晶の育成に成功し、詳細な結晶構造解析を行った。$PrNiO_3$単結晶試料はPr_6O_{11}、NiO、$KClO_4$, $NaClO_4$、KCl、NaCl混合物を4.5GPaの圧力下1470 ℃から1000℃まで徐冷することで得られた。この試料を用いた電子線回折により、$PrNiO_3$はT_{MI}以下でmonoclinicな歪み（空間群$P2_1/n$）を持つことが明らかになった。これはNiのサイトが２つに分裂することを意味する。結晶中に双晶が存在したため放射光粉末X線回折データのRietveld解析を行ったところ、２つのNiサイトの原子変位パラメータは大きく異なり、他の$RNiO_3$（R=Nd、Ho～Lu、Y）と同様に、Niの電荷不均一化が起きていることが示唆された。

RFマグネトロンスパッタリング法による$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$薄膜の作製

東京商船大学応用物理　　荒井　雅人

我々は、低温下、傾角反強磁性体$Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ (PCMO)における近赤外線照射による相変化を報告し、光電荷移動によって強磁性配列が起こる機構を提案した[1]。本研究では、PCMOの光誘起機能を尖鋭化するために良質の薄膜を作製する事を目的とした。

薄膜作製にはRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。X線回折の結果から、$SrTiO_3$(STO)基板上または$LaAlO_3$(LAO) 基板上に作製された$Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO_3$ (PCMO) 薄膜が、構造上c軸方向に配向していることを見いだせたのに対して、MgO基板上に作製されたPCMO薄膜ではこれとは異なるものとなった。これは薄膜と基板との格子定数のミスマッチによるものと考えられる。また、STO、LAO両基板上のPCMO薄膜は、より高い基板温度で作製することで、その配向性が改善されることを見いだした。さらに、PCMO薄膜を酸素ガス雰囲気下でアニール処理することにより、その結晶性が向上することもX線回折から見いだした。基板温度850 ℃のSTO基板上に4時間かけて作製したPCMO薄膜では、その電気伝導測定から、247Kにおいて電荷整列相転移と考えられる微分抵抗の変化を観測した。これは結晶試料の転移温度215Kより高温であり、応用上興味深い。しかし、膜厚が約4000 Åとなる2時間かけて作製したPCMO薄膜では、これを観測できなかった。また磁化測定の結果から、磁場中冷却では120K以下で自発磁化を、ゼロ磁場冷却では磁極の反転を観測した。これはESRの結果からも、傾角反強磁性相の磁気相分離によるものと考えられる。そして負の磁気抵抗を観測したことからも、結晶試料と似た物性を示す良質の薄膜が得られたものと結論でき、今後の光物性に関する研究へ期待がもたれる。

[1] O. Yanagisawa et al., J. Superconductivity, **12**, 311 (1999).

RE123超伝導薄膜の磁場中電気輸送特性

名大院工 電子工学[1]、エネルギー理工[2]
一野　祐亮[1]、須藤　公彦[2]、吉田　隆[1,2]

[背景・目的]　現在、$YBa_2Cu_3O_y$ (Y123)を用いた超伝導線材の開発が日本、アメリカを中心として進んでいる。我々は、Y123よりも高い臨界温度(Tc)を持ち、なおかつ磁場中での電気輸送特性(J_c)に優れるRE123系薄膜(RE=Sm, Gd, Yb)についての検討を行っている。本稿では特に、$Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$(Sm123) 薄膜について、J_cの置換量(x)および膜厚依存性について検討を行ったので報告する。

[実験方法]　Sm123薄膜は、レーザー蒸着法を用いて(100)MgO基板上に作成した。この時、ターゲットのSm/Ba比を変えることでSm123薄膜のxを制御し、その効果についても考察を行った。薄膜の結晶相、配向性はX線回折法、J_cは磁場中直流四端子法 ($B//c$, B=0～9 T) を用いて評価した。

[結果および考察]　まず、B= 0T、77 Kにおいて、J_cの膜厚、x依存性について評価した。結果、x=0のSm123 薄膜のJ_cは膜厚増加に伴って低下したが、x=0.08の薄膜は1.1 μm厚までJ_cは向上し

た。これらの薄膜の表面を原子間力顕微鏡、SEM - EDSを用いて分析した結果、x=0の場合、析出物はBaCuO化合物であり、一方 x=0.08 の薄膜ではSm123であった。つまり、x=0.08の薄膜では析出物がSm123であるため、エピタキシャル成長を妨げず、厚膜化しても J_c が低下しなかったと考えられる。次に、J_c の磁場依存性を測定し、磁束線をピンニングする力を見積もり、そのピンニング機構を解析した。その結果、x=0の薄膜は面状、x=0.08では磁気相互作用によるピンニング機構を持つことがわかった。

［**謝　辞**］ 磁場中電気輸送特性は、東京大学物性研電磁気測定室にて測定を行った。

電荷秩序相における α'-NaV_2O_5の結晶構造

千葉大院自然、物構研[A]、東北大理[B]、原研(SPring8)[C]、東大物性研[D]、東北大科研[E]
仁宮　恵美、澤　　博[A]、大濱　哲夫、中尾　裕則[B]、大和田謙二[C]、
村上　洋一[B]、藤井　保彦[D]、野田　幸男[E]、礒部　正彦[D]、上田　　寛[D]

α'-NaV_2O_5はT_C～34 Kで電荷とスピンの自由度が同時に消失する特異な転移を示す。T_Cよりも高温側では１種類であったV siteが転移点以下で2種類に分離することが報告された[1]。室温構造の空間群は$Pmmn$であり非等価なV siteは１つ、形式価数は+4.5価である。一方、低温構造は$2a\times 2b\times 4c$ のsuper cellをとり空間群$Fmm2$で記述されると報告された[2,3]が、この空間群による解析では価数の異なるV siteが３種類存在しV - NMRの実験結果[1]と一致しない。

我々は良質の単結晶を用いて、T_C 以下において(020)反射が a^* 軸方向にのみ分裂し、T_C 以上では元に戻ること、全ての反射が他のどの方向へも分裂しないこと、このときの消滅則は過去の報告と同じであることを観測した。これらのことから低温相のunit cellは$(a-b)\times 2b\times 4c$であり、空間群A2のmonoclinicが双晶構造をとっていることがわかる。さらに我々は10 Kにおいて放射光を用いた実験を行い、主反射に対し10^{-6} のdynamic rangeの超格子反射を含めた構造解析を行った。その結果、低温相ではVイオンは～４価と～５価の二つに分かれ、その電荷秩序がzigzagパターンを形成していることを明らかにした[4]。

[1] T. Ohama *et al.*: Phys. Rev. **B 59** (1999) 3299.
[2] Jens Ludecke *et al.*: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3633.
[3] J.L.de Boer *et al.*: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3962.
[4] H. Sawa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) 385.

高圧技術を使った量子臨界点近傍の新しい相転移の探索
Survey for a new class of phase transitions near quantum critical point with high - pressure technique

東大物性研　山内　徹

温度以外の熱力学的パラメータ、例えば磁場や、粒子の数、そして圧力などによって、系の基底状態が変化することがある。特に長距離磁気秩序の基底状態を持つ金属が、多くの場合そうであるが、圧力かけることによって、その磁気秩序状態が不安定になり、遂にはフェルミ流体で記述できるようになる。基底状態は上記パラメータによって変化するので、これは絶対零度での転移、つまりは量子相転移である。この臨界点近傍には、磁気的な揺らぎに支配された、新奇な相が出現することが強く期待されてきた。実際多くの、いわゆる「重い電子系」では、新しいタイプの非BCS的な、異方的超伝導相がみいだされてきている。また「分子性導体」に於いても圧力下でSDW相の臨界点近傍で超伝導相を観測している。一方、高温超伝導体銅酸化物に代表される、伝導性遷移金属酸化物では、この様な超伝導相を含む圧力温度相図を持つ物質は見つかっていなかった。しかしながら、我々が注目した物質、βバナジウムブロンズでは、この温度圧力面上で超伝導相と、磁気秩序相が隣接しているかどうかは分からないものの、電荷秩序相が競合していることをβ - $Na_{0.33}V_2O_5$において見出した。多様な物質を横断する、お互いに似た特徴を持つ電子相図の存在は、物質の種類を超えた、新しい超伝導を導く深遠な物理の存在を予感させる。

アルカリパイロキシンの合成と磁性
―擬一次元磁性体の物質開発―

東京大学物性研究所　物質設計評価施設　　礒部　正彦、上田　　寛

アルカリパイロキシンは、パイロキシン(輝石：一般に化学式XYZ_2O_6で表される鉱物)のXにアルカリ金属（Na, Li）が占め、Zに4配位のGe、Siが占めたものをいう。このとき、Yは、M^{3+}(M=Ti、V、Cr、Mn、Feなど）が占め、多彩な磁性が期待される。結晶構造は、$M^{3+}O_6$が稜共有してc軸方向に1次元のチェーンを形成し、チェーン間はGeO_4、SiO_4を介して3次元的に連なっている。よってこの系は、理想的な擬一次元磁性体と考えられる。これら物質はこれまでに、鉱物学者の研究対象になっており、物性の研究例はほとんどなかった。我々はこれらの物質を合成し、磁性を系統的に調べた。

その中で$NaTiSi_2O_6$において、新奇の相転移を観測したので報告する。帯磁率は約210Kに相転移を示し、相転移以下の温度変化は、スピンギャップ的な振る舞いを示す。また低温粉末X線回折実験より、帯磁率の変化に対応して、構造相転移も同時に起こすこともわかった。1次元的な結晶構造から、この相転移はスピン・パイエルス転移でないかと思われた。しかしながら、転移点以上の帯磁率は、S=1/2 1次元反強磁性体の理論曲線（Bnnor - Fisher）と良くあうものの、磁気的短距離秩序が発達する前に転移が起こってしまう。また低温粉末X線回折実験においても、相転移に伴う粉末回折パターンが大きく変化しており、通常のスピン・パイエルス転移とは異なると考えられる。現在我々は、単純なスピン・パイエルス転移ではなく、軌道秩序が絡んだ、新奇な相転移でないかと想像している。今のところ低温での結晶構造は確定しておらず、今後の進展が待たれる。

カーボンマイクロコイルの磁気抵抗

長崎総合科学大学　　藤井　光広

アセチレンガスの不純物活性化熱分解法（CVD法）によって得られるカーボンマイクロコイル（CMC）は、直径が1 μm以下のカーボンファイバーがコイル状に緻密に巻いたものである。1本のコイルの直径は数μm、長さは数mmである。今回、as-grownのCMCおよびこれらのコイルを1500℃、2000℃、2500℃、3000℃の各温度で熱処理したCMCの電気抵抗と磁気抵抗の温度依存性を5－300Kの温度範囲で測定した。磁束密度は0－5Tである。CMCの抵抗率と活性化エネルギーは熱処理温度が高くなるにつれて減少する傾向を示し、より高い温度で熱処理したコイル程、グラファイト化が進んでいることに対応した結果を示した。熱処理した全てのコイルは少なくとも低温、低磁場において負の磁気抵抗を示し、2500℃以上の温度で熱処理し、グラファイト化が進んだコイルでは高温、高磁場において正の磁気抵抗が優勢となった。As-grownのCMCは300Kでは磁気抵抗を示さず、5Kにおいて正の磁気抵抗を示した。CMCにおけるこのような磁気抵抗の温度依存性はグラファイト化の程度によりキャリア濃度が異なることによるものであると考えられる。コイルにかける磁場の方向依存性の実験から、コイルを流れる電流はコイルを形成しているファイバーに沿ってらせん状に流れていることが分かった。

ブロックコポリマーを用いたメソポーラス材料の作製とSurface Photo Voltage型ガスセンサーへの応用

独立行政法人　産業技術総合研究所　電力エネルギー研究部門　エネルギー材料グループ
山田　健郎、本間　格、周　豪慎

燃焼プロセスから生じる窒素酸化物は人体に有害であり、環境中の濃度も規制されている。それ故に、感度、反応性、選択性、携帯性に優れた観測素子の開発が急務である。半導体の評価法であるSurface Photo Voltage(SPV)法は、上記の要求を満たしうる可能性を秘めている。この方法は、Metal-Insulator-Semiconductor (MIS)構造上の半導体表面電位特性が基礎となり、絶縁層へのガス吸着によりセンサー特性が出現する。そのため、絶縁層へのガス吸着特性向上は、直接的にSPVセンサーの特性を向上させる。ナノメートルサイズの細孔を有するメソポーラス材料は、その細孔に起因した大比表面積を有していることから、SPV素子の吸着特性の向上を可能にする。特にこの十年間では、界面活性剤の自己組織分子鋳型をゾルゲル反応に導入した新規の合成方法が報告され、均一細孔を有し、精緻な細孔整列構造を二次元や、三次元状に作製することを可能にした。さらに、このゾルゲル合成法は、薄膜作製に応用でき、大比表面積、連結細孔を有するメソポーラスシリカ薄膜も作製可能にした。本研究においては、規則構造を持ち、細孔径を制御したメソポーラスシリカを粉末や薄膜状態で作製し[1]、さらに、SPV素子に絶縁層として規則構造を二次元状や、三次元状に制御したメソポーラスシリカ薄膜を構築し、SPV型NO_xガスセンサーに応用した[2]。

[1] T.Yamada, H. S. Zhou, I. Honma, *et al*, *IEICE TRANS. ELECTRONICS*, **E-85**(2002)1298.
[2] T.Yamada, H. S. Zhou, I. Honma, *et al*, *Adv. Mater.*, **14** (2002) 812.

アークを使った金属るつぼの溶封

物構研　安達　弘通、物性研　北澤　恒男

結晶作製において、高温で原料の蒸気圧が高くなる場合に、しばしば原料をるつぼに密封して組成ずれを防ぐことが行われる。この場合、るつぼの材質としてはタングステンなどの高融点金属が重宝されるが、加工性や費用のこと以外に、特に結晶作りを生業としない者にとっては、るつぼを封じるための溶接法も頭を悩ませるところである。この溶接は電子ビームを用いて行われることが多く、普段このような作業をやらない者にとっては、思い立ったところで手近にそのような装置が無い、うまく溶接ができない、など障碍が多い。我々は、合金試料作製用として流布しているアーク溶解装置に手を入れ、タングステンるつぼを比較的手軽にかつ強固に溶接できるような水冷銅ハースを用意した。昇温したときにるつぼの内圧が高くなり過ぎないよう、溶接時のアルゴンガス圧を抑えるなど些細な工夫はしているが、その他特別な技術は要しない。ここ数年の間に、当該装置によって溶封したるつぼでブリッジマン法を行い、間欠的にではあるが既に５つの結晶を作製した。1ccほどの大きな結晶ができたものもあれば1-2mm角程度のものしかできなかった場合もあるが、いずれの試料も様々な物性測定に供されている。

陽電子を利用した準結晶の研究

東京学芸大学第３部物理科学分野　金沢　育三

準結晶の構造として20面体クラスターなどの基本クラスターが重要な構造単位となっていることがわかってきている。Kimura et al.(1) は　計算により、クラスター中心が原子空孔であるAl 20面体クラスターは空孔センターのない20面体クラスターに比較してより共有結合的特性を有することを示した。このことは原子空孔センターの存在の有無が準結晶の安定性とその半導体的特性に強く影響することが予想されていた。

準結晶は並進対称性がないことから、通常の回折法により原子の配置あるいは原子空孔の存在を決定することは非常に困難である。陽電子消滅法は非晶質あるいは準結晶のような並進対称性のない物質中の原子空孔の同定に非常に強力な実験手段である。さらに低速陽電子ビームを利用することにより準結晶中の原子空孔の濃度の評価に成功した。

著者のグループによる準安定及び安定準結晶の一連の実験（２－７）によりKimuraによる予想が妥当であることがわかりつつある。

(1) in Proceedings of the 5 th Inter. Conference on Quasicrystals (World Sci., Singapore, 1995), pp. 730.
(2) Phys. Rev. B40, 796(1989).
(3) Phys. Rev. B42, 6730(1990).
(4) Phys. Rev. B49, 3573(1994).
(5) Phys. Rev. Lett. 79, 2269(1997).
(6) Phys. Rev. B59, 6712(1999).
(7) Phys. Rev. B64, 024202(2001).

Cd_6M立方晶の規則・不規則変態と低温相

東理大基礎工、東大物性研[A]
田村　隆治、村尾　洋輔、竹内　　伸、市原　正樹[A]、礒部　正彦[A]、上田　　寛[A]

【目的】 Cd_6Yb及びCd_6Ca立方晶は、近年発見された$Cd_{5.7}Yb$及び$Cd_{5.7}Ca$ 2元系準結晶の1/1立方晶近似結晶であり、準結晶との関連からその構造と物性は興味深い。我々は、これらの近似結晶の電気抵抗率を測定したところ、それぞれ100K及び110Kで抵抗率に相転移と思われる可逆的な飛びがあることを見出した。そこで、この異常の起源を明らかにすることを目的として、低温比熱及び低温電顕観察を行った。

【方法】 Cd_6M(M=Yb, Ca)の仕込組成で原料金属をMo箔に包んで溶解し、次いで、融点下で熱処理することにより、単相の1/1立方晶近似結晶を得た。試料の評価には、粉末X線回折を行った。電気抵抗率の測定は1.8～300Kの温度範囲で4端子法により行い、低温比熱の測定は1.8～200Kの温度範囲でPPMSを用いて熱緩和法により行った。電顕観察は14～300Kの温度範囲で行った。

【結果】 電気抵抗率の測定より、Cd_6Yb及びCd_6Ca立方晶において、温度降下に伴い100K近傍で抵抗率がステップ状に数%減少することが観測された。次に、低温比熱の測定を行ったところ、比熱曲線には抵抗率の異常に対応して明瞭なピークが現れ、相転移であることを示した。これから相転移に伴うエントロピー変化を見積もると、それぞれ0.047、0.052 J/(mol・K)となり、これはunit cellあたり$0.94k_B$、$1.06k_B$に対応する。さらに、低温相に関する知見を得るために、T_C以下で電顕観察を行ったところ、長周期形成を示す超格子反射が明瞭に観察された。この超格子反射はT_C以上に昇温すると消失し、その変化が可逆的であることから、Cd_6Yb及びCd_6Ca 近似結晶の抵抗率における100K付近の飛びは規則・不規則変態によるものと結論される。この低温における相転移がCd 4面体の配置の規則・不規則転移によるものと考えると、その配置エントロピーは$k_B \ln \omega$(ω: とり得る配置の数)で、ωとしてそれぞれω=1.6、1.7が得られる。このことは、とり得る4面体の配置が2種類であることを示唆する。そこで、我々は、主にF型の超格子反射が観測されることから、Cd_6Yb及びCd_6Caの低温相の構造モデルとして、2倍周期のB32型規則相を提案した。

$SrCu_2(BO_3)_2$の帯磁性の圧力依存性
Pressure Dependence of the Magnetic Susceptibility in $SrCu_2(BO_3)_2$

東大物性研　陰山　　洋、上田　　寛、山田　将貴、N.V. Mushnikov、後藤　恒昭

直交ダイマー系$SrCu_2(BO_3)_2$はShastry - Sutherland 模型と等価であり34K のギャップをもつスピンギャップ系である。実験、理論の比較より、本物質は量子臨界点近傍に位置していることが指摘されている。よって相互作用（ダイマー内相互作用J、ダイマー間相互作用J'、面間相互作用J"）を系統的に変化させることができれば、理論によって予言されているプラケットシングレット相、あるいは反強磁性相を観測することができると期待できる。しかし、これまでのところそのような相転移、それどころかギャップの大きさを変化させることに成功していない。最近、物性研後藤研究室ではCu - Ti 合金を用いたクランプシリンダー型圧力セルに開発した。これは殆ど非磁性でかつ温度、圧

力変化は無視できるので、従来型のCu - Be 合金に比べ磁化の小さい試料の測定に適している。今回、そのCu - Ti の圧力セルを用いて帯磁率の温度変化を11kbarまでの圧力下で行った。残念ながら、圧力によらず帯磁率は低温でゼロに向かって減少することから、基底状態は相変わらずダイマーシングレット相であった。しかしながら、30Kでは圧力変化はみれないが、それ以下の温度で圧力依存性が顕著に現れた。すなわち、圧力とともに帯磁率が全体的に低温シフトする傾向がみられた。常圧下では17Kであった帯磁率極大の温度は圧力とともにほぼ直線的に減少し11kbarでは12K になった。単純に外挿するとこの温度は3.5kbar 程度でゼロになるから、それ以下の圧力で何らかの相転移があることを期待させる。現在、より高い圧力下での実験（Raman, NMR) を計画中なので、相転移が観測されるのは時間の問題であろう。

VO_2 薄膜および$(V,Ti)O_2$バルク体の金属絶縁体転移
Metal - insulator transition in VO_2 thin films and $(V,Ti)O_2$ polycrystal

物性研・広井研　　村岡　祐治

二酸化バナジウムVO_2は341Kで金属絶縁体転移を示す。転移には構造変化を伴い、高温金属相であるルチル型正方晶から低温絶縁相では単斜晶になる。転移温度前後で電気抵抗率は4 - 5桁、また透過率も劇的に変化する。このような特性は、転移温度 T_{MI} を室温付近まで下げることができるならば、スイッチあるいは温度敏感なフィルターやミラーに有用である。今回我々はVO_2の T_{MI} が c 軸長と関係があると考え、薄膜と基板の格子定数のミスマッチを利用した c 軸方向への一軸圧力により T_{MI} の制御を試みた。VO_2 薄膜はレーザーアブレーション法を用いてTiO_2(001)および(110)基板上に作製した（膜厚は10nm)。XRD測定より c 軸長はTiO_2(001)上の膜では面内伸張（ミスマッチ0.86 %）により圧縮されており、またTiO_2(110)上の薄膜では伸張（ミスマッチ3.6 %）されていることを確認した。また電気抵抗率測定よりTiO_2(001)基板上に作製したVO_2 薄膜では T_{MI} が300Kに低下し、TiO_2(110)基板上の薄膜においては T_{MI} が369Kまで上昇することがわかった。この結果は T_{MI} とc軸長に密接な関係がありc 軸長が短くなると T_{MI} は低下することを示している。VO_2 におけるこのような広範囲の T_{MI} 制御は今までに例がなく、本研究で初めて達成された。

2次元強相関系$Pd(dmit)_2$塩における1軸性ひずみ効果
－超伝導と非金属化－

理化学研究所　　加藤　礼三

π アクセプターである金属錯体$Pd(dmit)_2$は、四面体型閉殻カチオンMe_4Z^+, $Me_2Et_2Z^+$(Z=P, As, Sb)を対カチオンとして、結晶学的に同形の一連のアニオンラジカル塩を与える。カチオンとアニオンのモル比はいずれも1:2で、単位格子中では、「強く2量化した」$Pd(dmit)_2$アニオンがカラムを形成している。２次元的なHOMOバンドが伝導バンドを形成し、常圧ではモット絶縁体であるが、加圧(静水圧)によって超伝導を含む多様な物性が現れる。我々は、１軸性加圧によってこの系におけ

る分子間相互作用を選択的に制御することを試みている。Me_4As 塩は、静水圧下では金属化しないが、カラム間相互作用を増大させる方向（b軸）に１軸性ひずみをかけると、容易に金属化し超伝導を示す（T_C=4K at 7kbar）。さらに、他の方向（a, c軸）の１軸性ひずみの下では逆に絶縁体的振る舞いが増強された。このような対照的な１軸性ひずみ効果には、カラム間相互作用の増大によるバンド幅の増大と、２量体内の分子間相互作用の増大による実効的on - site Coulombエネルギーの増大が、関与していると考えられる。

一次元系有機伝導体（ChTM - TTP)$_2$GaCl$_4$のアニオン秩序化と光学的性質

東工大院理工・東大物性研[a]
川本　正、森　健彦、山浦　淳一[a]、田島　裕之[a]

(ChTM - TTP)$_2$GaCl$_4$はスタッフ方向にドナー分子の二量化を伴った、TMTCF(C=Se、S)系塩に類似した一次元系有機伝導体であり、基底状態は反強磁性絶縁体である。室温ではディスオーダーしていた $GaCl_4^-$ が低温で秩序化することが、低温のＸ線写真から明らかになった。長周期の波数ベクトルは $q=\left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}\right)$ であり，Primitive unit cell で取り直した超格子のunit cell は a=16.836(2)Å、b=19.113(1)Å、c=9.832(1)Å、α=122.557(6)°、β=95.941(3)°、γ=85.467(2)°、V=2651.4(5)Å^3 となる。長周期のスポット強度の温度依存性からは、これが(TMTCF)$_2X$ で観測されているような金属・絶縁体転移を伴うアニオンの秩序化転移ではないと考えられる。

偏光反射スペクトルの結果は(ChTM - TTP)$_2$GaCl$_4$が一次元系伝導体であること（$\omega_{p,\parallel}=8750\mathrm{cm}^{-1}$）を支持するが、(TMTSF)$_2X$ のようにカラム間方向にもプラズマ端が観測された（$\omega_{p,\perp}=2271\mathrm{cm}^{-1}$）。これは、この物質の次元性がTMTTF 塩よりもTMTSF 塩に近いことを意味する（$t_\perp/t_\parallel \approx 1/7$）。低温の反射スペクトルに顕著な変化は見られないこと、伝導度スペクトルが 900cm^{-1} にピークをもつことから、絶縁化は小さなオンサイトクローン反発をもつドナー分子であるにもかかわらず、電子相関によるものであることが明らかになった。

本研究は田島助教授によるＰクラス「分子性導体における強相関効果の研究」のテーマの一つとしてＸ線室と光学測定室を使用して行われた。

BEDO - TTFと脂肪酸との導電性LB膜の磁気抵抗

東京商船大学応用物理研究室　石崎　康雄

BEDO - TTFとステアリン酸との導電性LB膜は室温において約100S/cmに達する高い電気伝導度を示し、約100 Kまで温度の低下と共に電気伝導度が増大する金属的な電気伝導度を示す。

BEDO - TTFとステアリン酸との導電性LB膜の横磁気抵抗測定の結果、磁場の増大と共に抵抗の値が減少する負の磁気抵抗効果が得られている。この負の磁気抵抗効果は、温度が低下すると共に、低磁場側で顕著に見られる。この現象は２次元電子系における電子の弱局在効果によって説明でき、弱局在を特徴とする２次元電子系の観点から解析を行った結果、BEDO - TTFとステアリン酸との

導電性LB膜の位相緩和長が、1.7 Kにおいて580 Åに達している[1,2]。ステアリン酸の代わりにパルミチン酸やベヘン酸を用いて作製した導電性LB膜においても同様に負の磁気抵抗効果が得られており、1.8 Kにおける位相緩和長は、パルミチン酸を用いた時では580 Å、ベヘン酸の時では670 Åに達している。

BEDO-TTFとステアリン酸との導電性LB膜では、負の磁気抵抗効果が顕著に見られる弱磁場領域を越えた強磁場中では、磁場の増加に伴って抵抗が線形に増大している。さらに8 T付近で抵抗の傾きに変化が見られる。この抵抗の傾きの変化は量子振動の兆候と考えられる。

[1] Yasuo Ishizaki et al., Phys. Rev. B, **63** (2001) 134201.
[2] M. Izumi et al., Recent Res. Devel. Physical Chem., **5** (2001) 37.

低温及び高圧における単結晶構造解析からの物性研究

東大物性研　　山浦　淳一

結晶構造は、物質の物性現象を考察する上での基本となる情報である。物性研物質設計評価施設X線測定室では、イメージングプレート及びCCDを用いたX線回折計により、低温や高圧における単結晶及び粉末結晶構造解析の手段を用いて物性研究を行っている。

β-$A_xV_2O_5$(A:アルカリ、アルカリ土類及び遷移金属)は、結晶b軸方向に添ってV(V^{4+},V^{5+}の混合原子価)のジグザグ鎖と梯子を有する低次元物質である。常圧低温における測定の結果、A=Na^+(x=0.33)ではb方向に6倍周期を、A=Cu^+(x=0.65)ではC底心の破れを観測した。これらは、それぞれ金属—絶縁体転移（135K）、金属的挙動中での微小変化（255K）に対応している。これらの変化の起源は、Vサイト上での電荷秩序（タイプは異なる）であることが判明した。

β'-$Pd(dmit)_2$アニオンラジカル塩は、狭いHOMO－LUMOギャップと$Pd(dmit)_2$分子同士の強い2量化により、2次元的なHOMOバンドが伝導を担うという特徴を持つ。低温での基底状態が加圧に伴い半導体→金属（超伝導）→非金属と変化するEt_2Me_2P塩について、高圧下X線単結晶構造解析を行った。構造データを基にHOMO及びLUMO間の重なり積分を求めた結果、加圧に伴い2量体性がわずかに強まっていること、HOMOバンドにおけるバンド幅の増大と異方性の増大を見い出した。これは、この塩の高圧下非金属相がHOMOバンド内における異方性の増大に起因していることを示唆している。

物性研究所談話会

日時：2002年８月14日（水）　午後１時30分～２時30分
場所：物性研究所６階　A613号室
講師：Professor Amnon Aharony
所属：TelAviv University
題目：Which phase is measured in the Aharonov - Bohm interferometer?
要旨：

When a wave splits through two slits, one obtains an interference pattern which depends on the phase difference between the two paths. Recently, experiments studied mesoscopic solid state interferometers. A magnetic flux Φ enclosed between the paths adds a Aharonov - Bohm (AB) phase difference, yielding a current with a term containing $\cos(2\pi e\Phi/hc+\beta)$. The phase shift β was interpreted as the intrinsic phase α of the transmission via a quantum dot (QD) located on one of the paths. This intrinsic phase is important for studies of the quantum properties of the QD, relevant to many nanoscopic devices.

In the present talk I review the above topics, and then show that in fact, the measured β is usually not equal to α ; except for very specific conditions (not yet discussed in the textbook chapters on the AB interferometer), the measured phase shift is due to losses of current out of the paths. I then present theoretical conditions for obtaining α from β and propose further experiments.

(Work done with O. Entin - Wohlman, Y. Imry, Y. Levinson and A. Schiller, within a Center of Excellence supported by the ISF).

日時：2002年８月14日（水）　午後２時45分～３時45分
場所：物性研究所６階　A613号室
講師：O. Entin - Wohlman
所属：School of Physics and Astronomy, Raymond and Beverly Sackler Faculty of Exact Sciences, TelAviv University
題目：Adiabatic quantum pumping
要旨：

Three recent exact theoretical calculations demonstrate that the quantization of the dc current due to an adiabatically modulated potential in mesoscopic devices can result purely from the interference of the electron wave functions, without electron - electron interactions: (1) A new formula is derived for the pumped charge (per period) Q; It reproduces the Brouwer formula without a bias, and also yields the effect of the modulating potential on the Landauer formula in the presence of a bias. (2) For a turnstile geometry, with gate voltages $V_L(t)$ and $V_R(t)$, the magnitude and sign of Q are determined by the relative position and orientation of the closed contour traversed by the system in the V_L - V_R plane, relative to the transmission peaks (or resonances) in that plane. Integer values of Q are achieved when a transmission peak falls inside the pumping contour. The integer value is given by the winding number of the pumping contour. (3) When the modulating potential is due to surface acoustic waves (SAW), Q exhibits a staircase structure, with integer values (in units of e). We also find staircases for higher harmonics of the current. The qualitative dependence of these staircases on many parameters is reminiscent of experimental observations.

Work done in collaboration with A. Aharony, Y. Levinson and P. Wölfle; see cond-mat/0111053, 0201073, 0202289.

日時：2002年8月22日（木）　午後3時～4時
場所：物性研究所6階　A615号室
講師：Prof. John T. Yates, Jr.
所属：米国ピッツバーグ大学化学科表面科学センター
題目：Surface Chemistry on Carbon Single-Walled Nanotubes
要旨：

Single-walled nanotubes (SWNTs) provide a large specific surface area for adsorption. In addition adsorption in the interior involves an enhanced adsorption energy compared to adsorption on planar carbon surfaces.

In this talk I will focus on our studies of the activation of SWNTs for adsorption and on various spectroscopic investigations of their surface chemistry, providing an understanding of the role of surface defects in adsorption.

日時：2002年8月29日（木）　午後3時～
場所：物性研究所6階　A615号室
講師：Ilya Vekhter
所属：Los Alamos National Laboratory 研究員
題目：Thermal and transport properties of unconventional superconductors in a magnetic field
要旨：

I will review the semiclassical approach to the low energy properties of d-wave superconductors in the vortex state, and discuss the behavior of thermodynamic and transport coefficients. Special attention will be paid to the behavior of the field-dependent electronic specific heat. Furthermore, I will overview our current understanding of the transport properties in the vortex state, focusing on the analysis of the thermal conductivity as a probe of quasiparticle excitations, emphasizing both the insights and the questions which, at present, remain open.

日時：2002年９月２日（月）　午前11時～
場所：物性研究所６階　A612号室
講師：Prof. M. I. Tsindlekht
所属：The Racah Institute of Physics, the Hebrew University of Jerusalem
題目：GIANT PARAMETRIC AMPLIFICATION OF THE NONLINEAR RESPONSE IN Nb SINGLE CRYSTAL
要旨：

Giant enhancement of the nonlinear response of a single crystal of Nb placed in an additional pumping ac magnetic field has been experimentally observed. The rectified signal from Nb (Tc=9.15 K) has been measured by means of an inductive method as a function of temperature, dc field, the amplitude of ac field modulation, and of the pumping level of an additional ac magnetic field. The Nb sample was excited by an amplitude modulated ac field (carrier frequency 3.2 MHz, modulation frequency 1455 Hz) in the presence of an additional ac field at the double modulation frequency. It was shown that in the stationary regime the rectified signal appears only in surface superconducting state [1]. Application of an additional pumping ac field leads to giant parametric amplification of the rectified signal. The experiment shows that the amplitude of the rectified signal is about two hundred times higher than the amplitude of the signal without parametric pumping. Possible physical mechanisms of the observed phenomenon will be discussed.

M. I. Tsindlekht, I. Felner, M. Gitterman and B. Ya. Shapiro, Phys. Rev. B, 62, 4073 (2000).

日時：2002年９月２日（月）　午後４時～５時30分
場所：物性研究所６階　614号室
講師：Prof. Frank Pobell
所属：Forschungszentrum Rosendorf, Dresden, Germany
題目：The Dresden 100 T/10 ms project: a high-field laboratory at a free-electron laser facility
要旨：

Pobell教授は低温物理学の大家として有名であるが、現在、DresdenのRosendorf研究所で、長時間パルス強磁場施設の建設計画の責任者として施設の実現に向けて精力的に活動を行っている。この計画は50MJのコンデンサーバンクによって100Tに近い超強磁場を10msという比較的長時間にわたって発生し、種々の物性研究に応用しようとする壮大な計画であるが、特に自由電子レーザーと組み合わせた特色ある研究計画が注目されている。最近、このプロジェクトの予算が認められ、施設が現実のものになる見通しが得られた。

低温物理学国際会議（LT23）の帰路、物性研究所に立ち寄られるのを機会に、このプロジェクトについての講演をお願いすることになった。

日時：2002年９月10日(火)　午後３時～
場所：物性研究所６階　A615号室
講師：Prof. J. Rodriguez Fernandez
所属：カンタブリア大学（スペイン）助教授
題目：$TbPt_{1-x}Cu_x$: magnetic structures and structural instabilities: a neutron diffraction study
要旨：

$TbM_{1-x}Cu_x$ (M=Pt,Ni) compounds crystallize in the orthorhombic FeB - type except TbCu which present a cubic phase at room temperature. We present the macroscopic properties of $TbPt_{1-x}Cu_x$ compounds as well as the neutron diffraction studies under pressure up to 65 kbar on the series $TbPt_{1-x}Cu_x$ and $TbNi_{1-x}Cu_x$ ($0 \leqq x \leqq 0.6$). At ambient pressure, a change from ferromagnetic behavior to an antiferromagnetic one induced by increasing the Cu concentration can be observed in both system, while there is not volume variation in the Pt based series and with a change of 4% in the Ni based one. For those compounds whit lower Cu content non collinear ferromagnetic structures were determined whereas incommensurate magnetic structures appear for Cu concentration higher than 35%. We found than the applied pressure favours antiferromagnetism in both series by inducing inner moment reorganization. On the other hand, we present the magnetic structures of TbCu, which suffer a diffusionless martensitic transformation evolving from the cubic structure at room temperature to a mixed of cubic and orthorhombic FeB type below 117 K. A tetragonal distortion is observed in the cubic phase along the z direction below its ordering temperature indicating a strong magnetoelastic coupling.

日時：2002年９月11日(水)　午後３時30分～５時30分
場所：物性研究所６階　A612号室
講師：Prof. Yuriy BUNKOV
所属：グルノーブル国立理学研究所　低温物理センター教授
題目：^{3}He NMR phenomena in aerogel
要旨：

The Grenoble collection of NMR phenomena is very reach. We have made pulsed and CW NMR of ^{3}He in the temperature range from 200 mkK to 0.5K, with the wide range of ^{4}He preplaiting of aerogel, and with full range of pressure. Our main conclusions are: 1. ^{3}He at the temperatures below the bulk superfluid transition is NOT normal in aerogel, 2. Superfluid ^{3}He in aerogel is NOT homogeneous, but full of different topological defects, 3. At very low temperatures the NMR line drastically changes, that we can attribute to the properties of topological defects.

日時：2002年9月12日(木)　午後1時30分～
場所：物性研究所6階　A615号室
講師：Prof. Edouard B. Sonin
所属：Racah Institute of Physics, Hebrew University of Jerusalem, Israel(物性研客員教授02.7～9)
題目：Interplay of superconductivity and ferromagnetism: magnetization curve and domain structure
要旨：

Recently there was a growing interest to materials (high Ts superconducting ruthenocuprates,in particular), in which superconductivity and ferromagnetism coexist. A number of unusual phenomena and structures have been predicted and observed for these materials. Up to now the theoretical investigations mostly addressed uniform structures. However, ferromagnetic materials, even ideally uniform, inevitably have a domain structure, which is a ground-state property of ferromagnets. The presented analysis demonstrates that in superconducting ferromagnets in the Meissner state the equilibrium domain structure is absent, but it does exist in the spontaneous vortex phase. Studying this property provides an effective method of identification of ferromagnetism-superconductivity coexistence and of the phase diagram for these materials.

Another important object with of ferromagnetism and superconductivity is a superconductor-ferromagnet bilayer. Two phenomena are discussed here: (i) the effect of a superconducting layer on the domain structure in the ferromagnetic layer; (ii) the effect of domain walls in the ferromagnetic layer on the superconducting layer.

日時：2002年9月20日(金)　午後1時30分～
場所：物性研究所6階　第一会議室
講師：Prof. Paul S. Weiss
所属：ペンシルバニア州立大学　化学科　教授
題目：Exploring and Controlling the Atomic-Scale World
要旨：

We use intermolecular interactions to direct molecules into desired positions to create nanostructures, to connect functional molecules to the outside world, and to serve as test structures for measurements on single or bundled molecules. We use and develop scanning probe microscopes to determine both local structures and the electronic and other local properties. We have applied these to isolate molecules with electronic function to determine the mechanisms of function, and the relationships between molecular structure, environment, connection, coupling, and function. We have been able to demonstrate that single molecules can function as multistate switches, and have determined important aspects of the mechanism, function, and persistence of switching. We will discuss the origins of switching and the relevant aspects of the molecular structure and environment required. We apply selective chemistry and self-assembly in combination with conventional nanolithographic techniques to reach higher resolution, greater precision, and chemical versatility in the nanostructures that we create. We have demonstrated this approach both with e-beam generated structures as well as those based entirely on self-assembly. We will discuss our approaches to pattern design and creation using this method.

東京大学物性研究所の教官公募の通知

下記により助手の公募をいたします。適任者の推薦、希望者の応募をよろしくお願いいたします。

1．研究部門名等及び公募人員数

附属物質設計評価施設計算物性物理領域　助手　1名

2．研究内容

計算物性物理学、なかでも量子強相関系またはランダム複雑系などの研究を推進するとともに、物性研究所共同利用スーパーコンピュータシステムの効率的な管理運用に協力できる意欲的な研究者を希望する。

3．応募資格

修士課程修了、又はこれと同等以上の能力を持つ人。

4．任　　期

任期は5年とする。ただし再任は可とし、1回を限度とする。

5．公募締切

平成14年9月30日(月）必着

6．就任時期

決定後なるべく早い時期を希望する。

7．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（略歴で良い）

○業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）

○主要論文の別刷（5編程度）

（ロ）応募の場合

○履歴書（略歴で良い）

○業績論文リスト（必ずタイプし、特に重要な論文に○印をつけること）

○主要論文の別刷（5編程度）

○所属の長又は指導教官等の本人についての意見書（宛先へ直送）

○健康診断書

8．①書類提出先

〒277-8581　千葉県柏市柏の葉5丁目1番5号

東京大学柏地区庶務課人事掛

電話 04（7136）3205，e-mail jinji-kakari@issp.u-tokyo.ac.jp

②問い合わせ先

東京大学物性研究所　附属物質設計評価施設

施設長　　髙山　' 一

電話 04（7136）3340，e-mail takayama@issp.u-tokyo.ac.jp

9．注意事項

「附属物質設計評価施設助手応募書類在中」、又は「意見書在中」の旨を朱書し、郵送の場合は書留とすること。

10．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14年7月30日

東京大学物性研究所長

福　山　秀　敏

東京大学物性研究所
一般公開

2002 年 11 月 1 日(金)-2 日(土)
10:00〜16:30

物性研究所へようこそ　　　　　　　　　　　　　　　　所長　福山秀敏

皆さんの身の回りにある物質を考えて見てください。気体、液体、固体ーまた固体の中でも、金属、半導体、プラスチック、宝石、磁石、超伝導体など、さまざまな性質をもった物質が数限りなく存在します。物性研究とは、物質がなぜこれほど多様な性質を示すのかを基礎から理解し、それをもとにさらに新しい物質や新しい性質の発見をめざす研究です。

物性研究所は、現代社会の基礎となる高度な科学技術の実現と新しい「物質観」の確立に向けて、物性研究の立場から貢献しています。また、地域や社会の人々とのふれあいを通じて、物性研究を身近に感じる文化交流の場となることをめざしています。

今年も昨年同様、小学生から理工系大学生まで楽しんでいただける多様な企画を用意 いたしました。見学後、アンケートに皆さんのご感想をお寄せいただければ幸いです。また、基礎科学的に興味深く、応用上も大きな可能性を秘めているカーボンナノチュー ブについて、飯島澄男先生の特別講演がございますのでどうぞご期待ください。

●:小中学生向け　●:高校生・一般向け　●:理工系大学生・技術者向け

ガイドツアー

「物性研究所スタッフのガイドによるみどころ見学」(約 90 分)

物性研のどこをどう見学したらよいかわからない。物性研で研究をしている人の話を聞きたい。そんな見学者の皆さんのために、物性研究所の先生や学生たちがガイドになって、一般公開のみどころや研究の現場を一緒に見学します。約 90 分。

11 月 1 日(金)集合 13:30〜(場所:A 棟 1 階ピロティ-中央)

11 月 2 日(土)集合 10:30〜, 15:00〜(場所:A 棟 1 階ピロティ-中央)

物性科学入門講座

1. 身近な物質ーソフトマテリアルー

講演者:柴山充弘(東京大学物性研究所教授)●●

11 月 1 日(金)15:00〜16:30 物性研究所 A 棟 6 階講義室

特別講演

2. カーボンナノチューブの表面を利用する

講演者:飯島澄男(NEC, 名城大学教授)●●

11 月 2 日(土)13:00〜14:30 物性研究所 A 棟 6 階講義室

特別企画(11 月 1 日, 2 日とも)

3. 未来博士をめざせ！ (A051,052,053,054,055b　物質設計評価研究施設)●●●
4. 体験ガラス細工(A168　ガラス工作室)●●
5. 真空ーからっぽの世界の不思議(A451　先端領域部門　家・長谷川研)●●
6. 目で見る物性理論(A612 物性理論研究部門)●●
7. 低温と遊ぼう(B112 低温液化室)●●
8. 三重点って知ってますか？(B107 全学ゼミ＆久保田研)●●●
9. 磁石でうきうき(C103 三浦・後藤・長田研)●●●
10. レーザーの世界(D120 先端分光部門)●●●

パネル展示(11 月 1 日, 2 日とも)

11. 物性研究所の沿革と組織, 最近の成果, 産学協同 (A 棟 6 階図書館前廊下ギャラリー)

ビデオ上映(11 月 1 日, 2 日とも　A 棟 6 階講義室, 各 35 分)

12. 極限の世界(11:00~)
13. 物性科学の最前線(11:40~)

研究室公開(11 月 1 日, 2 日とも)

(企画番号, タイトル, 部屋番号, 担当研究室)

A 棟

14. 研究を支える機械工作工場 A007 工作室
15. 超高圧の世界を覗いてみよう A013,014　八木研究室
16. ナノの世界で遊ぼう　A027　長谷川研
17. 磁気の不思議　A031, 032　榊原研
18. 分子のダンス:表面分子の動きと反応 A036 吉信研
19. ナノスケールの物理 A039 小森研
20. メゾスコピックの世界　A057　家・勝本研
21. 未来を拓く軟 X 線レーザー A278 黒田研
22. 体験 NMR イメージング　A352, 354 瀧川研
23. レーザーで新しい電子材料を作ろう A368 リップマー研
24. 超伝導で磁気浮上　A452, A454　松田研＆森研
25. 光る有機物ー有機 EL　A468　田島研
26. ランプで火をおこそう A568,570 合成室
27. 中性子で観る物質の世界 A616 中性子散乱研究施設

B 棟

28. 超低温の世界　B101 北側　石本研
29. 回転する超流動;金属の中の軽原子　B113, B107　久保田研
30. 身の回りの物質に圧力をかけてみよう!　B105　上床研

C 棟

31. 超強磁場での極限物性 C113,C102 三浦・後藤・長田研

D棟

32. 超短パルス高出力レーザーと軟X線レーザー光源　D101 渡部研
33. 超高速現象を見る　D 棟廊下　末元研
34. ナノ構造の顕微分光とレーザー D 棟廊下 秋山研
35. X線の反射の新しい応用-表面・界面の構造解析をめざして D125 高橋(敏)研

SOR 棟

36. 放射光って何?　SOR 実験棟　軌道報放射物性研究施設

Technical Report of ISSP　新刊リスト

Ser. A

No. 3674 Resonant Inelastic X-Ray Scattering at the Lanthanum L_3 Edge, by L. Journel, J. M. Mariot, J. Pueff, C. F. Hague, G. Krill, M. Nakazawa, A. Kotani, A. Rogalev, F. Wilhelm, J. P. Kappler and G. Schmerber.

No. 3675 Anisotropic Transport in a Unidirectional Lateral Superlattice around Half Filling of the Second Landau Level, by Akira Endo and Yasuhiro Iye.

No. 3676 Calculation of the Phase Field of a Vortex Pair on the Surface of a Multiplly Connected Substrate, by Toshiaki Obata and Minoru Kubota.

No. 3677 Gap Function with Point Nodes in Borocarbide Superconductor YNi_2B_2C, by Koichi Izawa, Konomi Kamata, Yasuyuki Nakajima, Yuji Matsuda, Tadataka Watanabe, Minoru Nohara, Hidenori Takagi, Peter Thalmeier, Kazumi Maki.

No. 3678 Brownian Dynamics Studies on DNA Gel Electrophoresis. I. Numerical Method and "Periodic" Behavior of Elongation-Contraction Motions, by Ryuzo Azuma and Hajime Takayama.

No. 3679 Brownian Dynamics Studies on DNA Gel Electrophoresis. II "Defect" Dynamics in the Elongation-Contraction Motion, by Ryuzo Azuma.

No. 3680 X-Ray Absorption and Resonant X-Ray Emission Spectra by Electric Quadrupole Excitation in Light Rare-Earth Systems, by M. Nakazawa, K. Fukui, H. Ogasawara, A. Kotani and C. F. Hague.

No. 3681 Theory of Magnetic Circular Dichroism in Resonant X-Ray Two-Photon Absorption Spectroscopy, by Keiji Fukui and Akio Kotani.

No. 3682 Cluster Model Calculation for X-Ray Magnetic Circular Dichroism at Rare-Earth (R) L_{23} Absorption Edges in $R_2Fe_{14}B$, by Kaname Asakura, Jun Nakahara, Isao Harada, Haruhiko Ogasawara, Keiji Fukui and Akio Kotani.

No. 3683 Theoretical Study on the Effect of Electron-Hole Pair Excitations in Resonant X-Ray Emission Spectroscopy for Ce Intermetallic Compounds, by Makoto Nakazawa and Akio Kotani.

No. 3684 Berry Phase and Spin Quantum Hall Effect in the Vortex State of Superfluid ^3He in Two Dimensions, by Jun Goryo and Mahito Kohmoto.

編　集　後　記

物性研だより９月号をお届けします。本号では６、７月に行われた２つの短期研究会とISSPワークショップの報告が掲載されています。また、11月１日と２日に行われる物性研一般公開のパンフレットを転載しました。一般公開では、研究所の概要がわかるような研究所ガイドツアーを、今年から始めることになりました。柏キャンパスでは、物性研究所のすぐとなりの新領域基盤棟にも物性実験装置が入り始め、研究活動が始まりつつあります。新領域基盤棟は、２階にあるガラス張りの階段教室が印象的です。

次号の締切は10月25日です。

所属または住所変更の場合等は事務部共同利用掛までご連絡願います。

小　森　文　夫