

物性研だより

第44巻
第4号

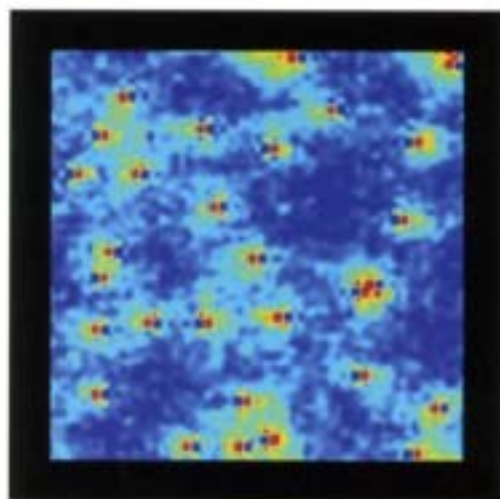
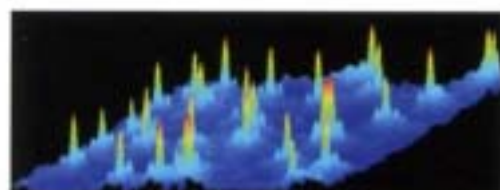
2005年1月

目次

- 1 強磁場下での超音波物性の研究……………後藤輝孝
4 低温合成法を用いた低次元量子スピン系の物質開発……………陰山 洋
- 研究室だより
- 6 ○高山研究室……………高山 一
- 物性研究所短期研究会報告
- 19 ○極端非平衡系の物性とエネルギーランドスケープ
39 ○高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開
- 60 物性研究所談話会
- 物性研ニュース
- 66 ○人事異動
67 ○東京大学物性研究所の教員公募の通知
68 ○物性研だより第44巻目録（第1号～第4号）
- 編集後記

非磁性不純物誘起反強磁性秩序

強度が交互に異なる相互作用をもつ2次元反強磁性体では、強い方の相互作用で結ばれた二つのスピンの互いに反並行に結合することにより(スピン・シングレット状態)、磁気モーメントが消失する。この磁性体からスピンを勝手な位置から取り除くと、結合の相手を失った一方のスピンの磁気モーメントが復活し、バラバラの位置にあるこれらの磁気モーメントが絶対温度ゼロでは全体として反強磁性的に整列する。非磁性不純物誘起反強磁性秩序とよばれる奇妙な現象である。これを量子モンテカルロ法のシミュレーションで検証した結果が図で、下図では、赤が磁気モーメントのピークを示し、その隣の青点が抜かれたスピンの位置を示す。上図は同じものを3次元表示で見たもの。



東京大学物性研究所

ISSN 0385-9843

強磁場下での超音波物性の研究

新潟大学大学院自然科学研究科、物性研究所客員教授 後藤 輝孝

このたび、榊原教授に受け入れ研究所員になっていただき、物性研究所の客員教授を勤めることになりました。物性研究所の強磁場環境を用いた超音波物性の研究が目的です。本稿では関連する超音波物性研究と本計画の骨子を紹介いたします。

超音波は物質中を伝搬する弾性歪みの波動であり、その音速 v から物質の固さを表す弾性定数 $C = \rho v^2$ が求まる。また超音波エコーの振幅の減衰から吸収係数 a が求まる。超音波計測によって歪みと結合する物質中の電子やイオンの量子系の物性研究が可能であり、弾性定数と吸収係数は歪み感受率 (strain susceptibility) の実部と虚部に対応している。よく知られているように、磁気双極子は外部磁場と結合し、電気双極子は外部電場と結合する。したがって、帯磁率によって磁気双極子を観測し、誘電率によって電気双極子を観測できる。他方、超音波が誘起する歪みは電気四極子と結合するので、超音波計測によって電気四極子を観測できる。

立方称結晶を考えてみよう。[100] 方向に伝搬し [010] 方向に変位する横波超音波の音速から弾性定数 C_{44} を決定できる。この C_{44} モードは歪み ϵ_{xy} を誘起し、電気四極子 O_{xy} と結合する。すなわち、 C_{44} の温度や磁場依存性の測定によって、電気四極子 O_{xy} の感受率を決定できる。また、[110] 方向に伝搬し [1-10] 方向に変位する横波超音波 ($C_{11}-C_{12}$)/2 モードは歪み $\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$ を誘起し、電気四極子 O_v と結合するので、 O_v に対する四極子感受率を決定できる。このように、2 種類の横波超音波によって $\Gamma_5(T_{2g})$ の対称性の電気四極子 O_{xy} と $G_3(E_g)$ の対称性を持つ O_v とを明確に区分して観測できる。歪みと結合する電気四極子を図 1 に示した。

希土類化合物の $4f$ 電子はスピンと軌道を併せ持っているので、磁気双極子 J_x, J_y, J_z にくわえ、電気四極子 $O_v = (2J_z^2 - J_x^2 - J_y^2)/\sqrt{3}$, $O_v = J_x^2 - J_y^2$; $O_{yz} = J_y J_z + J_z J_y$, $O_{zx} = J_z J_x + J_x J_z$, $O_{xy} = J_x J_y + J_y J_x$, 場合によっては磁気八極子の自由度が存在している。磁気双極子の観測には帯磁率や中性子散乱が有効であり、電気四極子の観測では超音波計測やラマン散乱が活躍する。磁気双極子と電気四極子がともに重要な役割を果たす希土類化合物の $4f$ 電子系の研究では超音波計測は欠かすことができない実験手段である。特に、結晶場で分裂した $4f$ 電子の基底状態が縮退しており、電気四極子を対角要素に持っている場合には、弾性定数に温度の逆数に比例したソフト化が現れる。これは Jahn-Teller 効果として広く知られている。磁気八極子は結合する外場が存在しないので、直接観測する方法は無い。

四極子秩序への外部磁場の効果は間接的であり、顕著な磁場依存性を観測するには強磁場実験が必要となる。超音波は軌道自由度に由来した四重極子効果を観測できるので、強磁場下での超音波計測は四極子応答を研究するのに有力な手法である。例えば、希土類六ホウ化物 CeB_6 は Γ_8 四重項が基底であり、全部で 15 個もの自由度が存在している。すなわち 3 個の磁気双極子、5 個の電気四極子と 7 個の磁気八極子が存在している。このため

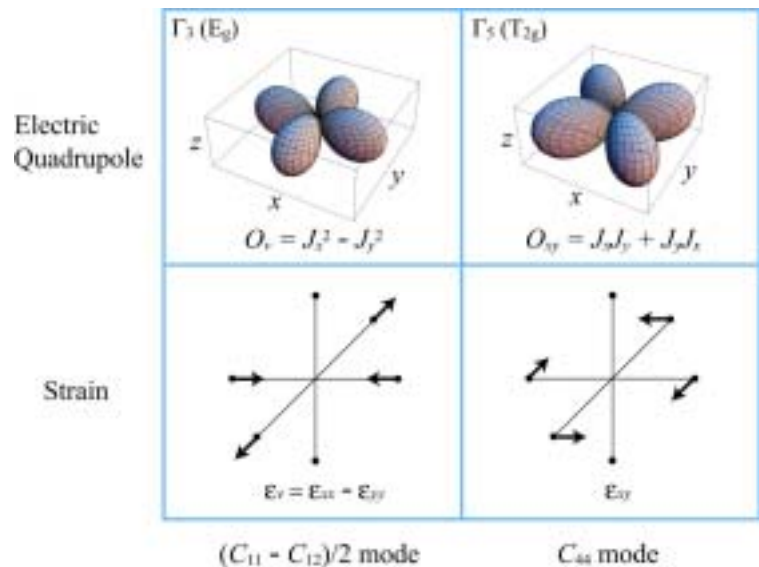


図 1 (a) 横波超音波 $(C_{11}-C_{12})/2$ モードが誘起する歪み $\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy}$ と結合する四極子 O_v 、(b) 横波超音波 C_{44} モードが誘起する歪み ϵ_{xy} と結合する四極子 O_{xy}

に、 CeB_6 の弾性定数 C_{44} と $(C_{11}-C_{12})/2$ はともにソフト化を示す。 CeB_6 は $T_Q = 3.2\text{K}$ で O_{xy} 型の反強四極子秩序 II 相に転移し、 $T_N = 2.3\text{K}$ で反強磁気秩序と四極子秩序とが共存する III 相が現れる。 CeB_6 の II 相の転移温度は磁場を加えると増大する。椎名らの理論計算によれば II 相の磁気相図は異方的であり、相対的に小さな臨界磁場は [001] 方向でも約 80T に達すると予想されている。(1)さらに、希釈系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ では、反強四極子秩序 II 相が急速に縮小するので、定常磁場での研究が可能である。新潟大学の後藤研究室では、トップローディング型希釈冷凍機 (20mK) および ^3He クライオシュタット (400mK) と超伝導磁石 (18T) による超音波計測が進行している。また、物質・材料研究機構の強磁場研究センター (木戸研究室) ではハイブリッド磁石 (gamma 30T) を用いた強磁場超音波測定が確立している。図 2 には CeB_6 および希釈系 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ での反強四極子秩序相 II の [001] 方向の磁気相図を示した。ハイブリッド磁石を用いた強磁場実験により、 $x=0.50$ では II 相は臨界磁場 29T で閉じているが、 $x=0.75$ の II 相はハイブリッド磁石の 30T でも閉じていないことが分かった。(2) Goodrich らによるフロリダ強磁場研究所 (アメリカ) のパルス磁場を用いた磁化測定の結果は(3)、 CeB_6 の II 相は 60T でも閉じる傾向が見えるだけで、臨界磁場に及ばない。最近では、正方晶系希土類化合物 HoB_2C_2 の超音波実験により反強四極子秩序相が [001] 方向の臨界磁場 26T で閉じることが示された。(4)

国外では、強磁場での超音波実験の重要性が認識されている。フランクフルト大学 (ドイツ) では 60T 級のパルス磁石での超音波計測が可能となっている。(5)フロリダ強磁場研究所 (アメリカ) では 45T 級のハイブリッド磁石を用いた超音波計測が行われているようである。これらの研究施設では軌道、電荷などの強相関電子系の超音波研究が発展している。本研究における物性研究所の 60T 級パルス磁石を用いた超音波実験は、国内における新しい研究領域を開拓する意義をもっている。

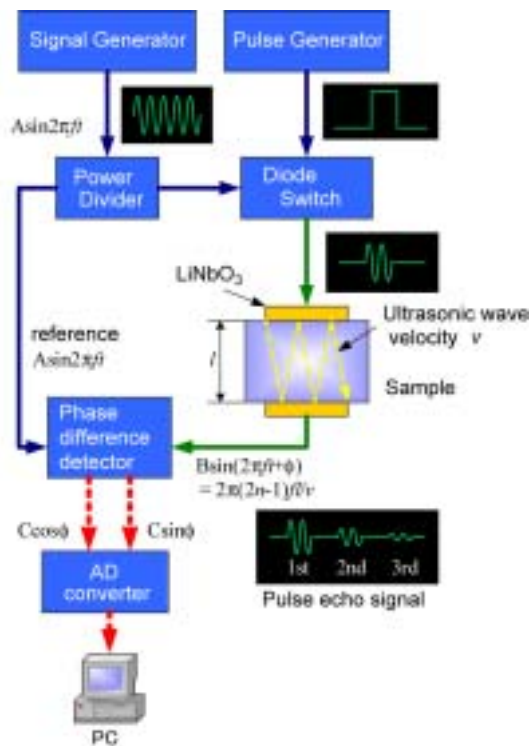


図3 パルス磁場下での超音波測定装置のブロックダイアグラム。

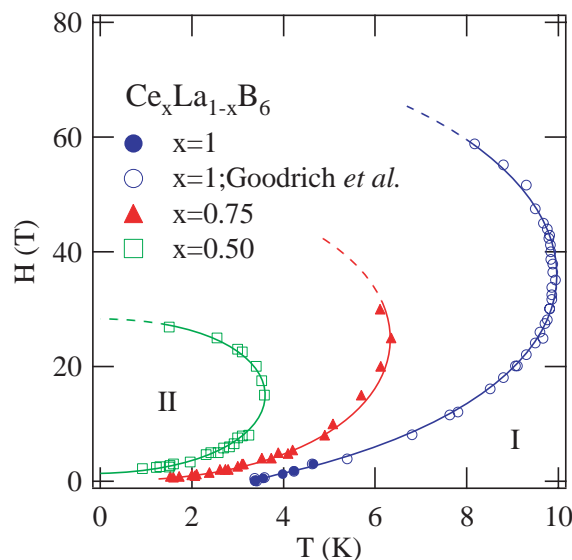


図2 希土類六ホウ化物 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ の反強四極子秩序 II 相の磁気相図。磁場は [001] 方向に加えた。

本研究では、パルス磁石を用いた 20T 以上の強磁場超音波計測に焦点を絞り、榊原俊郎教授と共同で超音波計測システムの開発を行なう。本研究では物性研究所に設置されている 60T 級のパルス磁石を用いた超音波計測システムの立ち上げをはかり、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ などの希土類化合物の反強四極子秩序の研究を推進する。とくに、高感度磁気測定を進めている榊原研究室とは相補的な情報がえられる意義を強調したい。図 3 に示すように超音波測定装置は、超音波信号の \sin 成分と \cos 成分とを同時測定し、超音波の位相 (音速) と振幅 (吸収係数) の同時測定を行なう。超音波信号と基準信号との位相差を位相検出器で測定する。超音波信号の位相 ϕ の $V_s = A \sin \phi$ 成分と $V_c = A \cos \phi$ 成分とを同時に記録し、超音波位相 $\phi = \arctan(V_s/V_c)$ と振幅 $A = (V_s+V_c)^{1/2}$ の時間変化を記録する。パルス磁場の時間幅は 10msec 程度であり、超音波エコーの時間間隔が 100 μsec であるので数百ポイント以上の磁場依存性の計測が十分可能である。この超音波計測システムでは標準信号発生器、ストレージオシロ、ボックスカー積分器などの比較的単純な計測機器で構成されている。パルス磁石に挿入するヘリウム 3 クライオスタットが既設されているので、0.5K までの低温実験を進める。試料ホルダー等は申請者の後藤研究室での経験に基

づいて作成する。この研究では、**60T** 級パルス磁石での超音波実験システムを開発し、軌道、電荷などの強相関電子系の新しい分野を切り開くことを意図している。

文献

- (1) R. Shiina, O. Sakai, H. Shiba and P. Thalmeier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**(1998) 941.
- (1) M. Akatsu, T. Goto, O. Suzuki, Y. Nemoto, S. Nakamura, S. Kunii and G. Kido, *Phys. Rev. Letter* **93**, (2004) 156409.
- (2) R.G. Goodlich, D.P. Yung, D. Hall, L. Balicas, Z. Fisk, N. Harison, J. Betts, A. Migloiori, F.M. Woodward, and J.W. Lynn, *Phys. Rev. B* **69**, (1999) 054415.
- (3) T. Yanagisawa, T. Goto, and Y. Nemoto, R. Watanuki and K. Suzuki, O. Suzuki and G. Kido, *Phys. Rev. B* to be published.
- (4) B. Wolf, B. Lüthi, S. Schmidt, H. Schwenk, M. Sieling, S. Zherltsyn, I. Kouroudis, *Phisica B* 294-295 (2001) 612.

低温合成法を用いた低次元量子スピン系の物質開発

京都大学大学院理学研究科、物性研究所客員助教授 陰山 洋

1998年4月～2003年5月まで物質設計評価施設上田（寛）研の助手として在籍していたが、昨年10月から客員助教授として再び物性研にお世話になることになった。主に上田先生と協力しながら低次元量子スピン系の合成と基礎物性測定を行っている。ただ本拠地、京都大学での職務もあるため、頻繁に、かつ長期間出張することは極めて困難である。今日は1月14日、すでに任期の半分は過ぎてしまった。研究の内容にも依存するかもしれないが、半年という任期で大きな目的を達成するにはやや短すぎるという印象がある。もう少しフレキシブルにはならないか。とはいえ物性研時代には当たり前に使っていた装置が本拠地にはないこともあり、既に客員所員としての恩恵を十分感じているのも事実である。その他にも上床研の辺戸さんとの圧力実験など幾つかのプロジェクトを進めたり、井澤さんや樹神さんと飲んだりと有意義な滞在となっている。ちなみに5階の客員室にてこの原稿を執筆している。静かな個室があるのもうらやましい限り。

さて、低次元量子スピン系の開発は、私にとって二次元スピングャップ系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ を代表例として物性研時代より一貫して（飽きずに）取り組んでいるテーマである。当時、自分自身の研究者としての位置は化学と物理のちょうど中間ぐらいであったと思うが、京都大学に着任してからは（新奇な物性を見いだすことを最終目標としつつも）「低温合成法」で遊んでいる。そういう意味で化学寄りに若干シフトしたのかもしれない。何事も新しいことに挑戦する時にはそうだと思うが、なかなか成果らしい成果があがらずに悶々としていたが、最近になってやっと面白そうな芽が出始めてきた。以下、その一部を紹介したい。

低次元磁性体の研究に使える無機化合物をみつけるにはどうしたらよいだろうか。最近では ICSD のような無機化合物データベースがあるので、既知物質ならパソコン上で検索すれば候補物質を簡単に探し出すことができる。JCPDS カードを探しにあちこちを奔走した私の学生時代を思えば非常に便利な時代になった。しかし、このことは言い換えれば誰（物理屋）でも簡単に物質探索できることを意味しており、化学屋にとっては大きな脅威である。もちろん、このようなデータベースに頼らなくても、（単なる置換体ではない）新物質を発見できればそれにこしたことはない。しかしながら、体系的で合理的な分子構造設計が可能な有機化学とは対照的に、通常、固相反応法ではたまたま得た物質（群）を組成比、合成温度、圧力、酸素分圧などの観点から説明することはあってもこれらのパラメータから“狙った構造”を予言するのは容易ではない。

このような経緯があったのち、低次元量子スピン系開発に対して低温合成法を積極的に活用することに決めた。特に取り組んでいるのが Dion-Jacobson 型ペロブスカイト型酸化物を母体としたイオン交換反応である。その一例として以下の反応式を挙げる（図1も参照）。



ここで固相反応法のより合成される母体 $\text{RbLaNb}_2\text{O}_7$ は、 NbO_6 八面体が構成するダブルペロブスカイトブロックの間に Rb が挿入された構造をもつ。 Nb の価数は+5 であるため非磁性（粉末は白色）である。この母体と CuCl_2 を混合し、マイルドな温度で熱処理すると母体構造を保ったまま Rb^+ が $(\text{CuCl})^+$ と交換し、黄緑色の $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ が得られ、副産物として RbCl が出る。未反応の CuCl_2 と副産物の RbCl は反応後純水で洗浄することによって取り除くことができる。

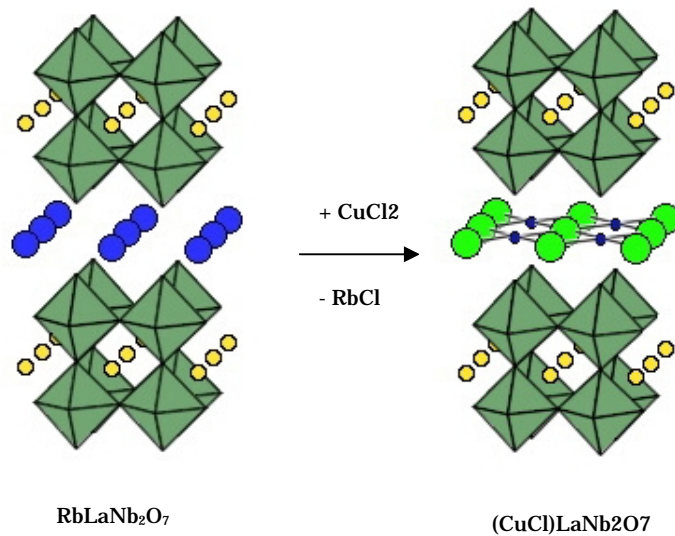


図1 イオン交換反応

娘体の $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ において $S=1/2$ を運ぶ Cu^{2+} イオンは図1に示すように二次元正方格子を形成している。 Cl イオンは Cu^{2+} イオンが作る正方形のほぼ中心に位置する。この CuCl 層は非磁性のダブルペロブスカイトのブロックにより離れているので良い二次元性が期待できる。実際、磁化率を測定すると図2の青丸で示したように15K付近でブロードな極大をとる低次元磁性体特有の振舞いを示す。4K以下のキュリー項を差し引いたのが図2の赤丸である。非磁性のスピン一重項状態が基底状態であることがうかがえる。そこで昨年11月に物性研共同利用により中性子科学の西さん、廣田さんと一緒に非弾性中性子散乱実験を行った。その結果、スピンギャップを直接観測することに成功した。またその磁気励起の奇妙なQ依存性、強度変化が得られた（現在、論文執筆中）。

以上、示したように $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の基底状態は古典的な反強磁性状態とは異なるエキゾチックなものであり、新しい低次元量子スピン系とみなすことができる。一般に量子スピン系ではわずかな不純物によりその量子物性がマスクされることが多い。低温合成法はインターカレーションに代表されるように不定比性が長所として全面に押し出されるため、逆に量子スピン系合成の舞台として適さないと見なされてきたようである。しかし、少なくとも本物質において不定比性は殆どない。また、(1)式と同様な方法により一般式 $(\text{MX})\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ の化合物を“状態図”を超えて得ることができる。実際、本研究室で $(\text{FeCl})\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ などの新物質の合成に成功している。M、X、A、B、nなどのパラメータによりスピン数、次元性、交換相互作用などを制御することが可能であり、これらの磁性を調べることによって正方格子やその関連格子 (J_1 - J_2 格子、Shastry-Sutherland 格子など) の磁性を系統的に理解することができると考えている。さらに、母体として層状ペロブスカイトとは異なるものを選ぶことにより、三角格子、カゴメ格子などの磁性格子を設計することも可能であると考えている。

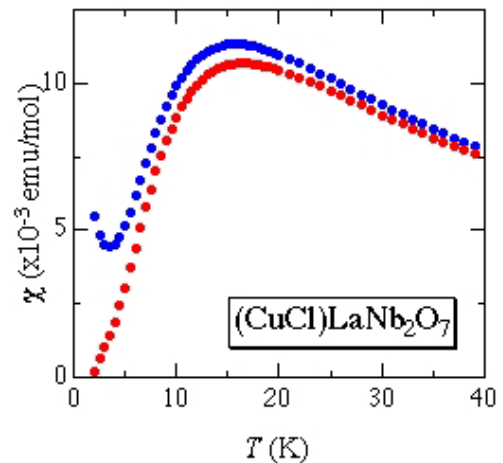


図2 $(\text{CuCl})\text{LaNb}_2\text{O}_7$ の磁化率の温度変化

研究室だより

高山研究室

1. はじめに

物性研に着任してからはほぼ 10 年が経過しました。その間、物性研スーパーコンピュータ共同利用の舵取りの仕事や何とかこなしながら、「計算物性物理」を研究室の看板として掲げ、研究を進めてきました。「計算物理」とは、物理現象を記述する(と期待される)理論模型を数値的に解き、計算精度の範囲で、**a)** 理論を検証する、**b)** 現象に潜むメカニズムを明らかにする、あるいは、**c)** 現象を予測する、研究方法と言えるでしょう。**a)** の典型は素粒子物理学における核子質量数の算出による量子色力学の検証でしょう。物性物理学では電子と原子核の世界を支配する量子力学の法則そのものを検証しようとする発想はほとんどありませんが、それから導かれる、あるレベルでの平均場近似を用いる種々の第一原理電子状態計算法や対象を限定した(例えば磁性体に対するハイゼンベルグ模型などの)理論模型の適用限界の検証があります。しかしその場合でも発想のウェイトは、ある理論模型からの帰結を数値的に導出する **b), c)** にあると考えられます。理論模型のハミルトニアンを睨んだだけでは予想も出来ない‘定性的な’結果を見出すことに重きをおく計算物理を **b)**、ハミルトニアンのパラメータ値の違いから個々の物質のもつ物性の‘定量的な’違いをできるだけ正確に予測する計算物理を **c)** としました。もちろん、両者の間に明確な境界があるというつもりはありませんが、私の研究室では **b)** の側面を強調した「計算物性物理」を主にスピングラスと(ランダム)量子スピン系、そしてつい最近始めたものですが、磁性ナノ粒子系(ナノ磁性)に関して展開してきました。これらの系に共通しているのは不規則性(あるいは有限サイズ)効果です。この効果を微視的な理論模型に取り込むこと自体にはさしたる問題はありますが、それを解析的に解くことはきわめて難しい。当研究室ではそれぞれの系を記述する素性の明確な理論模型から出発して、計算手法の開発を手掛けつつ、各時点で可能な最大規模の計算を行うことにより、それぞれの系が示す普遍的(個々の物質に依らない)かつ新奇な物性現象の解明を目指してきました。一言に括れば「理論模型に基づく計算機実験」であり、それによって新たな‘定性的な’結果も発見できたと思っています。以下に、それらを含めた研究成果、現状を紹介することで「研究室だより」といたします。

2. スピングラス

a) スピングラスと計算物理

スピングラス(以下 **SG** と略記)は強磁性相互作用と反強磁性相互作用とが混在する磁性体であり、**SG** 特性の基本的要因はフラストレーション(相互作用の競合)とランダムネスにあるとした 1975 年の **Edwards-Anderson (EA)** の理論が提起されて以来、**SG** 研究が強力に進められてきた。その平均場模型に基づいて、スピングラスは多数の基底状態を有し、それに対応して有限温度では複雑な多谷構造の自由エネルギー・ランドスケープを有することなど、従来の相転移理論を大きく越えた、全く新しい相転移描像が導かれた。その新しい概念やその導出に用いられたレプリカ法などの統計力学的手法が種々の最適化問題や統計力学的情報理論など様々な分野に適用・展開され、統計物理学の対象を飛躍的に増大させた。

一方、現実のスピングラスに対して平均場描像がそのまま当てはまるかどうかは問題であり、実際、短距離相互作用型スピングラスに対して液滴理論とよばれる理論が **Fisher-Huse** らによって提起された。系の基底状態は一つしかないが、スピン集団(液滴)の反転で与えられる励起状態がフラストレーションとランダムネスの共存を反映した特異な性質をもつ、との前提で構築された現象論的スケール理論である。二つの理論は、基底状態の数を比べると全く相容れないものであり、実際、両者の間の論争は決着の付かないまま現在に到っている。我々の研究室では、この最も基本的な短距離相互作用型スピングラスの問題に取り組んできた。

この **SG** 問題を計算物理的手法(数値シミュレーション)で調べようとする、低温 **SG** 相におけるスロー・ダイナミックスの問題に直面する。複雑な多谷構造を有する自由エネルギー・ランドスケープを系が自由エネルギー障壁を熱活性化で越えながら平衡状態に到る緩和過程(‘エイジング’と呼ばれる)は温度低下とともに指数関数的に遅くなる。実際、実

験では分、時、日のオーダーの緩和過程が観測されている。**SG** 転移温度程度と見積もられるスピンの微視的ダイナミクスの時間スケールは 10^{-12} 秒程度であり、これが微視的な **EA** 模型に基づくモンテカルロ (**MC**) 法シミュレーションの時間単位(スピンあたり **1 MC** ステップ)にはほぼ相当すると考えれば、 10^6 **MC** ステップまで頑張ったシミュレーションでも実験の観測時間スケールとほぼ **10** 桁の違いがある。この問題に対する戦略は少なくとも二つある。その一つは、計算手法を工夫することによって緩和過程を人為的に加速し、シミュレーションの時間範囲内で平衡状態を再現するもの、もう一つは通常の **MC** 法シミュレーションを忠実に実行し、その結果と実験結果を繋げるスケーリング則を探索するというものである。

次節 **b** では、第一の戦略によって、液滴理論から平衡 **SG** 相がもつとされる新奇な特性、‘温度カオス’、の検証を行った研究を説明する。最近、第二の戦略によって、高々 10^6 **MC** ステップのシミュレーションから、少なくとも **3** 次元イジングスピングラスに関してその平衡 **SG** 相は磁場中で安定に存在し得ないとの結論に到った。弱い磁場中の非平衡スロー・ダイナミクスと強磁場中常磁性状態における速い平衡緩和を繋げるスケーリング則が見出されたことがその根拠である。これを説明するために、少々長くなるが、まずゼロ磁場中の等温エイジング過程、温度シフトエイジング過程に関する我々の研究について **c** 節で説明し、**d** 節で磁場シフト過程の解析から **SG** 平衡状態に関する‘定性的な’結果の発見に到った研究を紹介する。

b) 平衡 **SG** 相の ‘温度カオス’ 特性

液滴理論によると、**SG** 相の **2** 温度 T_1, T_2 における平衡 **SG** 状態は、(温度) 重なり長とよばれる特性長、 $L_{\Delta T} (\propto \Delta T^{-1/\zeta})$ 、以上の空間スケールでは互いに全く無相関であると結論される。ただし、 $\Delta T = T_1 - T_2$ で、 $\zeta (> 0)$ はカオス指数とよばれる。これは、わずかな温度変化 ΔT の摂動に対して、 $L_{\Delta T}$ 以上のスケールで見れば平衡 **SG** 相のspin配置は全く変わってしまうことを意味しており、‘温度カオス’ 特性とよばれている。温度カオス、より具体的には重なり長 $L_{\Delta T}$ の存在を検証するために、異なる温度のspin配置を直接比べる代わりに、系の **1** 方向について周期的境界条件(**PBC**)と反周期的境界条件(**APBC**)を課して計算される自由エネルギーの差、 $\delta F_L(T)$ 、を調べる。ドメイン壁自由エネルギーともよばれるこの量の相関関数 $C_{\text{temp}}(L, T, T + \Delta T) \equiv \langle \delta F_L(T) \delta F_L(T + \Delta T) \rangle$ の L -依存性が $L_{\Delta T}$ でスケールされるという液滴理論の予測を検証しようというわけである。

一般に自由エネルギーの数値的評価は容易でないが、 $\delta F_L(T)$ の算出には図 **1** で示した方法が効率的である。すなわち、

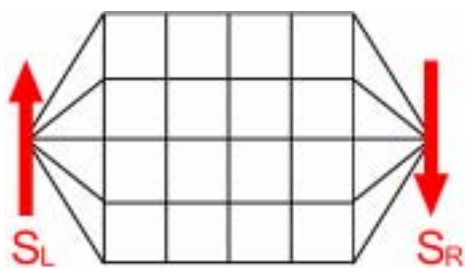


図 **1** : ドメイン壁自由エネルギー $\delta F_L(T)$ を算出するためのspin系模型[1]。

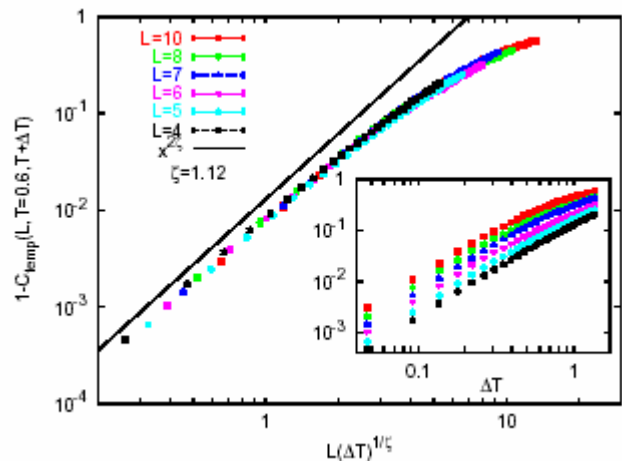


図 **2** : ドメイン壁自由エネルギーの相関関数 $C_{\text{temp}}(L, T, T + \Delta T)$ [2]。

PBC と **APBC** を課す代わりに、面の外側にspin S_L, S_R を付加し、それらも変数としてシミュレーションを実行する。 S_L と S_R が平行(反平行)の配位は **PBC**(**APBC**)による寄与と見なし、両者の出現確率の比の対数から $\delta F_L(T)$ を求める。その際のspin配置は $(L^d + 2)$ 個のspinからなる系の平衡状態からサンプリングしなければならないが、そのために福島-根本による「レプリカ交換モンテカルロ法」を採用する。全ての相互作用 $\{J_{ij}\}$ が同じサンプルを M 個用意し(M 実レプリカとよばれる)、少しずつ温度が異なる M 個の熱浴に接触させる。各温度で通常のモンテカルロ法シミュレーシ

ョンを行うのに加えて、 M 実レプリカ全系に対する詳細約合条件にしたがって、隣接する熱浴に接している二つのスピン配置の交換を試行するのがこの計算手法のポイントである。系を自動的に徐冷・徐熱していることになり、計算時間内にこの徐冷・徐熱が平均 n 回行われたとすれば、最低温度においては最大ではば nM 個の局所的最低自由エネルギー状態(その個数が nM より多いとした場合)を探索した勘定となる。

以上の計算手法によって、4 次元 $\pm J$ イジング EA 模型のカオス指数 ζ を決定した結果を図 2 に示した。異なるサイズ L の系において算出したデータ(挿入図)は、変数 $L/L_{\Delta T} \sim L(\Delta T)^{d/\zeta}$ でプロットすると、 $\zeta \approx 1.12$ としたとき、一つの普遍曲線によく重なる。現実的な 3 次元 EA 模型においても同様な温度カオスが存在すると考えているが、3 次元系に対する精度の高い数値的な検証にはより大規模なシミュレーションが必要となる。

c) 等温エイジング、温度シフト、温度サイクルエイジング過程

高温から SG 転移温度 T_c 以下の温度 T へ系を急冷した後の平衡化過程、すなわち、SG 秩序の成長過程を等温エイジング過程とよぶ。各サンプルにおける SG 秩序を予め予測することはできないが、シミュレーションでは実レプリカを複数用意し、異なる初期スピン配置から出発したレプリカ間のスピン重なり of 相関関数の相関長 $R_T(t)$ として評価できる。図 3 は、相互作用 J_{ij} がガウス分布の 3 次元イジング EA 模型のシミュレーション結果であり、実線のフィットは冪乗則の時間発展、

$$R_T(t) \simeq L_0(t/t_0)^{bT/T_c}, \quad (1)$$

を示す。ただし、 L_0, t_0 は長さや時間の単位で、温度およびエネルギーの単位は J_{ij} の分布幅を用い、その単位で $T_c \approx 0.95$ 、また、 $T \lesssim 0.7$ で $b \approx 0.16$ である。式(1)の冪が温度に比例している結果は、シミュレートされた緩和過程が熱活性化によるものであり、その自由エネルギー障壁が $\ln R_T(t)$ に比例していると解釈される。また、同式は等温エイジング過程の時空スケールの換算式として以下で用いる。

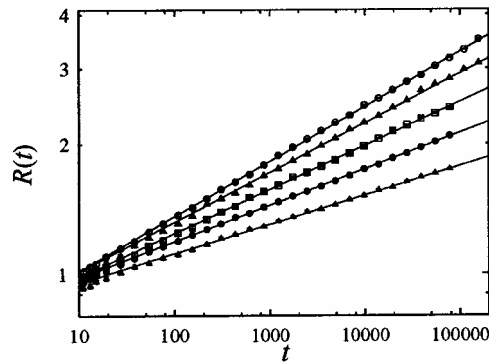


図 3 : 等温エイジング過程における SG 相関長 $R_T(t)$ の成長[3]。
図は下から順に $T = 0.4, 0.5, \dots, 0.8$ のシミュレーション結果。

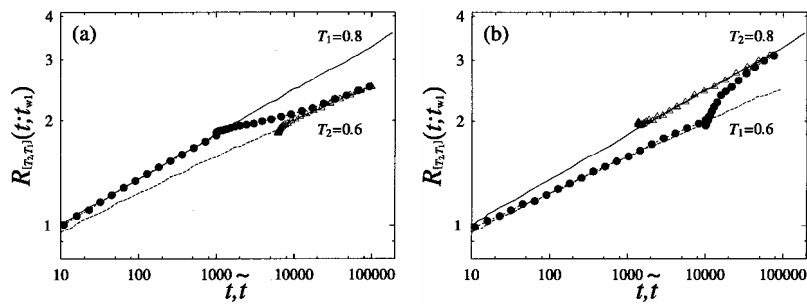


図 4 : 温度シフト・エイジング過程における SG 相関長 $R(t)$ の成長[4]。直線は等温エイジング過程の成長則、式(1)、を示す。シフト時の $R(t)$ に等しい値を与える、温度 T_2 の等温エイジング曲線の時刻を $t_{\text{eff}}^{(2)}$ とすると、それ以降の $R(t)$ は同曲線に従って成長を続ける。

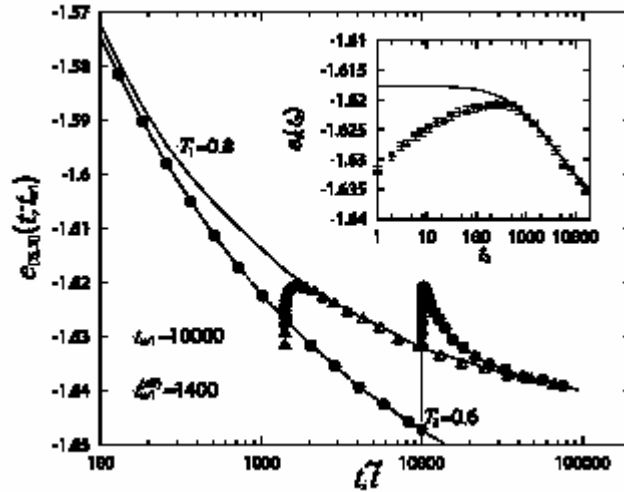


図 5: 温度シフトアップ過程におけるエネルギー $e(t)$ の時間発展[4]

次に温度シフト(エイジング)過程を考える。温度 T_1 の等温エイジング過程が時間 t_{w1} 経たところで温度を T_2 にシフトし、その後の平衡化過程を追う過程である。そのときの SG 相関長 $R(t)$ の時間発展の例を図 4 に示した。 $T_2 < T_1$, $T_2 > T_1$ のいずれの場合も、温度シフト時に $R(t)$ は不連続な変化を示さず、シフト後は温度 T_2 の等温エイジング曲線に従って増大していく、即ち、 $R(t)$ の履歴が消失しないことが同図から直ちに見て取れる。図注で説明した有効待ち時間 $t_{w1}^{(eff)}$ を用いて

$$R_{T_1}(t_{w1}) = R_{T_2}(t_{w1}^{(eff)}), \quad (2)$$

で表されるこの現象をエイジングの(累加的)記憶効果とよぶ。ただし、この結果は時刻 t における SG 相関の最長スケールを追っているため、時刻 t_{w1} までに成長した温度 T_1 に局所的平衡な相関領域(ドメイン)内に、平均サイズ $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$, ($t_2 = t - t_{w1}$) の温度 T_2 に局所的平衡な領域(サブドメイン)が成長しているものと考えられる (subdomains-within-domain 描像)。シミュレーションでは $R_T(t)$ を評価するのがやっとのところで、その内部の $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$ を直接算出できないが、後者もほぼ式(1)にしたがって成長し、シフト後、式(2)の $t_{w1}^{(eff)}$ 時間を経たところで系は T_2 に局所的平衡な領域で覆いつくされ、 T_2 の等温エイジング過程へクロスオーバー(移行)すると考える。実際、最近接 SG 相関を反映する 1 スピンあたりのエネルギー $e(t)$ の温度シフトアップ後の変化を追うと(図 5)、 $e(t)$ は単調減少で温度 T_2 の等温エイジング曲線 $e_{T_2}(t)$ に移行するのではなく、一旦増加し、ピークを描いて $e_{T_2}(t)$ に移行しており、 $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$ の成長過程を反映しているものと考えている。実は、同様な現象が構造ガラスのエイジング現象で既に観測されており、Kovacs 効果の名で知られていた。構造ガラスにおいても、スピングラスと同様な空間相関の階層的な成長を示唆するものと考えたいところなので、そのような視点からの解析を提起したい。なお、時間領域 $0 < t_2 \leq t_{w1}^{(eff)}$ を温度シフト後の‘遷移領域’とよぶ。

遷移領域における ac 磁化率 $\chi(t; \omega)$ の実験結果はより興味深い振舞いを示す。図 6 はハイゼンベルグ・スピングラスの結果であるが、 T_1 -等温エイジングで減少してきた $\chi(t; \omega)$ が温度シフトで不連続的に増大し、その後、

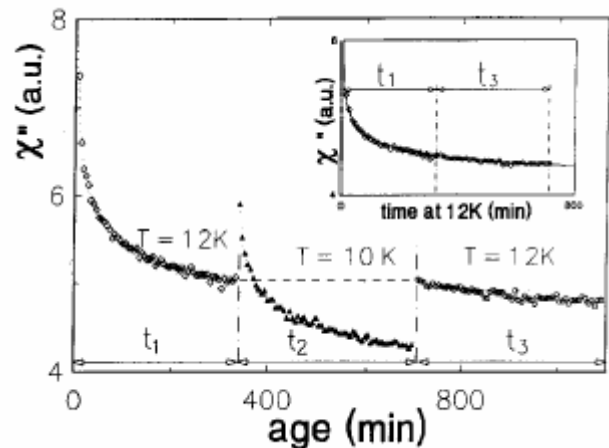


図 6: ハイゼンベルグスピングラス $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ の温度サイクル過程における ac 磁化率(虚部)。挿入図は $T = 10 \text{ K}$ でのエイジング過程を削除したプロット。[F. Le.ochet al, Europhys. Lett. 18 (1992) 647 より]

温度 T_2 -等温エイジング曲線にほぼ重なって減少する。シフト前の履歴をほとんど忘れたかのような振舞いから、‘若返り’現象とよばれている。さらに、その後時刻 $t_2 (\ll t_{wl}^{(eff)})$ で温度を T_1 に戻すと(前のシフト過程と合わせた全体を温度サイクル過程とよぶ)、 $\chi(t, \omega)$ は時刻 $t = t_{wl}$ に引き続いて T_1 -等温エイジング曲線に乗った緩和を示し(図6 挿入図)、実は系は記憶を失っていないことが知れる。温度 T で振動数 ω の外場に対応できるスピン液滴のサイズは $t = 2\pi/\omega$ とした式(1)で与えられる特性長 $L_\omega(T)$ より小さいものと考えられること、 $L_\omega(T_2) < \tilde{R}_{T_2}(t_2) < R_{T_1}(t_{wl})$ での $\chi(t, \omega)$ に対してはより小さなドメイン $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$ の影響が支配的であると考えられること、また、実験ではシフト先の温度を安定化するのに少なくとも10秒程度の巨視的な時間(t_{obs} と記す)を要し、 $L_\omega(T_2) < \tilde{R}_{T_2}(t_{obs})$ と考えられることを合わせると、若返り様現象は上述の遷移領域のエイジング特性と見なすこともできる。また、サイクル過程での記憶現象に関しては、二つの温度での緩和の速さが大きく違うことから、低温 T_2 でのエイジング過程の履歴が高温 T_1 での時間 t_{obs} の間にほとんど消されてしまうためと理解される。

一方、‘若返り’現象は前小節bで説明した平衡SG相の温度カオスを反映したものとする議論が提起されている。すなわち、そこでの $L_{\Delta T}$ の定義から、 $R_{T_1}(t_{wl}^{(eff)}) > L_{\Delta T}$ を満たす温度差 ΔT のシフト過程においては、 $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$ が $L_{\Delta T}$ に達した時間スケール($t_2 = t_{cr}$ とする)で諸物理量は T_2 -等温エイジングに移行すると見える筈で、シャープな若返り現象は $t_{cr} < t_{obs}$ を意味するとの考え方である。新奇な温度カオス特性を実験的に捉える方法は是非として重要な問題提起である。少なくとも、測定される t_{cr} が式(2)の $t_{wl}^{(eff)}$ より有意に小さいことを検証すれば、温度カオスの可能性が大きい。そのためにP. E. Jönssonらが提案した‘ツインエイジング実験’では、二つの温度 T_1 と T_2 との間でシフトアップとシフトダウンの過程を行って $t_{cr}(T_2) - t_{wl}(T_1)$ と $t_{wl}(T_2) - t_{cr}(T_1)$ とをプロットし、両プロットが一致するか(しないか)で累加的記憶効果の成立(破れ)を検証する(SG相関の成長則が予め知れていなくとも可能)。これをEA模型についてシミュレートした結果が図7である。シミュレーション時間内で両プロットに有意の差が見られる ΔT は $T_c/3$ 程度で、きわめて大きい。実験ではその一桁ほど小さい ΔT でずれが確認されているが、ある ΔT 値のシフト過程について、 $\tilde{R}_{T_2}(t_2)$ が $L_{\Delta T}$ を跨いで成長する過程までは検証できていない。

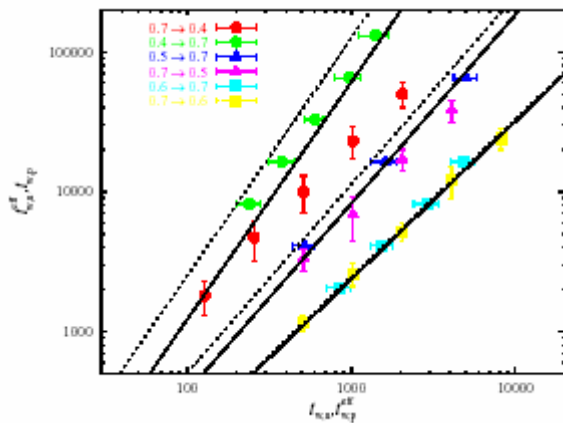


図7: EA 模型に対する‘ツイン温度シフト過程’による温度カオスの探索[5]。

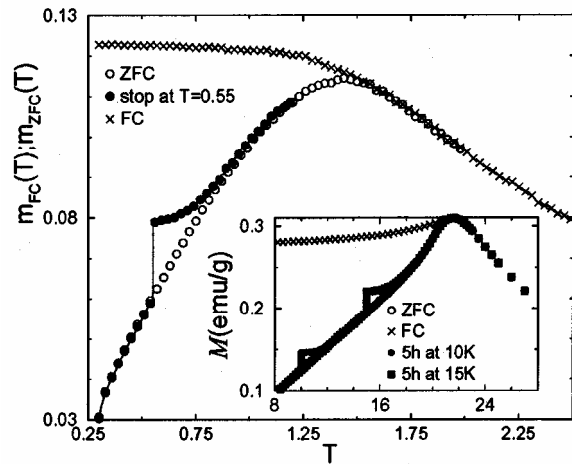


図8: EA イジングSG 模型の一旦停止を含む昇温過程におけるZFCM [6]。挿入図は対応するイジングスピングラス $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ の実験結果。なお、図中のFCは磁場中冷却磁化(FCM)である。

さて、シミュレーション結果を実験の時間スケールまで外挿できるか否かの問題に関して、我々は次のような解析を行った。ゼロ磁場中で系を十分低温まで冷却した後小さな磁場をかけ、温度を上げながら測定した磁化をゼロ磁場冷却磁化(ZFCM)とよぶ。図8の挿入図に、現実のイジングスピングラス $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ のZFCMおよび昇温過程の一旦停止を含む過程で測定された磁化 $M(T)$ を T の関数で示した。同様の磁化過程 $M(T)$ がシミュレーションでも再現される(図8)。種々の昇温過程でSG相関長 $R(t)$ は式(1)に従って累加的に成長するとして評価して、対応する磁化 $M(t)$ をプロットしたところ、 $M(t)$ は $R(t)$ の普遍関数であること(昇温過程の違いによらない)が確かめられた。しかもそれはシミュレーショ

ン結果だけでなく、 $t_0 = 10^{-12}$ 秒および $b = 0.16$ とした式(1) を用いることで実験結果に対しても成り立つことが確認された。10 桁以上異なる時間スケールの現象を式(1) で半定量的に説明できたからと言って、混晶 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ の相互作用はガウス分布しているとまで主張するつもりはないが、現実のイジングスピングラスで観測された緩和過程を支配しているサイズ L の液滴励起に対する自由エネルギー障壁は $\ln L$ に比例していることを強く示唆する結果であると考えている。

ところで、サイズ L の液滴の励起エネルギーが L^θ に比例し(エネルギー変化 $e_L(t)$ から $\theta \simeq 0.2$ を得ている)、自由エネルギー障壁は $\ln L$ に比例しているとする、十分大きな L では、液滴の励起エネルギーの方が自由エネルギー障壁より大きくなってしまふ。この点で、元来の液滴理論は平衡状態に近い漸近領域に対して構築され、自由エネルギー障壁は L^ϕ , ($\phi > \theta$) に比例するとしている。我々の得た結果からは、現実のスピングラスで観測している現象でさえ、平衡からは、まだ遠く離れた非平衡緩和現象であると解釈される。

d) 磁場シフトエイジング過程と磁場中平衡 SG 相の安定性

平均場理論と液滴理論との間で最も明確な争点となっているのが磁場中平衡 SG 相の安定性の問題である。平均場理論によればそれはある有限な臨界磁場(de Almeida-Thouless (AT) 曲線)まで安定であるのに対して、液滴理論では無限小の磁場に対しても不安定であると結論される。後者によれば、サイズ L の液滴の反転を考えると、その SG 自由エネルギーの増が L^θ に比例するのに対して、磁場 h 中であれば $hL^{d/2}$ に比例するゼーマンエネルギーの増または減を伴う(d は系の空間次元)。したがって、両者の大きさが拮抗する特性長 $L_h \propto h^{-\delta}$, $\delta = (d/2 - \theta)^{-1} (> 0)$ を導入すると、 h がどんなに小さくとも、 L_h より大きなサイズの液滴はゼーマンエネルギーに支配され、熱力学的極限で系は常磁性状態になる。(磁場)重なり長とよばれる L_h の存在が検証されれば、論争は液滴理論へ軍配が上がることになる。

磁場シフトエイジング過程では、系をゼロ磁場中で温度 T に急冷して t_w 待った後に磁場 h をかけ、誘起磁化曲線 $M(t_2)$ の t_w 依存性を調べる。その対数微分、 $S(t_2) = \partial(M(t_2)/h) / \partial \ln t_2$ 、がピークを示す時刻を t_{cr} とすると、 h が十分弱い場合、 $t_{cr} \simeq t_w$ となる。スピングラスにおけるエイジング現象研究の端緒となった、Lundgren らの 1983 年の実験である。同じ実験を、重なり長 L_h に対応する時間スケールをシミュレーションで調べることができるほど大きな h について行えば L_h を検証できるのではないかと考え、(h, T, t_w)を変えた磁場シフトの計算機実験を行った。温度 $T = 0.6$ で、異なる h ($= 0.05 \sim 0.75$)について得られた $t_{cr} - t_w$ プロットが図 9 の挿入図である。この結果を空間スケールの関係に読み替え、 L_h に関連付けるため、まず t_w は式(1) で $R_w = R_T(t_w)$ と換算し、 t_{cr} には

$$R_{cr} = \tilde{R}_T^h(t_{cr}) \simeq L_0(t_{cr}/t_0)^{bT/T_c - ah^2}, \quad (3)$$

を対応させた。冪に減速因子 $-ah^2$ を導入したのは平均場描像的な発想である。すなわち、磁場 h 中で全くランダムな配置から緩和する(自由エネルギー・ランドスケープの天井から転げ落ちる)のに比べて、時間 t_w かけて落ち込んだ $h = 0$ の局所的平衡から出発して h の平衡に向かう緩和の方が遅くなると考えた。実際、 a の値を適切に選ぶと一つの温度の $R_{cr}/L_h - R_w/L_h$ プロットは一つの曲線に乗り、さらに、両軸に共通な規格定数 L_h を決める式(3) の比例定数を調節すると、異なる温度のデータも全て一つのスケーリング曲線に乗ることが確かめられた(図 9)。シミュレーションで得られた小さな h (≤ 0.1)のデータは $R_{cr} \simeq R_w$ を満たし、大きな h ($= 0.75$) のデータは $R_{cr} \simeq L_h$ の範囲にあるのだが、得られたスケーリング曲線は、どのような小さな h であっても、また、 $h = 0$ でどんなに長時間平衡化を行っても、磁場シフト後、空間スケール L_h に対応する時間スケールを経れば系はゼーマンエネルギーに支配された常磁性状態にいたることを意味

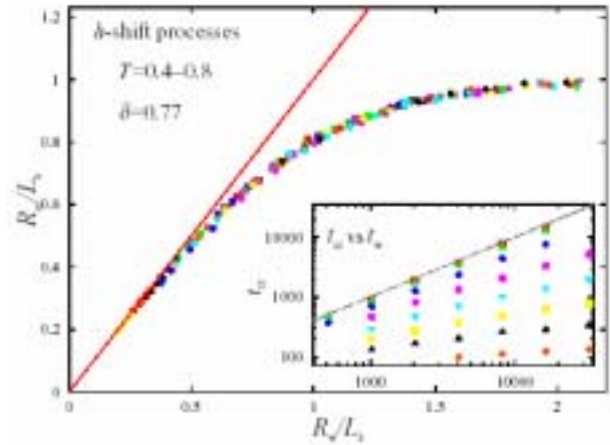


図 9: EA イジング SG 模型に対する磁場シフト過程[7]。

する。こうして、非平衡エイジング過程の計算機実験から平衡 SG 相に関する重大な結論が見出された。

以上の EA 模型に関する結果を現実のイジングスピングラス $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ の SG 相に対する磁場効果と比較してみる。図 10 は有賀-伊藤の FCM と ZFCM の実験結果で、このデータから著者らは、両者がずれ始める温度 $T_g(h)$ が h の関数として平均場理論の AT 曲線を再現すると結論した。同じデータ、特に ZFCM が FCM 合流する結果を、温度 $T_g(h)$ の磁場シフト過程における SG 状態から常磁性状態へのクロスオーバー(図 9 の $R_w \simeq L_h$) と見なし、実験の観測時間 $t_{\text{obs}} (\simeq 100$ 秒と聞いている)がその t_{cr} に対応していると考え、 $h^{\delta} = c(t_{\text{obs}}/t_0)^{\delta} T_g(h)/T_c$ の関係が導かれる。定数 c の値を適切に選んで $T_g(h) = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ に対する h を計算したところ(図 11 の ●)、実験データ(同○)と低温側の AT 曲線からのずれを含めてほぼ同一曲線に乗ることがわかった。シミュレーション結果に基づく、磁場による SG-常磁性クロスオーバーのシナリオが半定量的に実験を説明していると言えよう。

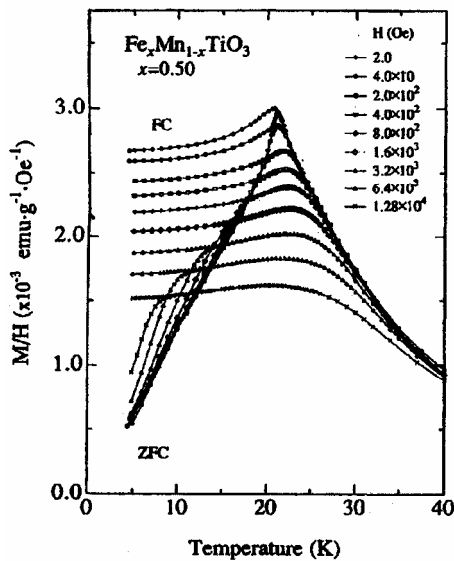


図 10 : イジングスピングラス $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ の FCM と ZFCM 曲線 [H. Aruga and A. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 3122 による]。

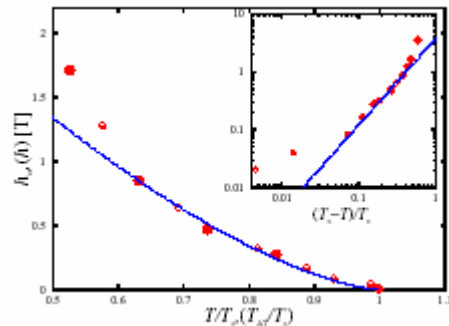


図 11 : 図 10 の FCM と ZFCM がずれ始める温度 $T_g(h)$ の逆プロット(○)、および、シミュレーション結果に基づいたクロスオーバーシナリオの特性磁場プロット(●)、ただし $T_c = T_g(h = 0)$ [7]。

さて、図 10 にも見えているように、十分小さい h (0.2 Oe) に対しては、 $T_g(h)$ と FCM がシャープなキックを示す温度 T_k が一致しており、SG 研究の当初から、この振舞いが平衡 SG 相転移の特徴の一つと考えられてきた。我々の SG-常磁性クロスオーバーのシナリオはこれと相容れないものである、比較的小さな h に対する振舞いを実験 ($\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{TiO}_3$ に対する) とシミュレーションでさらに詳しく調べた。図 12 の実験結果では、 $T_g(h)$ が降温・昇温速度に依存し、かつ、FCM のキック温度 T_k とは一致していない。したがって、まず、 $T_g(h)$ は平衡相転移点とは見なせない。関連して興味深いのは、同図の程度に細かく観測すると実は T_k を明確に定義できなくなるが、FCM はピークを示し、低温側で減少していること、および十分低温まで磁場中冷却した後と同じ速度で昇温してきた過程で観測される磁化(図中の FHM) が FCM より小さいことである。これらは、ここで着目している FCM 過程が平衡相転移と言うより、通常の構造ガラスにおけるガラス転移、すなわち、動的ブロック現象と同類の非平衡転移であることを反映していると考えているが、ここではその考察を展開する余裕はないので、定性的に同じ現象が EA 模型のシミュレーションでも再現される(図 13)ことを指摘するに止めておく。

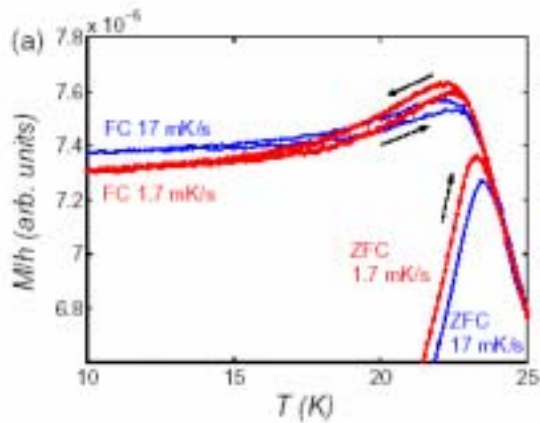


図 12: $\text{Fe}_{0.55}\text{Mn}_{0.45}\text{TiO}_3$ の FCM, FHM と ZFCM 曲線[8]。

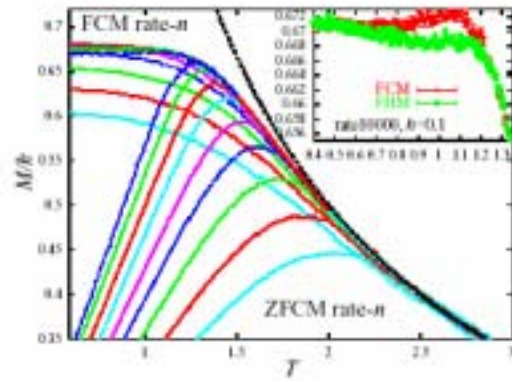


図 13: EA 模型の FCM と ZFCM 曲線のシミュレーション結果 ($h=0.1$) [8]。温度刻みを 0.01 とし、各温度で n MCs 留まりながら降温・昇温を行ったもので、 $n=1, 3, 10, 33, \dots, 3333, 10000$ の結果を示した。挿入図は最もゆっくりとした過程での FCM と FHM。

3. 量子スピンス

a) 連続時間ループアルゴリズム量子モンテカルロ(CTLA-QMC)法

最近の磁性物理学では、低次元磁性体における、スピンの量子力学的特性を直接反映した(基底状態)量子相転移やそれと関連した低温磁性現象が精力的に研究されている。当研究室でも計算物理的手法を用いてこの問題に取り組んできた。協力現象の解明のためには可能な限り多数のスピンの系を調べることが肝要であるとの視点から、空間 d 次元の量子系を鈴木-Trotter 変換によって $(d+1)$ 次元の古典系にマップして解析する量子モンテカルロ(QMC)法に狙いを付けた。スピン位相空間を隈無く(エルゴード性)かつ能率よく(臨界緩和の克服)サンプリングするために考案されたのが、古典スピン系に対する Swendsen-Wang のクラスタルゴリズムの量子版、ループアルゴリズムであり、さらに、連続(虚)時間アルゴリズムは虚時間(= $1/\text{温度}$)無限大への外挿における誤差を著しく小さくすると同時に、計算に必要なメモリの 1 桁以上の節約をもたらす。主に藤堂助手によって、この CTLA-QMC 法に基づく、スピンの大きさ S は任意のハイゼンベルグ反強磁性(HAF)模型をシミュレートする汎用プログラムパッケージ “Looper” が構築された。各サイトのスピン演算子を、大きさ $1/2$ のスピン演算子 $2S$ 個の和で置換して $S=1/2$ 系に対する QMC 過程を適用するのだが、虚時間方向の周期境界条件を巧妙に設定することにより、本来の系のヒルベルト空間から逸脱しないシミュレーションを効率よく行えるようにプログラムされている。また、“Looper” にはより大きな系のシミュレーションを行うための並列演算プログラムも含まれている。“Looper” をもってして初めて算出できた $S=3$ ハルデン鎖(1次元等方的 HAF 模型)の時空相関長を図 14 に示す(この章でのエネルギー、温度の単位は系の主要な交換相互作用の大きさ)。ちなみに、この計算でシミュレートした最大規模の系は 5792 (34752) 個の $S=3$ ($S=1/2$)スピンからなる。

図 14 の一例が示すように、CTLA-QMC 法は量子スピン系に対するきわめて有力な計算手法である。現在のところ、QMC 法の負符号問題(量子スピン系では、相互作用にフラストレーションがある場合は未解決のまま残されており、また、強磁場下のシミュレーションではさらなる工夫が必要であるが、CTLA-QMC 法で取り組むことのできる問題は山積している。我々は、量子性とランダムネスの絡む問題や擬低次元量子スピン系における多次元性効果などを調べてきている。

b) 量子性とランダムネス効果

磁性体の磁性原子を希釈していき、磁性原子濃度 p がパーコレーション閾値 p_c より小さくなると磁気的長距離秩序は消失する。スピンの量子性が顕著な、例えば 2 次元 HAF 模型では、 p_c を決める幾何学的制約に加えてスピンの量子ゆらぎ効果があるから、量子スピン HAF 模型の磁気秩序は p が p_c に到る前のある値 \tilde{p}_c で消失するものと予想され、実際、それを指示する実験や数値解析の結果が報告されていた。そこで CTLA-QMC 法によって詳しい解析を行った結果が図 15

である。基底状態の自発スタaggerド磁化 M_S が消失する濃度 \tilde{p}_c は S によらず p_c と一致することが結論される。量子ゆらぎ効果は、 $\sqrt{S(S+1)}$ で規格化された M_S の大きさが S が小さいほど抑制されていること、および、 $M_S \sim (p-p_c)^\beta$ としたときの臨界指数の値が S に依存すること (図 15 の挿入図) に反映されている。もちろん、ここでの結論 $\tilde{p}_c = p_c$ は数値精度の範囲内のものであるが、 \tilde{p}_c が p_c に一致するか否かの問題自体は、量子スピン系における磁化秩序消失の臨界現象を規定する定性的な問題であろう。臨界値 p_c は S に依らないが臨界指数 β が S に依存するという我々の数値結果は通常の有温度臨界現象 (T_c は物質によるが臨界指数は物質に依らない) とは逆であり、興味深い。なお、最近、2次元等方的 HAF 模型により近い物質系 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}(\text{Zn,Mg})_x\text{O}_4$ について $\tilde{p}_c = p_c$ を結論する実験結果が報告されている。計算機実験で見出された ‘定性的な’ 結果が現実の実験で検証されたと言える例であろう。

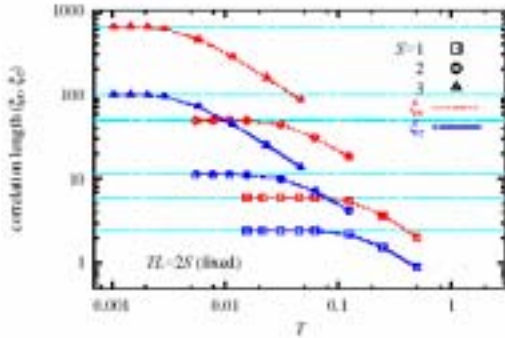


図 14: ハルデン鎖の空間 (ξ_s)・時間 (ξ_t) 相関長の温度依存性[9]。 $S = 1, 2, 3$ のハルデンギャップはそれぞれ 0.41048(6), 0.08917(4), 0.01002(3) と評価される。

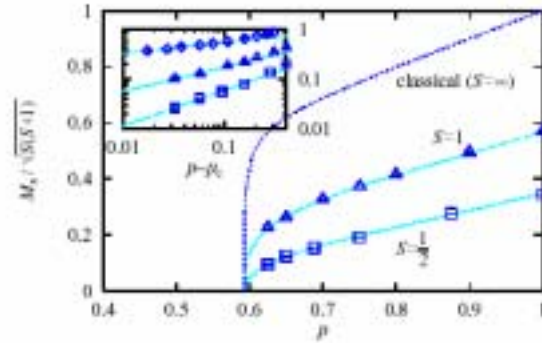


図 15: 希釈 2 次元 HAF 模型の自発スタaggerド磁化 M_S のスピン濃度依存性[10]。挿入図は p_c へ向かう臨界的振舞い。

量子性とランダムネスが絡むもう一つの問題は非磁性不純物誘起 AF 長距離秩序である。具体的には、相互作用の大きさが 1 と $\alpha (<1)$ の AF ボンド交替鎖を、鎖間 AF 相互作用 J' で繋げた 2 次元 HAF 模型を考える。その基底状態相図を図 16 に示した。領域 $J' \leq 1$ のダイマー相とは、各鎖においてすべての強い方のボンドの両端にある一対のスピンがスピン・シングレット (SS) を形成している状態で、もちろん $M_S = 0$ で、最低励起状態の間には 1 個の SS の励起エネルギーに対応したギャップが存在する。一方、領域 $J' > 1$, $\alpha \ll 1$ では鎖間方向の 2 本足スピン梯子が相互作用 α で繋がれている系となる。特に、 $\alpha = 0$ では、孤立した SS からなる系から ($J' = 0$) 独立した鎖系 ($J' = \infty$) へギャップレス臨界点を経ずに移行することを図 16 は示しているわけで、 $S = 1$ 梯子系におけるこの連続転移に関して、我々は ‘plaquette-singlet solid state’ の描像を提起した。

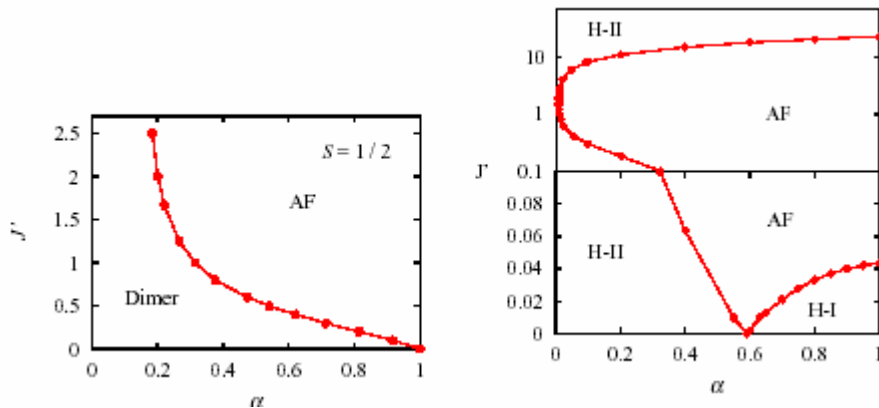


図 16: 交替ボンド鎖からなる 2 次元 HAF 模型の基底状態相図[11]。左図が $S=1/2$ 系、右図が $S=1$ 系。通常、 $J' \ll 1$ の H-I 相はハルデン相、H-II 相はダイマー相とよばれる。なお、鎖間相互作用にもボンド交替を加えた空間に広げると、H-I 相と H-II 相をギャップレス状態を経ずに繋げることができる。

さて、**AF** 相との臨界曲線に近いダイマー相の(α , J')をもつ系をサイト希釈する。希釈されたスピンの **SS** を形成していたスピンは相棒を失って、孤立(自由)スピンのように振舞う。これらの孤立スピン間に‘**SS** の海’を伝わって相互作用が働く。その大きさは孤立スピン間距離とともに指数関数的に減衰するが、互いに競合することなく、元の格子でのスタaggerド秩序を保つように働くので、希釈濃度がどんなに小さくとも、基底状態では孤立スピンによる **AF** 長距離秩序が出現する。

CTLA-QMC シミュレーションで得られた、この非磁性不純物誘起 **AF** 長距離秩序の具体的なスピンの相関パターンの一例を本号の表紙に載せた。一方、ボンド希釈を考えると、希釈されたボンドが強いボンドの場合、両端の二つのスピンは強いボンドによる **SS** の束縛から解き離されるものの、鎖間相互作用を経て最短のパスで両スピンに働く相互作用($\tilde{J}_{AF} \propto J'^2$)は **AF** 的であり、希釈された他のボンドが十分遠ければ、 \tilde{J}_{AF} によって両スピンは **SS** を形成し、ネール秩序形成に寄与できなくなる。したがって、ボンド希釈による **AF** 長距離秩序出現のためには、ある有限の臨界濃度を越えなくてはならない。図 17 は、この希釈タイプの違いによる状況を示すシミュレーション結果である。

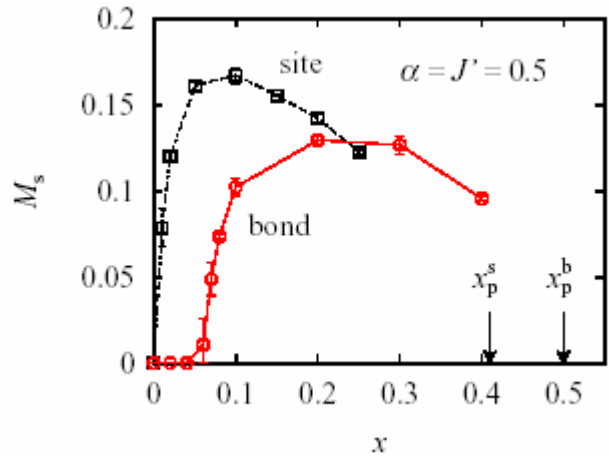


図 17：非磁性不純物誘起 **AF** 長距離秩序 ($S=1/2$)：自発スタaggerド磁化 M_S の希釈サイトおよび希釈ボンド濃度依存性[12]

c) 擬低次元 HAF 模型のネール温度

量子性の強い **1, 2** 次元 **AF** 磁性体を鎖間、層間相互作用 J' で **3** 次元系にすれば、有限のネール温度 T_N でネール秩序が出現する。現実の低次元磁性体のほとんどは J' を有するから、その値を T_N から見積もるためにも、擬低次元 **HAF** 模型(相互作用はスピン空間では等方的)の $T_N(J')$ を定量的に押さえておくことが重要であると考え、**CTLA-QMC** 法による精度の高い計算(系のアスペクト比などを考慮しながら可能な限り大きな系をシミュレートするなど)を進めてきた。その結果、以下のような‘定性的な’答えが見出された。

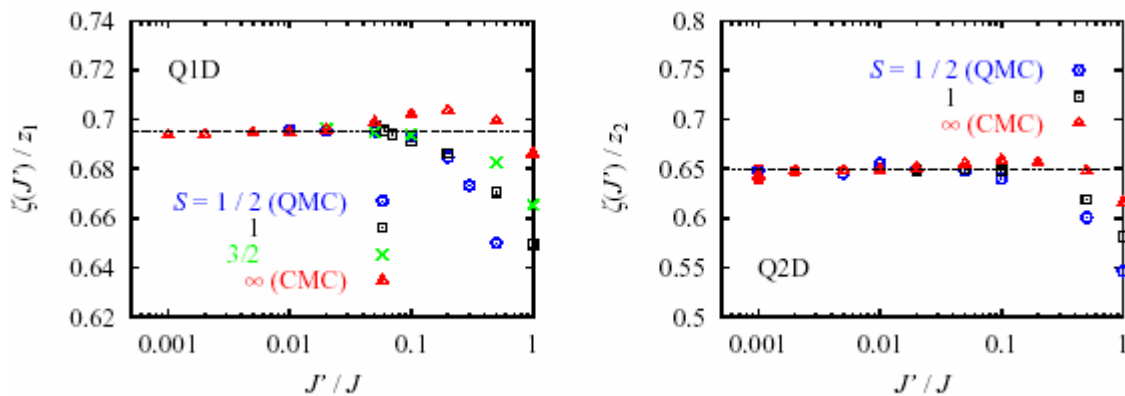


図 18：擬 **1** 次元 (左図)・擬 **2** 次元 (右図) **HAF** 模型のネール温度 $T_N(J')$ を決める規格化定数 ζ/z_a の J' 依存性[13]。

通常、 J' が十分小さい場合の $T_N(J')$ は RPA 近似で導出される条件式、 $z_d = [J' \chi_s(T_N(J'))]^{-1}$ で見積られる。ただし、 z_d は鎖間、層間の最隣接サイト数、 $\chi_s(T)$ は単独鎖、層の厳密なスタガード磁化率である。数値解析では、 $T_N(J')$ も $\chi_s(T)$ も計算精度内で厳密に評価できる。その結果を用いて、RPA 条件式の左辺を $\zeta(J')$ とし、これを z_d で割った量を J' に対してプロットしたのが図 18 である。一見して明らかなように、この量は擬 1, 2 次元系とも $J' \leq 0.05$ で一定値 k_d に収束し ($k_1 = 0.695, k_2 = 0.65$: RPA 近似では $k_d = 1$)、しかも、その値はスピンの大きさ S に依らない。ただし、孤立鎖では有限のハルデンギャップが存在する整数スピンの擬 1 次元系で $T_N(J')$ が有限となるためには $J' > J'_c$ でなければならない(我々の修正 RPA 条件式をそのまま用いると、臨界値 J'_c は $S = 1$ 系で 0.0195 と見積られる)。 $J' \rightarrow J'_c$ での $T_N(J')$ の振舞いを解析するためには対数補正を伴う臨界特性を克服しなければならず、まだ十分な精度での $T_N(J')$ は押さえられていない。この点を留保しておくとして、規格化定数 k_d が S に依らないというのが‘定性的な’とした結果である。我々が修正 RPA とよんだこの結果は、 k_d を与える相互作用 J' の高次補正を正しく取り込むことにより解析的に導けるはずのものと考えているが、まだできていない。解析的理論に先んじて得られたという意味で、この修正 RPA は計算物理による発見の一つと言えよう。なお、この結果を導く際に重要であった定量的な点は、RPA 型条件式において、 $T_N(J')$ はもちろんのこと、 $\chi_s(T)$ についても数値的に求めた正しい値を用いることにあったことを指摘しておきたい。

4. ナノ磁性

最近、ナノ磁性粒子系の研究が世界的に隆盛を極めている。超高集積記憶素子を始めとしたテクノロジーの視点から多くの問題が提起されているが、例えば、ナノ強磁性粒子をナノスケール間隔で並べた素子を考えると、それは双極子間相互作用のみが存在する古典スピン(双極子)系である。バルク結晶上の双極子系の基底状態計算は既に半世紀以上前に報告されているが、相転移の振舞いとなるときちんとした(数値)計算はまだほとんどない。スピン間距離を r とすると双極子間相互作用が r^{-3} に比例する長距離型であることがその大きな理由と考えられ、また同じ理由から、有限(ナノ)サイズ双極子系の協力現象は境界条件に強く依存するものと考えられる。ナノテクノロジーとしての課題を頭の一角に置きながら、まず、双極子系の協力現象について統計物理学の視点から取り組んでいる。 r^{-3} -型相互作用を効率よく取り込んだ Landau-Lifshitz-Gilbert 方程式に基づく分子動力学(MD)法や MC 法シミュレーションのプログラムを構築しつつ、バルク結晶も含めた種々の双極子系における相転移(様)現象の具体的な解析を進めている。

図 19 がその結果の一例で、有限サイズ($L = 16$)単純立方格子上の双極子系の低温におけるスピン配置を二つの面で切って表したものである。バルク(無限大格子)の基底状態は 1 方向に強磁性的、残る 2 方向に反強磁性的なスピン秩序をもつと考えられているが、有限サイズの系においては立方体の稜に位置するスピンは稜に沿って強磁性的に整列する。特に、高温から徐冷してくると、まず各稜のスピンがそれぞれ互いに独立に強磁性配列に凍結すること、さらに温度を下げていくと、それぞれの稜の強磁性配列を種とした上述のバルク反強磁性パターンが成長すること、したがって、低温で到達した状態は向きの異なるバルク反強磁性パターンを伴う複数のドメインで構成されることなど、有限サイズ双極子系に生じる、新奇な(相転移様)凍結現象が見られている。

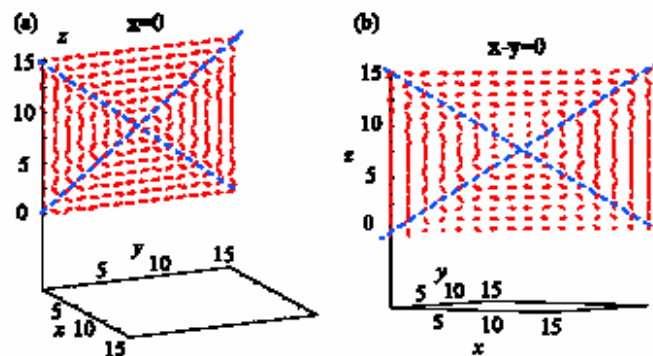


図 19: 有限サイズ単純立方晶上の双極子系の低温スピン配置[14]。破線はドメイン壁を示す。

5. 荷電高分子(DNA)のゲル電気泳動

荷電 DNA をゲル中で電場をかけて引き、その泳動速度の違いを利用して DNA を長さ別に選別する方法が DNA ゲル電気泳動である。この方法では、通常、塩を多く含む溶媒が用いられるので、高分子のもつ電荷間のクーロン力は無視される。実際、高分子はその配位エントロピー効果で小球状になっており、ゲルの間隙がこの小球の径より十分大きければ、高分子は小球状でゲルにぶつかりながら電場方向に進む(‘sieving’ 領域)。逆に、間隙の方が十分小さいと、高分子は長

く伸長してゲル中を蛇行しながら進む(‘reptation’領域)。後者の領域では泳動速度は高分子の長さに依らなくなるので単純な電気泳動法では長さによる選別はできない。reptation 領域に近付いた長さの DNA は dc 電場のもとで伸延・短縮をほぼ周期的に繰り返しながらゲル中を進む。小球状に近い高分子がゲルのある部分に引っかかり、両端が電場方向に進むことで非対称な V 字状配位が形成され、ついには、V 字の短い枝の方が長い枝に引かれて逆戻りするようになる。短い枝がゲルの引っかかり部分を抜けたところで高分子は最も伸長し、その後、エントロピー効果で小球状を回復する。これが想定されている(準)周期的運動のシナリオであり、エントロピー起源の線形弾性を仮定した理論模型などで確かめられている。

我々は、エントロピー張力を仮定しない、高分子に対するより‘微視的な’理論模型に基づいた MD 法シミュレーションによる解析を試みた。まず、高分子を構成するモノマーに働く‘微視的な’カー原子レベルでモノマー間の距離をほぼ一定に保つ隣接モノマー間の張力、モノマー間(およびモノマーとゲル分子間)の衝突力(排除体積効果)、電場の力、溶媒からのランダムカーに基づくランジュバン運動方程式をシミュレートした。得られた結果(図 20)を統計力学の処方箋に従ってあるスケール(10 モノマー単位)で粗視化して見ることにより、準周期運動における高分子の配位エントロピーの役割りを調べた。シミュレーション法や結果の詳細の説明に立ち入らないが、例えば、高分子がゲルに引っかかって電場方向に伸びた V 字状配位にあるときの粗視化された高分子の鎖内有効張力は、実際、その大きさが温度に比例する弾性定数をもつ線形(ゴム)弾性力であることなどの配位エントロピー効果を検証した。

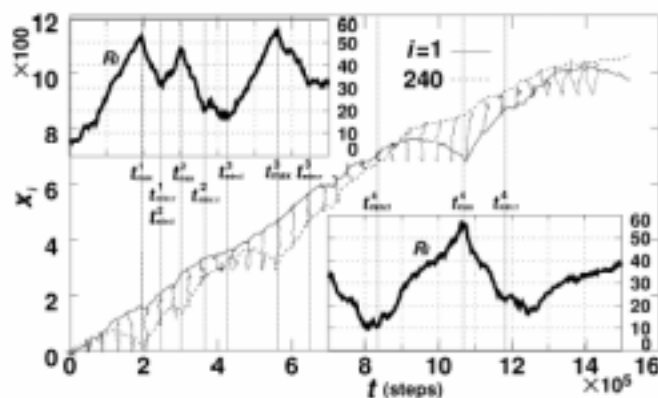


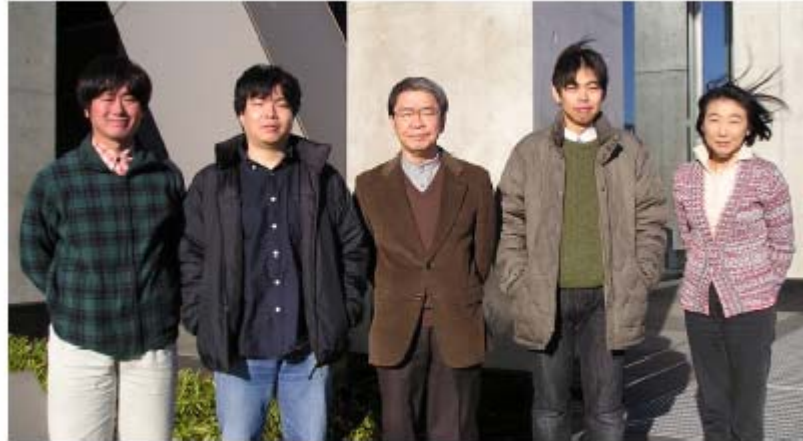
図 20: ゲル電気泳動の MD シミュレーションで得られた荷電高分子の位置と形状、および慣性半径(挿入図)の時間発展[15]。

高分子などのソフトマターの物性の解析となると、対象にする現象を記述する‘微視的な’理論模型自体が問題になる。あるレベルの粗視化された模型が現象をほぼ捉えることに成功した場合でも、その結果を、もう一段原子スケールに近付いた‘微視的な’理論模型で検証するプロセスは重要であろう。本研究はその線に沿った計算機実験の一つである。

6. おわりに

私の研究室で進めてきました「計算機実験」のいくつかを紹介してきました。擬低次元ハイゼンベルグ反強磁性(HAF)模型(これは均一な無限大系です)のネール温度の定量的評価から修正 RPA を導いたこと、均一系であっても有限サイズ効果が本質的な役割を演ずるナノ磁性の研究を開始したこと、そして不均一系ですが、スピンの量子力学特性と絡んだ問題として、希釈 2 次元 HAF 模型のパーコレーション濃度におけるネール秩序の消滅転移に関する量子効果を明らかにし、また、ボンド交替 2 次元 HAF 模型における非磁性不純物誘起反強磁性秩序の発現メカニズムを検証したこと、さらに、フラストレーションとランダムネスが絡むスピングラスに関して、平衡スピングラス相がもつ温度カオス特性を検証し、また、スピングラスのロー・ダイナミクス(エイジング現象)に対する文字通りの計算機実験から、それを統一的に解釈するシナリオを構築し、磁場シフトエイジング現象のスケール解析から平衡スピングラス相が磁場中では不安定であるとの結論に到ったこと、そしてもう一つ、ソフトマター(高分子)の計算機実験も試みたことです。

以上の研究成果は、研究室に在籍した(している)多くの若い研究者、大学院生との共同研究、および彼らの研究によるものです。テーマごとに名前を列記いたしますと、スピングラス: 助手の福島孝治さん、ポスドク研究員の吉野元さん、佐々木志剛さん、学振外国人研究員の Lorenzo W. Bernardi さん、Petra E. Jönsson さん、院生の小森達雄さん、松本光弘さん、遠藤一幸さん、量子スピン系: 助手の藤堂真治さん、ポスドク研究員の安田千寿さん、小池上繁さん、院生の佐藤倫彦さん、加藤清さん、松本宗久さん、荒川隆行さん、DNA ゲル電気泳動: 院生の我妻竜三さん、ナノ磁性: 助手の富田裕介さん、産学官連携研究員の菅野量子さん、黒田明義さん、松下勝義さんの方々です。おかげさまで活発な研究活動が続けてこられたものと感謝しています。特に、実験家 Jönsson さんとの共同研究は、物質設計評価施設設計部の研究室であったからこそ実現できたものと思いますが、施設合成評価部の皆さんの多大な支援によるものであり、感謝の意を表します。



ずいぶん長い‘研究室だより’になってしまいました。原稿を書き進めているうちに、‘たより’と言うより定年退官報告を書いているのかな、との妙な気持ちにもなりましたが、「計算物性物理」の計算機実験がいかに面白いものかをお分りいただくため、特に、スピングラスのエージング現象はかなり込み入った課題であるため長文になったものと御容赦ください。定年まであと2年強ですが、NAREGI プロジェクトの課題であるナノ磁性はもちろんのこと、ハイゼンベルグスピングラスにおけるエージング現象などまだまだ研究したい問題があります。もう一踏ん張りいたしますのでよろしくお願いたします。

参考文献

- [1] K. Hukushima: *Phys. Rev. E* **60** (1999) 3606.
- [2] M. Sasaki, K. Hukushima, H. Yoshino and H. Takayama: *cond-mat/0411138*.
- [3] T. Komori, H. Yoshino and H. Takayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 3387.
- [4] T. Komori, H. Yoshino and H. Takayama: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** Suppl. A (2000) 228.
- [5] H. Takayama and K. Hukushima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 3003.
- [6] L.W. Bernardi, H. Yoshino, K. Hukushima, H. Takayama, A. Tobo and A. Ito: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 720.
- [7] H. Takayama and K. Hukushima: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2077.
- [8] P.E. Jönsson and H. Takayama: *cond-mat/0412674*.
- [9] S. Todo and K. Kato: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 047203.
- [10] K. Kato, S. Todo, K. Harada, N. Kawashima, S. Miyasihita and H. Takayama: *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4204.
- [11] M. Matsumoto, C. Yasuda, S. Todo, and H. Takayama: *Phys. Rev. B* **65** (2002) 014407.
- [12] C. Yasuda, S. Todo, M. Matsumoto, and H. Takayama: *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 1607.
- [13] C. Yasuda, S. Todo, K. Hukushima, F. Alet, M. Keller, M. Troyer, and H. Takayama: *cond-mat/0312392*.
- [14] K. Matsushita, R. Sugano, A. Kuroda, Y. Tomita and H. Takayama: in preparation.
- [15] R. Azuma and H. Takayama: *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 6863.

物性研究所短期研究会

極端非平衡系の物性とエネルギーランドスケープ

日時：平成 16 年 8 月 9 日(月)～平成 16 年 8 月 10 日(火)

場所：東京大学物性研究所 6 階大講義室

世話人

山室 修	東京大学物性研究所
高山 一	東京大学物性研究所
柴山 充弘	東京大学物性研究所
小田垣 孝	九州大学大学院理学研究院
金谷 利治	京都大学化学研究所
深尾 浩次	京都工芸繊維大学繊維学部
樋渡 保秋	金沢大学理学部
笹井 理生	名古屋大学大学院情報科学研究科
田中 秀樹	岡山大学理学部

近年、平衡状態から大きく離れた状態において、様々な興味深い物性や機能を示す系が注目を集めている。ガラスや様々なアモルファス物質、高分子やその高次構造体、そして蛋白質に代表される生体関連物質などがこの範疇に含まれる。これらの系においては、全粒子の配置空間におけるポテンシャルエネルギーや自由エネルギーの曲面（いわゆるエネルギーランドスケープ）に多数のベイスン（準安定構造に対応）が現れ、そのベイスンの形やベイスン間の移動経路が系の物性や緩和過程を支配していると考えられる。このエネルギーランドスケープ描像の重要性は 2 年前に行った物性研短期研究会「ガラス物性およびガラス転移研究の新展開」（代表者：九大院理・小田垣孝）でも指摘され、その後、多方面において様々な発展を見せている。

本研究会では、ガラス転移、過冷却水・アモルファス氷、スピングラス、機能性無機ガラス、蛋白質、高分子の結晶化、ゲルなどに関わる実験・理論の研究者を結集し、エネルギーランドスケープの記述法とそれを用いた物性の解釈、実験によるエネルギーランドスケープの観測、さらには今後この分野がいかに発展していくかについて研究発表と討論を行った。

プログラム

8月9日(月)

10:00 開会挨拶と趣旨説明 山室 修 (東大物性研)

「ガラス・過冷却液体」 座長：巾崎 潤子 (東工大総理工)

10:10 **Unifying concepts in glass physics III** の報告および **CRR, SRR, FEL and Glass Transition**

小田垣 孝 (九大院理)

10:40 構造ガラスにおける自由エネルギーランドスケープとは何か？

吉森 明 (九大院理)

11:10 **AC** 比熱とランドスケープ

猿山 靖夫 (京工繊大)

11:40 広帯域分光法とランドスケープ

小島 誠治 (筑波大院物工)

12:10-13:10 昼食

「ガラス・水・アモルファス氷」 座長：松井 淳（九大院理）

- 13:10 極端非平衡ガラスのエイジング現象 山室 修 (東大物性研)
13:40 複雑液体に分散するコロイド粒子の計算機シミュレーション：**Smoothed Profile** 法 山本 量一 (京大院理)
14:10 水の液液相転移と水のポテンシャル面 田中 秀樹 (岡山大理)
14:40 高密度アモルファス氷のガラス転移：結晶氷の『低温融解』 三島 修 (物材機構)

15:10-16:40 コーヒーブレイク&ポスター発表

「スピングラス」 座長：福島 孝治（東大院総合文化）

- 16:40 磁場中スピングラスのエイジング現象 高山 一 (東大物性研)
17:10 エイジング現象における'**rejuvenation and memory**' 吉野 元 (阪大院理)
17:40 **Superparamagnets** と **superspin glasses** **Petra Jönsson** (東大物性研)

18:30-20:00 懇親会（柏カフェテリア）

8月10日（火）

「高分子」 座長：田中 晋平（広大総科）

- 9:00 高分子薄膜のダイナミクス 井上 倫太郎、金谷 利治 (京大化研)
9:30 高分子ガラスのエイジング現象 深尾 浩次 (京工繊大)
10:00 高分子折り畳み鎖結晶化の **pinning mode** とエネルギーランドスケープ 戸田 昭彦 (広大総科)

10:30-10:50 コーヒーブレイク

「学際領域のガラス」 座長：山室 憲子（東電大理工）

- 10:50 ガラス研究の物理と化学（学際領域科学の魅力） 樋渡 保秋 (金大院自然科学)
11:20 ゲル化およびガラス化のダイナミックス 柴山 充弘 (東大物性研)
11:50 ガラス状食品とその緩和過程 鈴木 徹 (東京海洋大)

12:20-13:20 昼食

「蛋白質」 座長：斉藤 真司（名大院理）

- 13:20 蛋白質の機能発現とエネルギーランドスケープ 笹井 理生 (名大院情報)
13:50 タンパク質立体構造予測とエネルギーランドスケープ 千見寺 浄慈 (神戸大理)
14:20 蛋白質のエネルギー地形と中性子散乱 城地 保昌 (東大分生研)
14:50 タンパク質の動力学的性質：中性子非弾性散乱を用いた研究 片岡 幹雄 (奈良先端大)

15:20-15:50 フリー討論 座長：小田垣 孝（九大院理）

- 15:50-16:00 閉会挨拶と総括 金谷 利治 (京大化研)

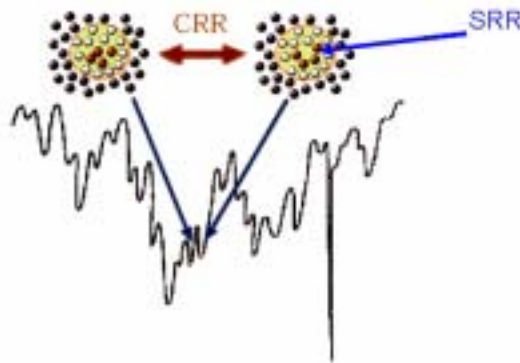
ポスター発表

- (1) イオン伝導性物質における動的ポテンシャル面の構造と時系列解析 巾崎 潤子 (東工大総理工)
- (2) 密度汎関数理論による自由エネルギーランドスケープの決定 吉留 崇、吉森 明、小田垣 孝 (九大院理)
- (3) 分子の整列過程とガラス転移 村中 正 (愛知工大・経営情報)
- (4) 非平衡系の AC 比熱の理論計算 田川 文隆、小田垣 孝 (九大院理)
- (5) 主成分解析によるランドスケープの記述 福島 孝治 (東大院総合文化)
- (6) 水・結晶氷・アモルファス氷の軟X線分光計画 原田 慈久 (理研)、徳島 高 (理研)、辛 埴 (理研/東大物性研)
- (7) 非弾性・準弾性中性子散乱による高分子超薄膜のダイナミクス
井上 倫太郎、西田 幸次、金谷 利治 (京大化研)、
筑紫 格 (千葉工大)、柴田 薫 (原研)
- (8) **Translational and rotational dynamics in supercooled molecular liquid** 鄭誠虎 (分子研)
- (9) 脂質キュービック相内部でのリゾチーム溶液の相挙動 田中 晋平 (広総研)
- (10) ボロノイ分割による CRR 解析 松井 淳、小田垣 孝 (九大院理)
- (11) 広帯域誘電分光法による高分子中に束縛された過冷却水の動的構造
須藤 誠一、下村 真弓、坪谷 壮祐、金成 香代子、
新屋敷 直木、八木原 晋 (東海大理)
- (12) ガラスダイナミクスにおける分子の挙動と二次元分光法
永田 勇樹、谷村 吉隆 (京大院理)、斉藤 真司 (名大院理)
- (13) ガラス形成液体における長距離密度揺らぎ 小林 美加、田中 肇 (東大生研)
- (14) アモルファスクラスレート水和物の構造とダイナミクス 鈴木 浩一、山室 修 (東大物性研)
- (15) ボゾンピークの起源とガラス転移 金沢 育三 (東学大)
- (16) 水の分子動力学と低振動スペクトル 三輪 公美 (お茶大 GSHS)、
天羽 優子 (山形大理)、冨永 靖徳 (お茶大 GSHS)
- (17) アモルファス及び結晶氷薄膜の赤外分光学的研究 紅谷 篤史、吉信 淳 (東大物性研)
- (18) 真空蒸着分子性アモルファス物質の昇温による構造変化とエネルギーランドスケープ
仲山 英之、石井 菊次郎 (学習院大理)
- (19) 線形高分子ガラスの低エネルギー励起：分子動力学 シミュレーション 小山 暁、小田垣 孝 (九大院理)
- (20) 中性子散乱を用いた糖添加リゾチームのガラス転移挙動に関する研究 高田 慎一 (高エネ研)
- (21) 高温高圧下における石英ガラスの構造変化
稲村 泰弘 (東大物性研)、
片山 芳則、内海 渉 (原研)、舟越 賢一 (高輝度光セ)

CRR, SRR, FEL とガラス転移

九州大学大学院理学研究院 小田垣 孝、吉留 崇、吉森 明、松井 淳、田尾 聡明、田川 文隆

ガラス転移点近傍の過冷却液体では、速いモードと遅いモードの分離が起こり、遅いモードを支配するエネルギーランドスケープを考えることにより、ガラス転移の特徴が理解できるものと考えられている。われわれは、密度汎関数理論を用いて、自由エネルギーランドスケープ (FEL) が原子の平均位置の関数として明確に定義できることを示し、結晶内の構造変化に対する FEL を具体的に求めた。FEL の形から、近接する二つのベイスンの構造の差で定義される同時緩和領域 (SRR) と二つのベイスンを結ぶ峠点に関わる原子集団として定義される協調緩和領域 (CRR) という特徴のある領域が存在することを示した。また、CRR と SRR の存在を MD シミュレーションで直接的に示した。



ガラス転移の動的性質と熱力学的性質が、FEL に基づいて統一的に理解できることを示した。

構造ガラスにおける自由エネルギーランドスケープとは何か

九州大学大学院理学研究院 吉森 明、吉留 崇、小田垣 孝

液体のガラス転移における自由エネルギーランドスケープ (FEL) は、描像だけがあって、微視的な定義がまだない。したがって、その描像を満たすような定義があるかどうかの問題となっている。FEL 描像は、大まかに次の 3 つにまとめられる。(1) 自由エネルギー曲面が定義でき、ある温度以下で極小が急激に増える。(2) 構造緩和は極小間の遷移で表される。(3) カウツマン温度で、系は FEL の最下値に到達し、相転移が起こる。これらの描像が正しいかどうかは、描像を満たす FEL の定義があるかどうかによる。

我々は密度汎関数理論 (DFT) を使った FEL の定義を提案し、FEL 描像の一部を満たしていることを示した。DFT は、不均一液体を扱う理論で、固液の相転移で大きな成功をおさめている。これを FEL の定義に応用すると、FEL 描像の (3) を自然に満たす。(1) は、実際に計算しないとわからないので、今後の課題だが、(2) については、自由エネルギーが確率と関係しなければ、満たすことが出来ない。そこで、大偏差原理を使って調べたところ、DFT の自由エネルギーから、粗視化した粒子の配置の確率を計算できることが分かった。

AC 比熱とランドスケープ

京都工芸繊維大学繊維学部 猿山 靖夫

ランドスケープ描像は、エイジング、レジュベネーションといったガラス転移に特徴的な時間依存性あるいは履歴依存性について、わかりやすい見通しを与える。ランドスケープ描像が与える見通しの有用性は既に広く認識されているが、この描像を確立したモデルの段階にまで発展させるためには、今後定量性を重視した実験的検討が重要なものになると考える。本講演では、温度変調示差走査熱量計 (TM-DSC) を用いて、ガラス転移温度近傍における熱容量の緩和を測定した結果について報告した。緩和は熱容量が階段的に変化する温度範囲の低温側の半分の領域で顕著であること、熱容量緩和はガラス転移のスローダイナミクスと密接に関係したものであること、10K 程度の温度範囲で緩和の時間依存性がべき関数型から指数関数型に変化する傾向が見られること、熱容量の緩和がエネルギー的な緩和と同時に進行していること、等を示した。さらに、これらをランドスケープ描像と結びつけて考察するための概念的ツールとして、通常 1 次元の自由度に対して描かれるランドスケープの様子を立体的な形に描き直したものを提案した。

広帯域分光法とランドスケープ

筑波大学 数理物質科学研究科 小島 誠治

1990年代には、ガラス転移のダイナミクスに関する分光的実験結果は、モード結合理論により多くの定量的な議論なされその問題点が指摘された。2000年代に入るとエネルギーランドスケープの考え方が熱力学的な性質のみならず、ダイナミクスの説明にも使われるようになってきた。ガラス転移温度 T_g に近い温度における遅い 2 つの緩和については、ポテンシャルエネルギーランドスケープ (PEL) のメガバイン間の遷移である α -緩和、隣接するバイン間の遷移である遅い β -緩和として理解された。さらにアダム・ギブスの理論において α -緩和の緩和時間を与える配位エントロピーは PEL の極小構造 (IS) により決まるために、IS に異なる分布関数を与えることによりフラジリティの変化を説明することも試みられた。テラヘルツ領域のボソンピークについても、高温のサドルを含む一般化された IS (GIS) から低温の IS へのサドルフォノン転移の可能性が示された。この様に PEL により様々な時間スケールにおけるダイナミクスについての理解が進んでいる現状を鑑み、定量的な検証を行うための広帯域分光法についてその現状を以下の様に紹介した。

1. 動的熱容量分光法 (複素熱容量) : (10 mHz - 1 kHz) \Rightarrow α -緩和
2. 誘電分光法 (複素誘電率) : (10 Hz - 10 GHz) \Rightarrow α -緩和、遅い β -緩和
3. 光散乱法 (光散乱感受率虚部) : (0.1 GHz - 100 THz) \Rightarrow α -緩和、速い β -緩和、ボソンピーク
4. テラヘルツ時間領域分光法 (複素誘電率) : (0.1 THz - 10 THz) \Rightarrow 速い β -緩和、ボソンピーク

極端非平衡ガラスのエイジング現象

東京大学物性研究所 山室 修

「エネルギーランドスケープ」はガラス転移をはじめとするガラスの物性研究を行う上で最も重要なキーワードの一つである。しかし、これまでのエネルギーランドスケープの研究はほとんどが理論または計算機シミュレーションによるもので、実験的研究はほとんど行われていない。本研究では、ガラスをガラス転移温度付近においたときに起こるエイジング現象を通じて、エネルギーランドスケープを調べることを試みた。エイジング現象はエネルギーの高いバインから低いバインへの遷移である。実験では、出来るだけ大きなエイジング現象を観測できるよう、平衡から極端に離れた 3 種類の分子性ガラス (液体超急冷ガラス、蒸着ガラス、メカニカルミリングガラス) を取り上げた。実験方法は熱容量測定、中性子回折、中性子非弾性散乱の 3 種類である。熱容量測定からは、エンタルピー緩和を通じて、エイジング関数 (緩和関数) が得られる。また、構造エントロピーを通して、バインの数に対応する情報が得られる。中性子回折からは、エイジングの際に起こる 1~100 Å オーダーの構造変化がわかる。中性子非弾性散乱からは、低エネルギー励起 (ボソンピーク) を通じて、バインの底の形とその分布に関する情報が得られる。

未だ研究途中であるが、これまでに少なくとも以下の 3 つの結論が得られた。

- (1) 極端非平衡ガラスはガラス転移温度よりかなり低温で大きな構造緩和 (エイジング現象) を起こし、その際起こる緩和のスローイングダウンは Adam-Gibbs 理論で定性的に説明できる。
- (2) 極端非平衡ガラスのエイジングでは第 2 近接付近の中距離構造が秩序化する。特に水素結合系ではエイジング効果が顕著である。
- (3) エイジングにより低エネルギー励起強度 (特に低エネルギー側) が減少する。

複雑液体に分散するコロイド粒子の計算機シミュレーション: Smoothed Profile 法

京都大学大学院理学研究科^A、科学技術振興機構・さきがけ^B
山本 量一^{A, B}、金 鋼^B、名嘉山 祥也^B

ソフトマターをはじめ、機能性材料として重要な物質の多くは空間的にも時間的にも全くスケールの違う階層構造で成り立っている場合がほとんどであり、最先端のシミュレーションといえどもすべての階層を同じレベル(計算手法)で取り扱うことは現実問題として不可能である。例えばコロイド分散系であれば、溶媒を構成する分子の大きさや運動の時間スケールはコロイド粒子のそれらより何桁も小さく、シミュレーションのスケールを前者にあわせると意味のある結果を得るまでに世界最速のスーパーコンピュータを用いても天文学的な計算時間が必要になる。逆にコロイドや生体分子の方にスケールをあわせようとすると、今度は多かれ少なかれ現実と乖離したモデル(トイモデルなど)を用いざるを得ず、実際の物質との対応が希薄になってしまう。このようなマルチスケールの階層性こそがソフトマターでシミュレーションを困難にしている最大の要因である。この原理的問題を克服した新しいシミュレーション法の開発が望まれており、その具体的な手法の1つとして我々は「ハイブリッド型分子動力学(MD)シミュレーション」の方法を提唱し、研究を実施している。この方法は速いダイナミクスと遅いダイナミクスが共存する系において特に有効となる。前者の自由度を完全に消去するのではなく、連続体として粗視化したメソスケールの変数として与え、モデルとして妥当な密度汎関数を通じてそれらの自由度を物理的に正確に、なおかつコンピュータで扱いよい形で扱うという特長を持つ。今回の研究発表では、ニュートン流体中のコロイド粒子の動力学における流体力学効果について議論した。

水の液液相転移と水のポテンシャル面

岡山大学理学部 田中 秀樹

液液の相転移は三次元のネットワーク構造をとる物質に特徴的な現象である。この2種の液体における無秩序性の差が如何なる量で定義され、また無秩序性になぜ不連続が現れて相転移に結びつくのかをポテンシャル面、エネルギー揺らぎと集団運動との関連に注目して調べた。特に、ポテンシャル面の幾何学的特徴と **strong-fragile** 転移の関係を調べ、液液相転移における水素結合ネットワークのある種のパーコレーションとして理解する。そのために今回は圧力印加による氷からアモルファス氷への転移について、水素結合ネットワークの圧力依存性や可逆性について詳細に検討した。

低温における二種類のアモルファス固体である LDA と HDA のポテンシャル面を調べ、個々のポテンシャル極小構造の配置空間における分布等の特徴を明らかにした(下図)。

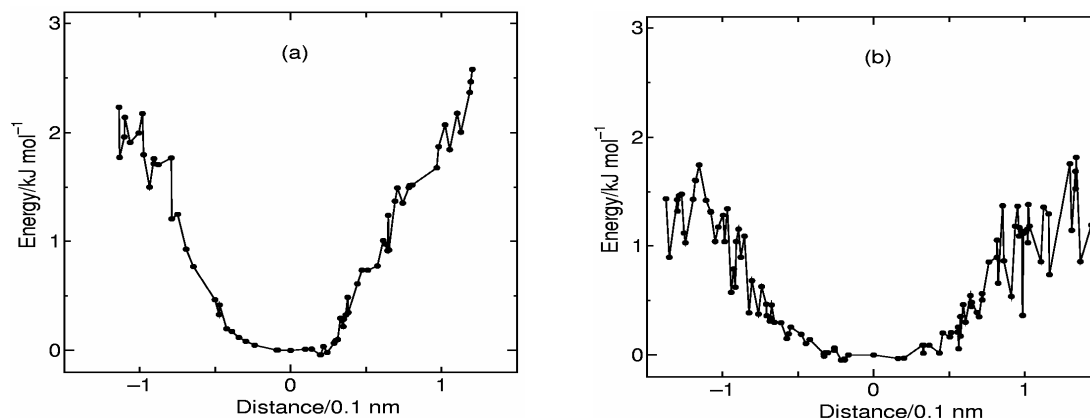


図 低温(a; 193 K)と高温(b; 233 K)におけるポテンシャル極小構造の分布。

高密度アモルファス氷のガラス転移：結晶氷の『低温融解』

物質・材料研究機構 物質研究所 三島 修

4°C密度極大などの水の特異性は有名である。低温でも低密度と高密度の全く異なる二つのアモルファス氷の存在（ポリアモルフィズム：非結晶の多形）が知られている。これらの現象を統一的に説明するため「純水の相分離」（第二臨界点仮説）が議論されている。低温の水は結晶化しやすく、実験的検証が難しい。仮説では、高密度アモルファス氷（HDA）が高密度の液体になる。HDA はこれまで主に結晶氷の圧力誘起アモルファス化により作製されてきた。結晶構造を圧力で壊した状態（HDA）は本当に液体になるのか、この問題を調べた。結晶化の抑制のため、乳化した H₂O（水と油と水に不溶の表面活性剤を攪拌した油中の数ミクロンの H₂O 粒）を試料とした。77K で結晶氷の微粒を一万気圧以上に圧縮して HDA を作り、高圧下で 160K に昇温して HDA 構造を緩和させ、この緩和した HDA を 160K で減圧した。減圧中に吸熱現象を見つけ、その直後に発熱して結晶化することがわかった。この吸熱が予想された水のガラス転移点で起きることから、ガラスから水への吸熱現象を検知したと思われる。このことは、低温の圧力誘起アモルファス化が結晶からガラスへの「低温融解」であることを示唆する。更に、HDA のガラス転移点と水溶液のガラス転移点を比較して、高濃度電解質水溶液の溶媒構造は HDA 構造であると考えられる。ポリアモルフィズムをランドスケープで理解する試みも始まっている。

高分子薄膜のダイナミクス

京都大学化学研究所 井上 倫太郎、宮崎 司、金谷 利治

近年高分子薄膜のガラス転移に関する研究が精力的に行われるようになってきたが、その理由の一つは、拘束系での研究を行うことによりガラス転移研究最大の問題の 1 つであるその相関長を明らかにすることであった。しかし、拘束系では界面や表面の影響が大きく、直接相関長を抜き出すことは必ずしも簡単な仕事でないことが明らかになってきた。しかし、研究の進展に従い薄膜特有の特異な物性が明らかになり、実用的な興味と連動し、現在の活発な研究状況に発展している。

本研究ではシリコン基盤上にスピコートしたポリスチレン薄膜のガラス転移に関わる挙動を中性子および X 線反射率測定および非弾性中性子散乱により調べた。膜厚の減少に従い、約 20-30nm 付近からガラス転移温度が減少したが、10nm 付近になると一定値となった。これは、表面ガラス転移温度が低いことに帰属された。さらに、膜厚減少に伴いガラス状態における膜の膨張係数が減少することも明らかとなった。これは、高分子鎖が薄膜中に拘束されたため変形し、その結果高分子鎖の膨張・収縮に関わるポテンシャルの力の定数 f が大きくなったためであると推測された。この推測を確認するため力の定数 f と $\langle u^2 \rangle = kT/f$ により関係づけることのできる平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ を非弾性中性子散乱測定により評価した。その結果、膜厚減少に従い $\langle u^2 \rangle$ も減少し、力の定数 f が増大することが明らかになった。すなわち、膜厚減少に伴う膨張係数の減少は高分子鎖の変形による力の定数の増大のためであると結論された。

高分子ガラスのエージング現象

京都工芸繊維大学繊維学部 深尾 浩次

アモルファス高分子では熱平衡状態へと向かう非常にゆっくりとした緩和がガラス転移温度以下で存在することが知られている。この緩和はエージングと呼ばれており、高分子ガラスだけではなく、スピングラスなどの乱れた物質の物性を特徴づける重要な性質の一つと考えられている。このような系のエージング現象には興味深いメモリー効果・若返り効果が存在する。本研究ではこのようなエージング過程での非平衡ダイナミクスを明らかにする目的で、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）薄膜のエージング過程を誘電緩和法により調べた。

図には以下の温度サイクル $\{T\}$ でのエイジング時間 t_w の関数として、20Hz での PMMA 薄膜の $C''(t_w, \{T\}) - C''_{ref}(T)$ をあらわしている。ここでの温度サイクルとは 1) ガラス転移温度以上でのアニールの後、系を温度 $T_1 (=374.2\text{K})$ にクエンチする。試料の温度が T_1 になった時を $t_w = 0$ と定義する。2) $0 < t_w < t_1$ では温度を T_1 に保ち、その後、 $t_w = t_1$ で試料温度を低下させ、 $t_1 < t_w < t_1 + t_2$ で $T_2 (=354.6\text{K})$ に保持する。3) $t_w = t_1 + t_2$ で温度を T_1 に戻し、そのまま、その温度で保持をする。また、 $C''(t_w, \{T\})$ は複素電気容量の虚部、 $C''_{ref}(T)$ は 0.5K/min の降温過程での温度 T における C'' の値である。 T_1 での時間の経過とともに C'' は減少し、系は平衡状態へ緩和するのがわかる。 C'' は $t_w = t_1$ で $C''_{ref}(T_2)$ から減少を開始し、 T_2 での平衡状態への値へと緩和していくのがわかる。しかしながら、 $t_w = t_1 + t_2$ では C'' はあたかも途中での温度変化がなかったかのように $t_w = t_1$ での C'' の値まで戻ってから、そこから緩和を再開する。このことはエイジングダイナミクスに完全なメモリー効果が存在することを示唆している。図中の実線は途中で温度を変えることなく、 T_1 で緩和し続けた場合をあらわしている。下の図より、 $t_w > t_1 + t_2$ での緩和は温度 T_2 での緩和に全く影響を受けていないことがわかる。さらに、 $t_w = t_1$ で $C'' - C''_{ref}$ がほぼゼロまで戻るの系が若返り効果 (rejuvenation) を示しているとみなせる。

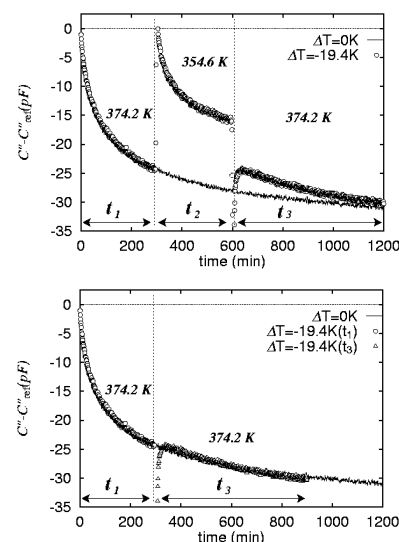


Figure 1: Time dependence of the imaginary component of complex electric capacitance subtracted by the corresponding reference value during the temperature cycling $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ for thin films of PMMA with thickness of 26 nm.

高分子折り畳み鎖結晶化の pinning mode とエネルギーランドスケープ

広島大学総合科学部 戸田 昭彦

高分子鎖の折り畳み結晶化に関する従来の標準モデルである表面核形成律速機構では、表面核の長さやステム数に関する馬蹄型の滑らかな自由エネルギーランドスケープを前提とする。しかし近年の計算機実験の進展により、単純なランドスケープは現実的ではないとの指摘がある。¹⁾ 実際、分子鎖が連結されていることによるトポロジカルな制約がキネティクスに及ぼす影響 (ランドスケープ上で行き止まりのトラップが多数生じ、曲面が凸凹になる) は、標準モデルでは考慮することすらできない。一方の pinning モデルは、成長先端において安定限界長よりも短い折り畳み長で結晶化したステムが、この先端での成長を阻害することを前提とし、標準モデルと同様な折り畳み長や結晶成長速度の過冷却度依存性を説明するモデルとして、Sadler ら²⁾ により 80 年代に提案されていた。このモデルはトポロジカルな制約の影響を直接考慮している。今回、pinning 機構や表面核による自由エネルギー障壁との比較の検討を行った結果、表面核による障壁ほど大きくはないが無視しえないという結果を得た。³⁾ 結晶化では、表面核と pinning 両モードがアクティブでありうるため、実験的な区別は実際上困難である。一方、融解は表面核を必要としないが、pinning の前提であるトポロジカルな制約は結晶化の場合と同様に作用するはずなので、融解キネティクスを実験的に検証したところ、融解速度の指数関数的な過加熱度 (ΔT) 依存性を示す高分子があることが分かった。高分子の種類による振る舞いの違いは結晶内での分子鎖の易動度と相関があり、動きにくい高分子で強い ΔT 依存性がある。結晶内での分子鎖の滑り拡散により pinning が緩和されると考えれば、この傾向は pinning により律速された融解キネティクスとして矛盾なく説明される。

1) Welch P, Muthukumar M: Phys Rev Lett 87 (2001) 218302.

2) Sadler DM.: Nature 326 (1987) 174.

3) Toda A. : J. Chem. Phys., 18(2003) 8446.

ガラス研究の物理と化学-学際領域科学の魅力-

金沢大学大学院自然科学研究科 樋渡 保秋

物理学では物の普遍性（例えば、ガラス転移の起源）を、他方、化学では物の個性（例えばガラス転移温度そのもの）を問うことが多い。ここでは、ガラス研究に関する物理と化学にまたがる学際研究についてのみに注目するが、このような視点は多かれ少なかれどの研究分野にも共通した事柄であると考えられる。その最たる理由は、今日の最先端科学技術がグローバル化したことによる。もはや一分野、一手法では解決できない（問題にならない）ことが多い。コンピュータシミュレーションの手法はまさにこのような時代の最先端・最必要技術となっている。

ガラス転移の普遍性についてはかなりはっきりと理解出来るようになった。

(1) 平衡から非平衡状態への擬似転移であること、そして

- 種々の熱関数に異常現象が現われる
- いわゆるスローダイナミクス（非デバイ型緩和）現象が現われる

(2) ダイナミクスについては、

- 個別・連続運動⇔集団・ジャンプ運動への動的変化
- 様々のモードが分離出現し、時空のフラクタル性が出現する

などである。更に最近では、ガラス転移を (3) エネルギーランドスケープの構造で特徴づける見方に興味もたれている。そこでは、バイオ系と非バイオ系との顕著（本質的）なエネルギーランドスケープの差異が注目されている。

他方、ガラス（転移）の化学研究では、

(4) ガラス転移温度（相互作用との因果関係）

(5) 高分子材料の物性制御（物質設計への指針）

(6) 誘電体の高周波特性（分極とダイナミクス）

などの未解決問題が企業等でホットな研究課題となっている。

本講演では、高分子アモルファス系にナノフィラーをハイブリッドした材料系の構造および PPO 分子の動的誘電特性を例にあげ、研究の現状および学際研究を行うことの意義と魅力についても触れた。

ゲル化およびガラス化のダイナミクス

東京大学物性研究所 柴山 充弘

ガラス化とゲル化のちがいは何か。この素朴な疑問に答えるべく、スチレン(St; 2 官能性モノマー)のラジカル重合によるガラス化過程とスチレン-ジビニルベンゼン(DVB; 4 官能性モノマー)の共重合によるゲル化・ガラス化過程のダイナミクスを動的な光散乱により研究した。ここで重合は無溶媒下、60°Cでおこなうバルク重合であり、前者は線状高分子、後者は分岐状の高分子網目からなるガラス状物質ができる。散乱強度の時間相関関数(ICF)を30秒毎に採取することで、重合過程におけるダイナミクス変化を追跡した。DVBの含有率を0%から100%まで20%ずつ変化させて、共重合過程をリアルタイムモニターしたところ、DVBを少しでも含む系においては、ゲル化に特徴的な現象が観察された。すなわち、

(1) ゲル化点において散乱強度に試料位置依存性(スペックル)が現れる、(2) ICFがべき乗化する、(3) ICFを逆ラプラス変換して得られるクラスターの分布関数が広幅化する、(4) ICFの初期振幅が急激に低下する、などの現象が見られた。ゲル点を過ぎると、やがてICFは平坦化し時間に依存しない関数となったことからガラス化したことがわかる。一方、DVBを含まないSt100%のバルク重合においては、速いモードと遅いモードの2つの緩和が明確に観測された。速いモードは反応時間に依存せず、高分子形成により現れる擬似網目の協同拡散と帰属できた。一方、遅いモードは分子の終端緩和とも巨大な不均一性とも推察されている緩和である。Stのバルク重合過程においてプレカーサーを採取して、成長種の分子量および分子量分布を測定したところ、数平均分子量が約5万、多分散指数が約2のポリスチレン鎖が生成し、

時間の経過とともに分子量は増大しないで分子鎖濃度のみが増加していく過程が観測された。この知見をもとに臨界現象の一種としてガラス化を数式化したところ、約 **3.0** という臨界指数が得られた。このように、**4** 官能性モノマーの存在有無により重合過程での分子ダイナミクスは大きくことなり、ゲル化とガラス化が明確に識別できた。

AIP Conf. Proc. 519, 158-163 (2000), Polymer, submitted.

蛋白質の機能発現とエネルギーランドスケープ

名古屋大学情報科学研究科 笹井 理生

最近 **10** 数年の間に蛋白質フォールディングの研究は大きく進展し、アンフォールド状態からフォールド状態へ **2** 状態転移を起こす蛋白質については、第 **0** 近似としてコンシステンシー原理が成り立っている ^[1]、すなわち、蛋白質はフォールドした天然構造に近づけば近づくほどエネルギーが下がるような大域的エネルギーランドスケープを持つように設計されていることがわかってきた ^[2]。こうした大域的なバイアスのあるエネルギーランドスケープ上では、フォールディング経路は多様であり、広く異なった構造をサンプルしながら天然構造に収斂してゆく特徴を持っている。

同様に、蛋白質が機能を発現する構造変化も設計されたエネルギーランドスケープ上の運動として理解できるかもしれない。研究会では例として、**Photoactive Yellow Protein (PYP)**の光サイクルに伴う構造変化のメカニズムを議論した ^[3]。**PYP** に結合する色素分子が光を吸収し異性化すると、蛋白質はそれに応答して **pB** 状態と呼ばれる中間体に移る。結晶の構造解析によると、この中間体は光を吸収する以前の **dark** 状態の構造と殆ど変わらないが、溶液中のデータは **pB** 状態が **molten globule** と呼ばれる **disorder** した状態であることを示唆している ^[4]。我々はコンシステンシー原理を満たすモデルを用いて、次のようなシナリオに基づく説明が実験データを一貫して説明できることを示した。(1)色素と直接相互作用していないN末端ドメインがアンフォールドする。(2)N末端ドメインの構造が緩むことによって、蛋白質全体に **collective** なゆらぎのモードが励起される。(3)**collective** なモードは色素の周りで緩んだ構造をエントロピー的に安定化する。(4)結果として、N末端ドメインが崩れ、色素の周りで構造が緩んだ状態が安定に存在するようになる。

基質の結合、反応、光吸収などローカルな変化が蛋白質のアンフォールディング・リフォールディングとカップルする、というメカニズムは他の蛋白質でも可能かもしれない。このメカニズムによって部分的にアンフォールドした構造が設計されたエネルギー面上でリフォールドする過程で特異的なダイナミクスを発現する、という可能性も興味深い ^[5]。蛋白質は溶液中ではダイナミックに変化する微視的に設計されたソフトマテリアルとして機能を発揮しているのかもしれないと考え、統計力学的なチャレンジによる課題が多く残されていると思われる。

[1] N.Go, *Annu. Rev. Biochem. Biophys.* **12**,183 (1983)

[2] J. N. Onuchic, and P. G. Wolynes, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14**, 70 (2004).

[3] K. Itoh, and M. Sasai, *Chem. Phys.* 印刷中,および *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 投稿中

[4] K. J. Helligwerf, J. Hendriks, and T. Gensch, *J. Phys. Chem. A***107**,1082 (2003).

[5] T. P. Terada, M. Sasai, and T. Yomo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99**, 9202 (2002).

タンパク質立体構造予測とエネルギーランドスケープ

神戸大学理学部A、神戸大学大学院自然科学研究科B

千見寺 浄慈A、藤埴 佳見B、高田 彰二A

現時点でタンパク質の第一原理的立体構造予測に対してはフラグメントアセンブリ法が、フォールディングの記述にはファネル理論が有効であるが、なぜフラグメントアセンブリ法がうまくいくのか？また、なぜファネル理論が比較的タン

パク質のフォールディングを記述できるのか？（なぜタンパク質のエネルギーランドスケープはファネル状をしているのか？）は現時点では全く不明である。我々は上記 2 つの疑問を解決すればタンパク質の立体構造構築原理を理解できるに違いないと考え、この問題に取り組んできた。

フラグメントアセンブリ法とは、まず、はじめに局所配列の構造を多数予測し、その後、それらを組み合わせることによって全体の三次構造を組み立てるといったものである。なぜフラグメントアセンブリ法がそれほど良いものなのかを理解する為に、またそれと同時に、局所構造相関がどれくらいの長さ保たれているかを知る為に、フラグメントアセンブリ法において“使われる”フラグメントの長さを変えてシミュレーションを行い、エネルギーランドスケープを調べた。使われるフラグメント長が非常に短い場合は、エネルギーランドスケープは大変凸凹なものであったのに対し、使われるフラグメントが 3 残基以上だった場合、ファネル状のエネルギーランドスケープが得られた。このことは、配列に沿って局所的な構造は配列構造相関が強く、また、それによって本物のタンパク質のエネルギーランドスケープがファネル状になっていることを示唆している。また、正しく局所配列の構造空間をフラグメントで近似できた場合、エネルギーランドスケープがファネル状になるので、局所配列の配列構造相関によって、構造予測も容易になること、すなわち、なぜフラグメントアセンブリ法がうまくいくのか？という問題も理解できる。

蛋白質のエネルギー地形と中性子散乱

東京大学分子細胞生物学研究所 城地 保昌

蛋白質は精密な分子機械である。各分子固有の立体構造をもち、そのまわりを揺らぐことにより機能を発揮する。蛋白質の立体構造ダイナミクスはその複雑なエネルギー地形によって生み出される。その研究手段としては原子レベルの立体構造ダイナミクスを高解像度で追跡できる分子シミュレーションが有効である。今回、分子シミュレーションを用いて解析した、蛋白質のエネルギー地形に由来する中性子非弾性散乱データの特徴について報告した。中性子散乱は原子レベルの蛋白質ダイナミクス情報を与える実験手段である。分子シミュレーションを用いるとその結果から直接中性子散乱データ $S(Q, \omega)$ が計算できる。研究会では、(1) 蛋白質ダイナミクスに対する溶媒の効果や、(2) 蛋白質のエネルギー曲面中に存在する多数の準安定構造間をジャンプするダイナミクス、等について概観し、それらが蛋白質中性子散乱スペクトルにどのように反映されるか説明した。また、溶媒効果により生み出されるエネルギー面の微細構造と、低温の蛋白質非弾性散乱データに観測されるボゾンピークとの関係についても議論した。

タンパク質の動力学的性質：中性子非弾性散乱を用いた研究

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 片岡 幹雄

生命現象の担い手であり精密な分子機械であるタンパク質が機能を発現するためには、固有の立体構造に折畳まれる必要がある。アミノ酸配列が立体構造を決定する機構、折畳み機構はポストゲノムの時代にあってもなお、新鮮さを失わないタンパク質科学の中心的課題である。機能を発現するために立体構造に折畳まれる必要があるのならば、折畳まれることによって獲得される物性は何なのであろうか。一方、分子機械であるタンパク質は、主として水溶液中かつ室温下で作動する。すなわち、この分子機械は熱揺らぎにさらされていることになる。熱揺らぎと機能発現に必要な微小な制御された動きとがどのように識別されているのか？このような疑問は、精密な静的構造解析だけではタンパク質の機能のメカニズムを完全に理解できず、タンパク質の動力学構造を調べる必要があることを示している。タンパク質動力学の重要性は、80 年代中ごろから指摘されてきているが、理論主導であり、実験的な検証はほとんどなかった。我々は、中性子非弾性散乱の有効性に着目し、90 年代初頭から黄色ブドウ球菌核酸分解酵素 (SNase) について測定を進めてきた。平衡状態にあるタンパク質の動力学を測定することにとどまるが、それでもなお、興味深い情報を与えてくれる。これまでに、

TFXA (TOSCA) を用いた非弾性散乱スペクトルの解析、LAM40, IN5 を用いた準弾性散乱の解析、IN10, IN13, GPTAS を用いた非干渉性弾性散乱の解析などを行なってきた。非干渉性弾性散乱の Q 依存性から評価される平均自乗変位を、温度に対してプロットすると、150K 及び 230K あたりで折れ曲がりが見られる。これをタンパク質の動力学転移（ガラス転移）と呼んでいる。脱水和状態での動力学転移には、構造状態依存が見られるが、水和することにより大きな差は見られなくなる。水和水とタンパク質自身の平均自乗変位を独立に評価する試みを行った。水和したタンパク質動力学は水和水に支配されているという描象が得られた。また、弾性散乱の Q 依存性に見られる非ガウス性に着目した解析を行なっている。我々は、タンパク質について、動力学的不均一性が非ガウス性の一因であることを結論した。動力学転移の水和や構造状態による変化は、不均一性の変化によって定性的に説明することが可能であった。

イオン伝導性物質における動的ポテンシャル面の構造と時系列解析

東京工業大学総合理工学研究科 中崎 潤子

イオン伝導性のガラス中で、イオンは速いダイナミクスと遅いダイナミクスの共存による大きな揺らぎを示す。代表的なガラス形成物質であるケイ酸塩 $(1-x)\text{M}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}$) のガラス、過冷却液体、融体について、分子動力学シミュレーション (MD) を用いて、動的ポテンシャル面のマルチフラクタル解析及び、このポテンシャル面上での **Singular Spectrum Analysis (SSA)** に基づく一粒子運動の時系列解析を行った。

非経験的分子軌道法に基づいたポテンシャルパラメータを用いて、種々の温度、タイムスケールで、MD シミュレーションを行った。MD の基本セルを小さいセルに分割し、各セルを Li イオンが訪れた積算回数を求めることにより、Li イオンの運動に関する動的多次元ポテンシャル面の構造を等高線図として可視化した。Li イオンのジャンプの待ち時間が長いサイト、局在化ジャンプに用いられているサイトのペア、速いイオンによるイオンチャンネルの存在やその温度依存性等が明確に観測された。この動的構造のヘテロジニティ（間欠性）を特徴付けるためにマルチフラクタル解析を行った。各温度で Li_2SiO_3 系の 1 ns の積算位置について求めた **Singularity Spectrum ($f(\alpha)$)** は上に凸であり、動的構造のマルチフラクタル性（二種以上のフラクタルの混合）を示している。低温ほど $f(\alpha)$ スペクトルは左にシフトし、 α_{\min} が局在化により一定の α 値に収束する傾向が認められる。主に $f(\alpha)$ スペクトルの右の方が拡散に関係しており、稀なイベントや存在確率の少ないサイトがダイナミクスを特徴づけていることがわかり、大偏差統計や Tsallis 統計との関係が示唆される。

SSA は、時系列に関する主成分分析に相当する。ガラス中で、個々の Li イオンの変位の時系列について SSA を適用したところ、運動性の高い粒子では、大きな固有値の第一主成分が認められた。第一主成分により再構成された軌道は、フレームワーク構造により形成された比較的寿命の長いジャンプ経路に相当し、第二成分はこれからのずれをあらわすと考えられる。第一主成分、第二主成分を用いてノイズ除去した時系列を用いた **Phase-Space** プロットは、明確なアトラクターの構造を示した。Li イオンのジャンプ運動には比較的長時間にわたる **Forward correlation** の強い成分があることを指摘してきたが、SSA を用いて再構成された挙動から、このような運動は **Lévy flight** の長距離ジャンプとみなしてよいことがわかる。同様に近接サイト間の局在化ジャンプも、一続きの運動（フラクトン）であることなど運動の決定論的な面が示された。また、時系列の間欠性や、連動ジャンプ時の運動の同期等も明確になった。これらの方法はガラス転移を特徴付けるのにも有効である。

密度汎関数理論による自由エネルギーランドスケープの決定

九州大学大学院理学府 吉留 崇、吉森 明、小田垣 孝

自由エネルギーランドスケープ描像によるガラス転移の統一的理解の可能性が指摘されている。この研究の最終的な目標は、ガラス転移点近傍における自由エネルギーランドスケープを具体的に計算し、ベイスン間の遷移を調べることにある。

自由エネルギーランドスケープを計算するためには、まず自由エネルギーランドスケープの定義が必要である。我々は密度汎関数理論によって自由エネルギーランドスケープを初めて明確に定義した。この定義の有用性をテストするために、剛体球からなる FCC の粒子配置から、2 個の粒子を強制的に回転させた時の自由エネルギーランドスケープを具体的に計算した。

さらに我々は自由エネルギーランドスケープから構造緩和を特徴付ける 2 つの領域として、同時緩和領域 (SRR)、協調緩和領域 (CRR) を定義した。SRR は 2 つのベイスン間での粒子配置の違いであり、CRR はベイスン間の遷移のある 1 つの経路において、構造変化を相関を持って助ける粒子数である。我々は 2 個の粒子を強制的に回転させた時の自由エネルギーランドスケープから SRR、CRR を具体的に同定した。

分子の整列過程とガラス転移

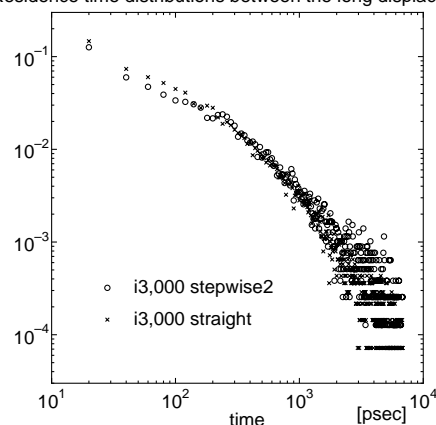
愛知工業大学 コンピュータシステム専攻 村中 正

分子動力学シミュレーションを用いて、ガラス転移の遅い緩和の素過程を調べ、実験結果の解釈に役立つ知見を得ることを目的としている。

20 原子分子 (-CH₂) が 2,000 本入ったシステムを作成し、高温のランダムな状態から冷却することによりガラスと結晶を得た。ガラスは 300K へ一気に温度を下げたもので、結晶は段階的に温度を下げ、各温度において長時間の緩和を行った試料である。両者の状態の特定は、方向相関関数、密度の相関関数とスナップショットの画像から行った。

両試料のダイナミックにおける決定的な違いは、2.35nm 程度の分子長に比べて、大きな 0.7~1.2nm の変位 (巨大変位運動) を行う分子の割合が、ガラスの方が多いということである。右図に横軸を時間、縦軸をある分子が巨大変位運動 (0.7nm) を行った後に、次の巨大変位運動を行うまでの滞在時間分布を示す。結晶が stepwise2、○で表示。ガラスが straight、×で表示している。ガラスでは 13,887 回、結晶では 7,839 回の巨大な変位運動を観測している。

Residence time distributions between the long displacements



非平衡系の AC 比熱の理論計算

九州大学大学院理学府 田川 文隆、小田 垣孝

エネルギーランドスケープ描像では、ガラス転移点近傍の低温での系の運動は、ランドスケープの極小内の運動と極小間の遷移運動の 2 つに分離すると仮定される。われわれは、エネルギーランドスケープ描像に基づき n 次の AC 比熱の表式を求めた。振動数の 0 の極限をとると、1 次の AC 比熱の実部はアニールド系の比熱となる。また、2 次の AC 比熱の虚部は、 α 緩和の緩和時間と同じ温度依存性を示し、ガラス転移点で発散する。

さらに、2 準位系について 1 次、2 次の AC 比熱を具体的に計算した。1 次、2 次の AC 比熱の実部、虚部を用いた、それぞれの Cole-Cole 線図が半円形であることを示した。右図は、2 準位系の AC 比熱の振動数依存性を示したものである。

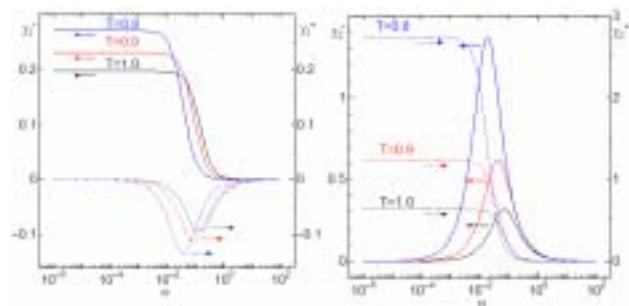


図 1 1 次の AC 比熱

図 2 2 次の AC 比熱

主成分解析によるランドスケープの記述

東京大学大学院総合文化研究科 福島 孝治

スピニングガラスや構造ガラスに共通する概念の一つは、研究会の主題でもあるそれらの系が持つ複雑な（自由）エネルギーランドスケープである。しかしながら、そのランドスケープを実際に描いてみた例はそれほど多くない。その困難点は、描くべきランドスケープの横軸は何かという根本的な問題が解決されていないことであろう。また、技術的な問題としては、一般に高次元空間でのランドスケープを描く方法は自明でない。我々はそれを解決する一つの方法として、モンテカルロ法により低エネルギー状態を発生させ、そのデータを主成分分析することにより、高次元の状態空間の中から重要な「軸」を抜き出すことを試みた。対象は二種類の平均場スピニングガラス模型（**p** スピニングガラスと **SK** モデル）である。それらの模型はレプリカ対称性の破れ方が異なっている。我々の主成分分析の解析は、その破れ方を反映して、ランドスケープの構造が著しく異なることをとらえることができた。

この研究は、伊庭氏(統数研)、岡田氏(東大院新領域)、井上氏(東工大院総合理工)との共同研究である。

非弾性・準弾性中性子散乱による高分子超薄膜のダイナミクス

京都大学化学研究所、千葉工業大学^A、日本原子力研究所^B
井上 倫太郎、西田 幸次、金谷 利治、筑紫 格^A、柴田 薫^B

高分子薄膜の物性はバルク状態と異なることが報告されている。薄膜になるほど T_g が減少するなどの結果が報告されている。しかし、薄膜のダイナミクスに注目した研究は未だほとんど行われていない。そこで本研究では特に非弾性・準弾性中性子散乱を用いて速い時間領域の薄膜のダイナミクスに注目した。サンプルとして **100nm** 及び **40nm** のポリスチレン薄膜を用い、測定には筑波の逆転配置・飛行時間型の分光器である **LAM-40** を用いた。**Fig.1** に **100nm** の薄膜で得られた動的散乱則 $S(Q, \omega)$ を示した。 $\Delta E \sim 1.5 \text{ meV}$ に **Boson peak** が観測されたが、膜厚が減少するにつれて **Boson peak** 強度が減少している結果が得られた。また非弾性散乱から平均二乗変位 $\langle u^2 \rangle$ を求めても弾性散乱から求めた $\langle u^2 \rangle$ 同様に、膜厚減少に伴い $\langle u^2 \rangle$ が減少していた。また、得られた動的散乱則を用いて **Bose** 占有因子によってスケーリングを行うと $\Delta E < 1.5 \text{ meV}$ で過剰な準弾性散乱によりスケーリングが破綻していた。このスケーリングが破綻したエネルギー領域での積分強度の温度依存を比較すると膜厚低下で強度の温度依存が減少していた。つまり非弾性・準弾性の両散乱から見て膜厚低下で運動性が低下していたが、これは膜厚低下に伴い高分子の運動が拘束を受けて運動性が低下したためであると考えられる。

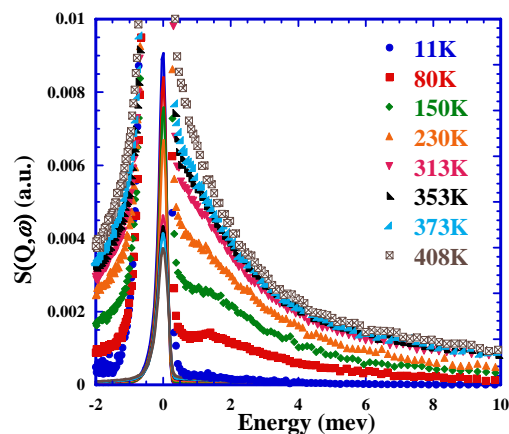


Fig.1 Dynamic scattering law of PS thin film 100nm in thickness.

脂質キュービック相内部でのリゾチーム溶液の相挙動

広島大学総合科学部、エジンバラ大学^A

田中 晋平、W. C. K. Poon^A, S. U. Egelhaaf^A

タンパク質過飽和溶液は平衡濃度の数倍以上の過飽和濃度を数日に亘って維持できる非平衡系である。我々はこのタンパク質過飽和溶液を脂質高次構造中に導入した際の、溶液挙動と構造形成を研究している。脂質膜が形成する高次構造の一つであるキュービック相は、内部にナノメートルサイズの周期的に連結した水路を持つ。この水路内に閉じこめられたタンパク質は通常の溶液からの結晶化の場合の数分の1の濃度で結晶化し、結晶はキュービック相を破壊しながら成長する。本研究では、この現象を説明する、水路中に拘束されていることによるタンパク質分子のエントロピー損を付加的な熱力学的力とするモデルを発表した。このモデルでは、タンパク質分子の重心が利用できる水路中の体積が、極度の拘束によってバルク溶液の体積と比較して減少していることに着目し、タンパク質溶液の実効的な濃縮効果を導き出す。得られた濃縮効果が実験的に得られた溶液状態図をよく説明できることも説明した。さらにモデルの検証のために行ったモンテカルロシミュレーションによって、キュービック相内部の流体粒子の化学ポテンシャルが、拘束の程度を増すにつれ上昇し、拘束による実効的な濃縮効果を示すことが確認されている。また、タンパク質溶液はキュービック相内部で高濃度に濃縮された液滴を形成することも報告し、その内部溶液中のタンパク質分子の並進緩和が測定限界（1000s）を超えていることから、この溶液がタンパク質分子の凝縮したガラス状態（コロイドガラス）である可能性について議論した。タンパク質の結晶化の実用的な意義の点からも専門家と本研究の成果を討論することができ、非常に有意義であった。

ボロノイ分割による CRR 解析

九州大学大学院理学研究院 松井 淳、小田 垣孝

分子動力学シミュレーションでは、各時刻において、すべての原子の位置が計算される。この中から、ガラス転移の特徴である、構造緩和に寄与するスローダイナミクスや、協同的な原子の動きを抜き出すことは容易でない。以下のような、ボロノイ分割を使った協同的再配置の解析を提案し、2次元2成分ソフトコア系のモデル過冷却液体に適用した。

各時刻において、全原子の位置データを使って、ボロノイ分割を行う。任意の2つの原子 i と j について、それぞれのボロノイ多面体が接していれば（デローニー三角形の辺で結ばれていれば）、 i - j 間にボンドが存在すると定義する。そうでなければ、ボンドが無いとする。その結果、原子位置に関する位相空間を、ボンドの有無という離散的な位相空間に粗視可したことになる。このように定義されたボンドの状態は、原子の動きとともに、時間変化する。ボンドの空間的な分布と時間変化から、協同的な再配置運動を効率良く識別できることを示した。

広帯域誘電分光法による高分子中に束縛された過冷却水の動的構造

東海大学理学部 須藤 誠一、下村 真弓、坪谷 壮祐、金成 香代子、新屋敷 直木、八木原 晋

水は結晶化によってガラス状態の研究を行うことが困難な物質であった。近年、水蒸気やマイクロサイズの水滴を急冷する方法によって水のガラス状態が得られるようになり、その物性が明らかにされつつある。しかし、その分子ダイナミクスはまだ理解されていない。水を有極性液体や高分子と混合させることで、水の結晶化は避けることができる。我々はこれまでに、分子構造や含水率の異なるアルコール、エチレングリコールオリゴマー水溶液の誘電測定を広い温度域で行うことで、その動的構造を議論してきた。本研究では平均分子量 600 のポリエチレングリコール(PEG)水溶液の誘電測定を $1 \mu\text{Hz} \sim 30 \text{ GHz}$ の周波数域、 $130 \sim 300 \text{ K}$ の温度域で行った。測定周波数領域に Cole-Cole 型の緩和過程と、イオン伝

導に起因した緩和過程が観測された。観測された緩和は水分子の運動に起因し、その緩和時間は **fragile-strong** 転移を示した。高分子水溶液中には、高分子と協同運動を行っている水と、この協同運動領域に束縛された水が存在しており、観測された **fragile-strong** 転移は束縛された水の特徴であると考察した。

ガラスダイナミクスにおける分子の挙動と二次元分光法

京都大学大学院理学研究科、名古屋大学大学院理学研究科A

永田 勇樹、谷村 吉隆、斉藤 真司A

ガラス物質は不規則構造を取っている為、通常の結晶とも液体とも異なる動径分布関数や、**First Sharp Diffraction Peak** などのガラス特有の構造因子が実験から得られ、それらは不規則な構造から凡そ理解できる類の性質である。一方でガラス物質は異なる構成分子によって多彩な性質を有しており、不規則構造で説明できるものか、個々の分子の個性として理解すべきものか区別できない現象がある。その一例が **Boson Peak** と呼ばれる、ラマン散乱でガラス物質に普遍的に見られる、低エネルギー領域でのスペクトルのピークである。現在 **Boson Peak** を説明するための種々のモデルが提案されており、一見それらの説明は成功しているように思えるが、異なるモデル同士が互いに矛盾する仮定を含んでいながら両者とも正当化されているような場合もある[1]。これは **Boson Peak** が含む情報量が少ない、もしくは粗いために、どのような運動モードに起因するか特定できないことと、運動モードがどのように観測量として表れるか理解できていないことに起因していると考えられる。

このような現状を打破するために、私達はガラス物質を二次元分光法で観測することを提案したい。二次元分光法の有用性は理論的にも実験的に示されており、例えば液体の均一広がり・不均一広がりを明確に区別できる。これは二次元分光法が

$$\langle r(t_1)r(t_2)r(0) \rangle$$

で表されるような多体相関関数に起因する観測量なので、ダイナミクスの違いに敏感に反応することができるからである。本発表では、(1). 2つのガラスのモデルを用いて、通常のラマン分光では得られない情報が二次元分光ではどのように得られるか、(2). 一般的に2体ポテンシャル関数に関して多体応答関数はどのような挙動を示すか、について報告した。

ガラス形成液体における長距離密度揺らぎ

東京大学生産技術研究所 小林 美加、田中 肇

単成分のガラス形成物質において、理論的予測よりもはるかに大きいレイリー散乱強度が観測され、温度の低下とともに散乱強度が増大することが知られている。この揺らぎの空間スケールは **Fischer cluster** と呼ばれており、数百ナノメートル程度と極めて大きな値をもつ。

Fischer cluster は、動的光散乱においては構造緩和よりもはるかに遅い時間スケールをもつ緩和（ウルTRASローモード）の存在により観測され、このことは、物質に構造緩和による密度揺らぎとは別の揺らぎが存在することを示唆する。また、このウルTRASローモードは拡散的な振る舞いを示すことがわかっている。

われわれは、**Fischer cluster** の起源を解明するため、液体-液体相転移が報告されている亜りん酸トリフェニル (**TPP: triphenyl phosphite**; 融点 $T_m = 297 \text{ K}$ 、ガラス転移温度 $T_g = 205 \text{ K}$)において動的光散乱を行ったところ、**TPP**においても同様のウルTRASローモードが存在することがわかった。このことは、液体-液体相転移が **Fischer cluster** の起源と関連する可能性を示している。

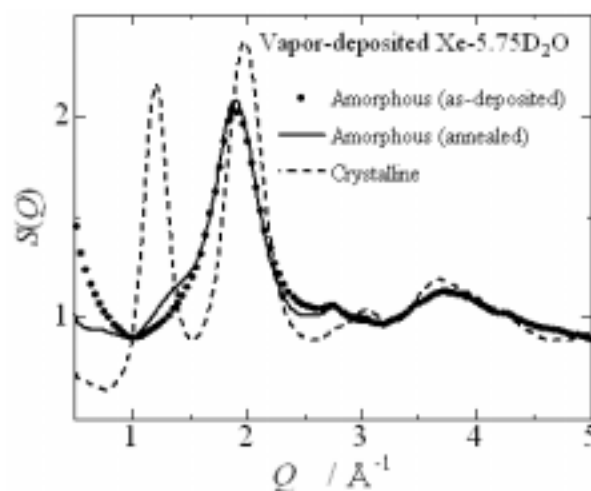
アモルファスクラスレート水和物の構造とダイナミクス

東京大学物性研究所、東京電機大学理工学部A

鈴木 浩一、山室 憲子^A、山室 修

クラスレート水和物とは、水分子の作るケージ状空間に様々なゲスト分子が包接された結晶である。近年、海底に多量に存在するメタン水和物が未来のエネルギー資源として注目されているが、もともと疎水性相互作用のモデル系として、あるいは相転移研究の対象として基礎科学的にも重要な物質であった。そのアモルファス状態（ガラス状態）は、アモルファス氷の関連物質としてだけでなく、通常は溶解しない理想的な（極性基などをもたない）疎水性分子の水溶液ガラスの研究としても興味深い。今回は、ゲスト分子 **Xe** および **SF₆** のアモルファス水和物について中性子回折および非弾性散乱を測定し、構造およびダイナミクスの解析を行った。

約 **10 K** に冷却した基板に水と **Xe** の混合気体を蒸着することで、2種類のアモルファス試料 (**Xe-5.75D₂O**, **Xe-17D₂O**) をそれぞれ作成し、**in site** の中性子回折および非弾性散乱をそれぞれ高エネルギー加速器研究機構の **HIT** および **LAM-80** 分光器により測定した。両組成とも、蒸着したままで未処理の試料、アモルファス氷のガラス転移温度 (**130 K**) より少し低温の **120 K** で2時間アニールした試料、**150 K** でアニールして結晶化させた試料について、いずれも **50 K** にて測定を行なった。右図に **Xe-5.75D₂O** の静的構造因子 **S(Q)** の結果を示す。アニールにより、構造の均一化と秩序化（中距離構造形成）を示す小角散乱強度の減少、第1回折ピークの先鋭化、プレピーク (**1.3 Å⁻¹** 付近) の出現が観測された。結晶試料のブラッグピークは **I** 型ハイドレートの結晶構造では説明することができた。中性子回折結果の解析から、ケージ状構造が形成されることが明らかとなった。さらに中性子非弾性散乱結果より、その状態では水素結合が強化されていることが明らかとなった。



水の分子動力学と低振動スペクトル

お茶の水大学 **GSHS**、山形大学理学部 **A**

三輪公美、天羽優子 **A**、富永靖徳

水の動的構造を分子動力学の手法を用いて解析した。これまで本研究室では、主にラマン散乱分光で動的構造を解析してきた。本研究では計算機上で液体構造を近似的に再現し、振動スペクトルを実験結果と比較することによって、動的構造にかかわっているポテンシャルの形をより明確にすることを目的としている。具体的には、分子間相互作用のスケールで議論できると考えられる振動数 **200cm⁻¹** 以下の低振動数領域に着目しこれを解析した。使用した分子モデルは剛体の **4** 面体モデル (**TIP5P**) である。ポテンシャルは **i** 番目の粒子 (全粒子数 = 全水分子数 × **5**) に以下のようにかかる。

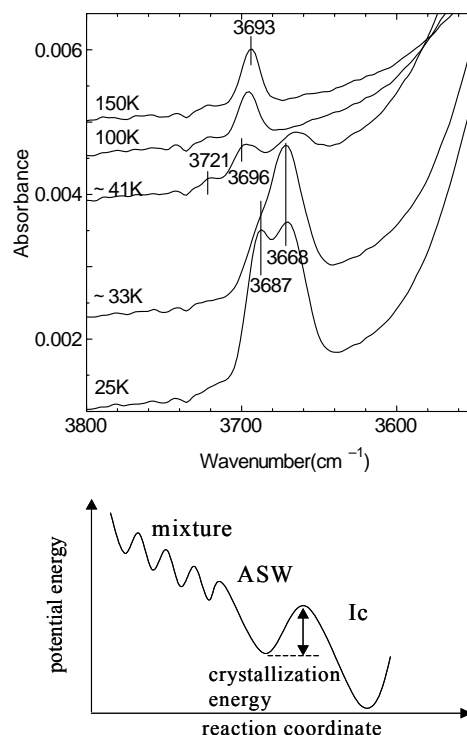
$$V_i = \sum_{j \neq i}^n \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \left(\frac{\sigma_0}{r_{00}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{00}} \right)^6$$

環境はカノニカルアンサンブルを用い、時刻 **v(t)** の粒子は **10** ステップごとにスケールングさせた。全粒子数は **N=300** で測定した。速度速度自己相関関数から得られたスペクトルは、昇温することにより酸素の伸縮振動によるピークが消滅した。

アモルファス及び結晶氷薄膜の赤外分光学的研究

東京大学物性研究所 紅谷 篤史、山本 達、向井 孝三、山下 良之、吉信 淳

本研究では窒素分子をアモルファス氷薄膜に吸着させ水分子との相互作用を調べる事によりアモルファス氷薄膜のモルフォロジーに対する知見を得ること、また、最近宇宙空間に気相の窒素分子が存在する事が観測されたので、アモルファス氷と窒素の混合物を作り、どのような状態のアモルファス氷が宇宙には存在するのかを予測、実証するため、赤外反射吸収分光法 (IRAS) により表面振動スペクトルを測定した。まず、アモルファス氷薄膜のモルフォロジーに対する知見を得るために、立方晶氷とアモルファス氷を作製し、窒素吸着に対する孤立水酸基のピーク変化を詳細に比較検討することで、アモルファス氷は細孔を持ち不均一な表面をしており、加熱により結晶化させると細孔がなく平面性の高い均一な表面の水になることが分かった。次に、気相で水分子と窒素分子を混合し、混合アモルファス氷を作製した。水のみのアモルファス氷に比べ孤立水酸基の割合が増加しているのが観測された。これは、アモルファス氷の成長において、窒素分子が水分子の水素結合ネットワーク形成を妨害していると考えられる。右図の IRAS スペクトルは、孤立水酸基の加熱変化である。約 33K に加熱しただけでも水分子は動き出し、約 41K に加熱すると、窒素分子が脱離し、 3721cm^{-1} 、 3696cm^{-1} に水のみ氷に由来する 2 配位、3 配位の孤立水酸基のピーク [1] が現れた。よって、今回作製した窒素混合アモルファス氷の状態は、右の定性的なポテンシャルエネルギー図のように非常に不安定なアモルファス氷と考えられる。



真空蒸着分子性アモルファス物質の昇温による構造変化とエネルギーランドスケープ

学習院大学理学部 仲山 英之、石井 菊次郎

ガラス転移や構造緩和など、アモルファス固体や過冷却液体が示す特異な現象をエネルギーランドスケープの概念を用いて理解する試みが始まっている。しかし、よく研究されている液体急冷アモルファス固体に対してさえ、この概念は、単純化した記述で定性的な理解を助ける程度に止まっている。一方、私たちがこれまで研究してきた真空蒸着分子性アモルファス物質は、液体急冷法によるものといくつか異なる性質をもつことがわかってきている。したがって、それらの性質の比較は、エネルギーランドスケープの概念の有効性の検証に役立つだろう。真空蒸着分子性アモルファス物質の主な特徴をまとめると、(1) 蒸着直後の試料は液体急冷試料より低密度・高エンタルピーの状態にある、(2) 昇温するとはじめ熱膨張による体積増加を示すが、あるところから体積減少に転じる、(3) その後の過程には2種類あり、1つは構造緩和を起しガラス転移を経て過冷却液体から結晶化し、もう1つはアモルファス状態から直接結晶化する。トルエンやエチルベンゼンなど変形が容易な分子は前者の挙動を示し、ベンゼンやクロロベンゼンなど剛体とみなせる分子は後者の挙動を示す。真空蒸着分子性アモルファス物質のエネルギーランドスケープは、このような挙動を説明するものでなければならない。

線形高分子ガラスの低エネルギー励起：分子動力学シミュレーション

九州大学大学院理学研究院 小山 暁、小田垣 孝

構成要素がネットワーク構造を有するような系では、しばしば、ガラス転移点以下の温度でボゾンピークと呼ばれる低エネルギー励起が観測される。我々は、この低エネルギー励起に関連した特徴的な距離スケールを探索する目的で、線形高分子系の分子動力学シミュレーションを行った。シミュレーションは周期境界条件下で、温度一定-圧力一定のもと行った。線形高分子モデルとして分子骨格を考慮したユナイテッドアトム-ポリエチレンモデル (2000 ユニット、一本鎖) を採用した。

動的構造関数の自己相関部分 $S_{self}(q, \omega)$ を $q = 0.05 \sim 4.6 [\text{\AA}^{-1}]$ 、 $\hbar\omega = 4.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^3 [\text{meV}]$ の広範囲で評価した結果、320K 以下の温度でボゾンピークに対応する低エネルギー励起を観測した。低エネルギー励起のピーク位置を $(\hbar\omega_{max}, q_{max})$ としたとき、温度変化に対して $\hbar\omega_{max}$ の値は $\hbar\omega_{max} \approx 1.0 [\text{meV}]$ とほぼ一定であったが、 q_{max} の値は温度が増大するに従って減少した。50~320K の範囲でシミュレーションを行った結果、温度 T に対して q_{max} の値が、 $q_{max} \sim T^{-0.5}$ (for $T < 230\text{K}$) : $q_{max} \sim T^{-1.0}$ (for $T > 230\text{K}$) というべき乗則に従うことを見出した。

発表当日、低分子系では $\hbar\omega_{max}$ の値がシステムサイズに依存して変化する場合があるとの指摘を受けたが、その後検証した結果、我々の採用したモデルでは $\hbar\omega_{max}$ のシステムサイズ依存性は確認されなかった。

中性子散乱を用いた糖添加リゾチームのガラス転移挙動に関する研究

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所、NIST Center for Neutron Research^A

高田 慎一、Adam Pivovarov^A, Dan Neumann^A

多数の準安定なエネルギー極小状態をもつ蛋白質は、十分な低温度ではエネルギー極小にトラップされて調和振動的に揺らいでいる。しかし温度上昇によって揺らぎが活性化され、ある温度で異なるエネルギー極小状態へ移動するために非調和的運動に転移する。これを蛋白質のガラス転移と呼んでおり、実験的には中性子非干渉性弾性散乱強度の角度依存性から得られる平均自乗変位、 $\langle u^2 \rangle$ 、の温度依存性から観測できる。近年、水和蛋白質だけでなく糖添加蛋白質でもガラス転移が観測され、その転移温度が蛋白質に付着する水分量や糖の量に依存することが報告されている。しかし未だそのガラス転移の主要因はわかっていないのが現状である。今回我々は、中性子非弾性散乱装置である HFBS(NIST)を用いて置換率の異なる二つの重水素化グルコースとリゾチームの混合物の測定することにより、混合物中での糖と蛋白質の $\langle u^2 \rangle$ を分離抽出しそのガラス転移挙動について詳細な解析を行なった。その結果、混合物中のリゾチームの $\langle u^2 \rangle$ の転移が観測された温度 (約 330K) と、分離抽出したグルコースの $\langle u^2 \rangle$ が温度に対して急激に上昇し始める温度 (約 320K) とほぼ等しいことがわかった。このことは、蛋白質のガラス転移挙動が周りに付着した糖分子の運動に依存しているのではないかと考えられる。また転移温度までの、混合物中のリゾチームの温度に対する $\langle u^2 \rangle$ の傾き ($d\langle u^2 \rangle/dT$) がリゾチームのみの $d\langle u^2 \rangle/dT$ より低くなったことから、蛋白質の調和的振動的な運動が糖添加によって抑制されることが分かった。

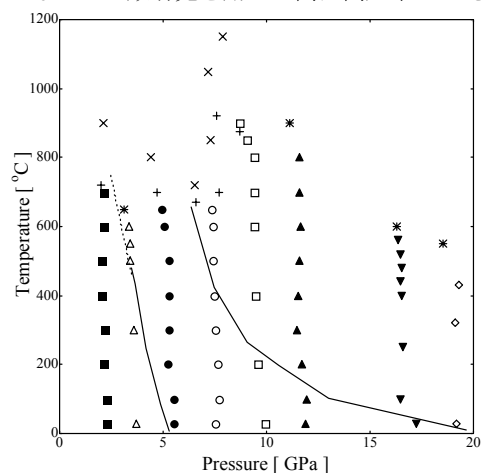
高温高圧下における石英ガラスの構造変化

東京大学物性研究所、日本原子力研究所^A、高輝度光科学研究センター^B

稲村 泰弘、片山 芳則^A、内海 渉^A、舟越 賢一^B

典型的なガラス物質である石英ガラスは、室温で 10GPa を越えるような圧力や、数 GPa の圧力下で数百度の温度を加えることで、20%もの高密度化を達成する。この大きな体積変化は、中性子やX線といった回折実験により、石英ガラス

の短距離構造（Si を中心、O を頂点とする正四面体構造）の変化ではなく、中距離構造の変化のみで説明できることが示されている。一方で、通常加圧すると徐々に構造変化を起こす石英ガラスにおいて、高温にてアモルファス氷と同様のシャープな体積変化を起こす可能性が、最近の MD 計算等によって示された^[1]。そこで、中距離構造の変化に大きな影響を受ける構造因子の第一ピーク（FSDP）の変化に着目して、これまで行われてこなかった放射光を用いた高温高圧下でのその場観察により、石英ガラスの構造変化を追った。その結果、圧力を加え温度を上げるという過程を経ることで、FSDP はピーク位置が移動し幅が狭くなることがわかった。このことは高圧下において温度を上げると構造緩和が起こり、より高密度な構造へ落ち着くことを示している。幅広い圧力・温度点において FSDP の変化を観測した結果、大まかに 3 つの領域、すなわち温度を上げてても緩和が起こらない（低密度で十分緩和している）領域、温度を上げると構造緩和を起こす領域、そしてそれ以上高密度化が起こらない領域が存在することが明らかとなった。この中距離構造が大きく変化する領域（右図で実線に囲まれた領域）が広い温度圧力領域を持つことは、石英ガラスにおける低密度の構造から高密度の構造への変化は高温にあっても徐々に変化することを示している^[2]。



[1] D.J.Lacks, *Phys.Rev.Lett.* **84**, 4629

[2] Y. Inamura et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501

物性研究所短期研究会

高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開

日時：平成16年12月9日(木)、10日(金)、11日(土)

会場：東京大学物性研究所 6階大講義室

世話人 奈良先端科学技術大学院大学 大門 寛 (VUV・SX 高輝度光源利用者懇談会会長)
東京大学物性研究所 柿崎 明人 (SOR 施設長)
東京大学物性研究所 吉信 淳 (利用者懇談会計画委員長)
東京大学物性研究所 木下 豊彦

極紫外軟 X 線 (VUV・SX) 領域の第3世代高輝度放射光施設の早期建設が切望されて久しくなるが、日本には VUV・SX 領域専用的高輝度リングが無いと言うハンディにもかかわらず、ユニークで先端的な研究を行っている研究グループが少なくない。今回の研究会の目的の一つは、VUV・SX 光源を用いて物質科学・ナノサイエンスで先導的な研究を行っているグループから話題を提供していただき、この分野の先端研究の現状と、高輝度リングによって拓かれる新たな展開の展望を行い、VUV・SX の高輝度光源の実現を願うユーザーの声を再確認して実現を後押しすることであった。下記のような盛大なプログラムのもと、三日間に亘る中身の濃い発表と議論が行われた。今回は実際に実験に携わっている若手の研究者に発表をお願いしたが、皆さん質の高い講演をされ、若手がたくましく育っているという感想を皆一様に述べていた。高輝度光源が実現すれば多くの実りある研究が花開くことが改めて実感された。もう一つの目的は、VUV・SX 光源の利用者の開拓であった。建設候補地として柏キャンパスを想定すると、東京大学のみならず、ごく近くには東葛テクノプラザ、国立がんセンター、科学警察研究所、千葉大園芸学部などが存在し、日帰り圏内の東京湾エリアに産業利用、ナノ領域の分析・加工、メディカル・バイオ、超微量分析などの分野で非常に多くのポテンシャル・ユーザーが居るというメリットがある。そこで、これらの分野で放射光を積極的に活用している研究者・技術者に講演とパネルディスカッションをお願いし、利用に当たっての要望や期待を述べていただいた。それらの要望ができるだけ実現されるような計画が期待されている。

研究会プログラム

12月9日(木曜日)

《午後》

13:30-13:40 はじめに：大門 寛

【高分解能光電子分光 / フェルミオロジー】(座長：宮原 恒昱)

13:40-14:05 光電子分光によるフェルミオロジー：溝川 貴司 (東大院新領域)

14:05-14:30 HiSOR における真空紫外・軟X線領域の高分解能光電子分光：島田 賢也 (広大 HiSOR)

14:30-14:55 高分解能角度分解光電子分光で見えてきた多体相互作用：佐藤 宇史 (東北大院理)

14:55-15:20 レーザー高分解能 PES：横谷尚隆 (JASRI/Spring-8)

15:20-15:45 強相関物質の軟X線角度積分・角度分解光電子分光：関山 明 (阪大院基礎工)

15:45-16:00 (休憩)

【ナノ構造の光電子分光】(座長：木村 昭夫)

16:00-16:25 カーボンナノチューブの光電子分光：石井 広義 (都立大理)

16:25-16:50 In/Cu(001)表面相転移の角度分解光電子分光と表面 X 線回折：有賀 哲也 (京大院理)

- 16:50-17:15 高分解能真空紫外・軟X線ビームラインを用いた強相関酸化物薄膜の **in-situ** 光電子分光：
組頭 広志 (近松 彰) (東大院工)
- 17:15-17:40 磁性半導体の光電子分光：岡林 潤 (東大院工)
- 懇親会 (18:00-20:00 カフェテリアにて)

12月10日 (金曜日)

《午前》

【化学物理】(座長：太田 俊明)

- 09:00-09:25 コインシデンス分光による表面内殻励起、オージェ緩和、イオン脱離の研究：間瀬一彦
(KEK-PF)
- 09:25-09:50 放射光による分子の光電離ダイナミクスに関する研究：足立純一 (KEK-PF)
- 09:50-10:15 高輝度放射光でみる内殻励起分子ダイナミクス：上田 潔 (東北大多元研)
- 10:15-10:45 次世代軟 X 線発光分光器の開発：現状と課題：初井 宇記 (分子研)

【表面磁性】(座長：柿崎 明人)

- 10:40-11:05 深さ分解 XMCD 法による表面・界面の観察と三次元磁気解析への展開：雨宮 健太 (東大院理)
- 11:05-11:30 ナノ構造物の表面磁性：中辻 寛、小森 文夫 (東大物性研)
- 11:30-11:55 磁性／非磁性積層膜の間接交換結合と X 線共鳴磁気分光散乱：橋爪弘雄 (奈良先端大)
- 11:55-12:20 表面およびナノサイズ磁性体の軟X線内殻吸収 XMCD 分光 ー円偏光スイッチングの利用ー：
木村 昭夫 (広大院理)

《午後》

【表面界面の電子状態と構造】(座長：木下 豊彦)

- 13:30-13:55 有機・無機絶縁体/金属界面における金属誘起ギャップ状態：木口 学 (北大院理)、
斉木 幸一朗 (東大院新領域)
- 13:55-14:20 **SiO₂/Si** 界面下に誘起された格子歪み ー 位相敏感X線回折法による：矢代 航 (物材機構
ナノマテ研)
- 14:20-14:45 軟 X 線吸収発光分光法による **SiO₂/Si** 界面電子状態のサイト選択的観測：山下 良之 (東大
物性研)
- 14:45-15:10 有機分子／基板の光電子分光：金井 要、関 一彦 (名大院理)
- 15:10-15:35 表面光電子回折ー光電子ホログラムの新しい解析法ー：松下 智裕 (JASRI/Spring-8)
- 15:35-16:00 時間分解 XAFS：近藤 寛 (東大院理)
- 16:00-16:15 (休憩)

【表面顕微鏡】(座長：上野 信雄)

- 16:15-16:40 ナノ構造解析のための **Stereo-PEEM** の開発：大門 寛 (奈良先端大)
- 16:40-17:05 放射光光電子顕微鏡による **NiO(001)**反強磁性磁区ドメインの高エネルギーおよび高空間
分解能観察：奥田 太一 (東大物性研)
- 17:05-17:30 放射光による表面化学マッピング法：朝倉 清高 (北大触媒センター)
- 17:30-17:55 放射光励起 **STM** の開発：江口 豊明 (東大物性研)

12月11日 (土曜日)

《午前》

【境界領域】(座長：吉信 淳)

- 09:00-09:35 シンクロトロン円偏光放射を用いるアミノ酸の絶対不斉合成と生命ホモキラリティーの起
源：井上 佳久 (阪大院工)

09:35-10:10	固液界面の X 線構造解析：伊藤 正時（慶応大理工）
10:10-10:45	DNA の共鳴光電子分光：川合 真紀（東大院新領域）
10:45-11:20	放射光蛍光 X 線分析の応用— 重金属蓄積植物の研究など：中井 泉（東理大理）
11:20-11:55	X 線顕微鏡による「生きた細胞」のサブミクロン観察：竹本 邦子（関西医大）

《午後》

【産学連携、産業利用、応用科学】(座長：大門寛)

13:00-13:15	SPring8 における産学連携：古宮 聡 (JASRI/Spring-8)
13:15-13:30	SPring8 における応用科学利用：小林 啓介 (JASRI/Spring-8)
13:30-13:45	SPring8 の例 (生命科学)：吾郷 日出夫 (理研@播磨)
13:45-14:00	ALS を利用した産業応用研究—工業炭素材料の軟 X 線状態分析—：村松 康司 (原研関西研)
14:00-14:15	東京大学高輝度光源計画：柿崎 明人 (東大物性研)
14:15-15:30	パネルディスカッション：司会進行：大門 寛 パネラー：古宮 聡 (SPring8)、村井 深 (ポストゲノム研究所)、近藤 敏英 (産業立地研究所)、中井 泉 (東京理科大)、川合 真紀 (東大院新領域)、柿崎 明人 (東大物性研)、尾嶋 正治 (東大院工) ほか

初日 (12 月 9 日) 午後には、「高分解能光電子分光／フェルミオロジー」のセッションが始まり、新進気鋭の若手 6 名にご講演をいただいた。

溝川氏は、低次元物質のフェルミ面付近の高分解能光電子分光、特に高温超伝導体に見られるフェルミアークの成長など最近の成果を紹介した。島田氏は HiSOR における真空紫外・軟 X 線領域の高分解能光電子分光ビームラインで、放射光を用いて $686 \mu\text{eV}$ という 1 meV を切る世界最高の分解能を達成したことを報告した。佐藤氏は高分解能角度分解光電子分光でフェルミ面直下に現れる **kink** 構造についての詳細な解析を紹介し、準粒子の起源として磁気的多体相互作用が結論された。横谷氏はレーザーを用いた高分解能光電子分光において、 0.3meV という世界最高の分解能を達成したことを報告した。この技術を用いて超伝導体の低温での臨界温度とギャップの関係などが議論された。関山氏は、彼らが開発した軟 X 線を用いたバルク敏感な光電子分光について報告した。軟 X 線を用いると固体内部の研究に有利だけでなく、共鳴光電子分光の技術も使え、電子状態の解明に強力な手段となる。

次のセッションは、「ナノ構造の光電子分光」と題され、4 名の方にご講演をいただいた。石井氏は単層カーボンナノチューブについて高分解能の光電子分光を行い、朝永-ラッティンジャー液体の実現を初めて実験的に証明した。有賀氏は、**In/Cu(001)** 表面相転移について角度分解光電子分光と表面 X 線回折を用いて研究し、格子系と電子系で異なる相転移温度を持つ特殊な **CDW** 転移であることを見出した。これは表面の 2 次元物質の特異な性質として理解された。近松氏は、独自に開発したレーザー-MBE 装置と高分解能真空紫外・軟 X 線光電子分光装置を組み合わせた装置を用いた強相関酸化物薄膜の **in-situ** 光電子分光の報告を行った。この装置は劈開できない試料や低次元物質の解析を可能にするものであり、**La_{1-x}SrxMnO₃/La_{1-x}SrxFeO₃** 界面の電荷移動が見出された。岡林氏は、希薄磁性半導体の強磁性発現機構について高分解能光電子分光装置を用いて研究した。**Mn** 準位のシフトとフェルミ準位付近の形から **p-d** 交換相互作用が起源であると結論された。

この 2 つのセッションを通して、それぞれの講演者が主に高分解能光電子分光を用いたユニークで先端的な成果を報告し、研究レベルが世界的に最高レベルであることが示された。日本には **VUV・SX** 領域専用の高輝度リングが無いため、これらの研究は強度の弱い第 2 世代の光源や外国の施設を利用するなど苦労して行っているものである。レーザーを用いた研究も光のエネルギーが低いためにブリルアンゾーンの全体が見えないという不便もある。軟 X 線領域でエネルギー分解能の高い光が得られる高輝度光源があると、これらの研究も更にエネルギー分解能が高くなり、ナノ試料についても測定が可能になり、時間分解も可能になるなど新しい展開が期待できる。つまり、これらのハイレベルの研究は高輝度光源という明るい光源の出現によりさらに大きく発展することが予想される。

初日の講演会はここで終わり、18 時から 20 時までカフェテリアでにぎやかな懇親会が行われた。

2 日目 (12 月 10 日) の午前は「化学物理」のセッションで始まった。間瀬氏は独自に開発した小型分析器を用いた脱離イオンとオージェ電子のコインシデンス分光研究について報告した。表面原子を選んで内殻励起し、そのオージェ緩和

とイオン脱離を同時に測定するため励起緩和メカニズムが詳細にわかるようになった。足立氏は、気体分子の光電離過程ダイナミクスを、電子とイオンの同時計測法と画像検出法を組み合わせる研究の結果を報告した。分子内座標系での光電子角度分布、特に振動準位を分離した測定など最先端の結果が示された。上田氏は、多重イオン運動量同時計測などによる内殻励起分子の解離などのダイナミクス研究について報告した。特に、電子のイオン運動によるドップラーシフトの発見が新しい報告である。これらのコインシデンス測定による研究は日本がリードしており、今後の発展が楽しみな分野である。

午前後半のセッションは「表面磁性」であった。木村氏は、Cu 表面における Mn 二次元合金や修飾した Si 表面のナノサイズ Co 磁性体の軟X線内殻吸収 XMCD 分光の研究を発表した。今後のナノ解析においては信号が弱いために、諸外国で行われている円偏光スイッチングができるビームラインを整備することが必要であることが指摘された。雨宮氏は、独自に開発した深さ分解 XMCD 法を用いて、薄膜の磁気モーメントの深さ分析を推進している。薄膜の磁性は奇妙な膜厚依存性を示すが、その起源に界面が重要な役割を果たしているはずであるがよく判っていない。今回の発表では界面付近の磁化を明らかにして考察を進めたこと注目される。中辻氏は、Cu(001)面を N で修飾することによって作成に成功した正方格子に整列した Co ナノドットの表面磁性について報告した。ドットサイズの減少とともに軌道磁気モーメントの割合が大きくなり、表面の役割の重要性が指摘された。橋爪氏は、X 線共鳴磁気分光散乱を用いた磁性/非磁性積層膜の間接交換結合の研究について報告した。Co と Cu の多層膜の磁性が、フェルミ面の電子による量子干渉効果で説明できることが示された。これらの表面磁性は、バルクにはない特異な性質が現れ、学問的にも魅力的であるのみならず、ハードディスクなどの応用にも直結した分野である。しかしながら、磁区が小さいため精度の良い解析には顕微鏡のような微視的解析が必要であり、光が絞れる高輝度光源によって大きく進展する分野である。

2日目午後の前半のセッションでは、表面界面研究分野の新進気鋭の若手6名にご講演をいただいた。木口氏は、無機物、或いは有機物の薄膜と金属との界面に生じるギャップ中状態を初めて発見し、観測した結果について報告した。下地や薄膜を変えながら、軟X線吸収スペクトルで非占有状態の観測を行い、吸収端のプリエッジ状態をギャップ状態とした。本来、基板金属の DOS との関連があるはずなので、今後軟X線発光分光実験を行うことにより更なる発展が期待できる。矢代氏はX線の構造解析に、位相敏感型な解析を取り入れることで、原子配列のみならず、面内、面直方向に生じる界面歪の大きさを定量的に導き出している。この方法はその場観察も可能だということで、実際の薄膜生成条件の評価など、応用上も期待できそうである。山下氏は発光分光を用い、シリコン酸化膜におけるサイト選択的な界面電子状態についての報告を行った。これまでの光電子分光であまりであった情報がかなりはっきりしてきた印象である。酸素の吸収端での測定に限られており、今後はシリコンの吸収端での測定に発展していくことでさらに期待が持てそうである。金井氏は、X線から赤外線にいたるまでの様々な波長の光を用いた分光法を駆使し、有機薄膜と基板との界面の情報を得ている。今後は顕微分光に発展させていきたいとのことであった。松下氏は、光電子回折像から原子の3次元配置を解析する方法に関し、新たな提案を行った。これまでの原子モデルを仮定して、その回折パターンを計算する手法や、フーリエ変換を行う手法とは異なり、散乱パターンから直接的に散乱源となる原子位置を追い込んでいく手法で、今後、実際の表面界面系で、面白い結果が出てくることを期待したい。近藤氏は、パルス分子線時間分解 XAFS を用いた表面における触媒反応について講演された。今後放射光源の高輝度化が進むことで、さらに高速の化学反応の追跡など、可能性が広がりそうである。以上のように、本セッションでは、内容的にも高度な発表がなされ、高輝度放射光の利用が可能になった暁には、実際に活躍されるであろう方たちの面白いアイデアをうかがうことができた。

午後の後半は、「表面顕微鏡」のセッションであった。大門氏は、従来の光電子顕微鏡では不可能だった構造解析まで行える新しい光電子顕微鏡の提案を行った。独自に開発した「立体原子顕微鏡」の手法を応用し、ナノサイズの粒子の電子状態と原子構造とをそれぞれ3次元的に測定できるもので、今後の開発が期待される。奥田氏は、放射光光電子顕微鏡を用いた NiO(001)の反強磁性磁区ドメインの高エネルギーおよび高空間分解能観察について報告した。NiO は複雑なドメイン構造を持つが、元素ごとの像が取れるという光電子顕微鏡の利点を用いて解析を進め、O 吸収端による像が双晶によるものであることを明らかにした。朝倉氏は、放射光による表面化学マッピング光電子顕微鏡の開発の現状について紹介した。Wien フィルターを使用した新しいもので、今後の開発が期待される。江口氏は、放射光励起 STM の開発について報告した。先端部以外を絶縁物で覆うことなどにより着実に分解能が向上されてきている。顕微鏡の分解能は、装置の分解能が良くても光が弱いとその性能を発揮できない。今後のナノテクノロジーやバイオ分析のためにも、高輝度光源の実現が待たれる。

3日目(12月11日)の午前は「境界領域」のセッションであり、分子やバイオ関連の研究が紹介された。井上氏は、生命ホモキラリティーの起源という大きな問題に対して、シンクロトン円偏光放射を用いるアミノ酸の絶対不斉合成という観点からの研究報告を行った。隕石中のアミノ酸という宇宙規模の微視的研究にも放射光の有効性が示された。伊藤氏は、固液界面での水分子の会合構造について、**X**線構造解析による研究報告を行った。**Cu(111)**面上に水分子が平面的に規則構造を作っていることが示された。川合氏は、**DNA**の電気伝導というバイオナノテクノロジーの基礎となる物性の起源について、共鳴光電子分光を用いて研究した結果について紹介した。ヨウ素をドーブすると**G**にラジカルができ、局在したポーラロンホッピング伝導であることが示された。中井氏は、放射光蛍光**X**線分析を用いての重金属蓄積植物の研究について紹介した。重金属を蓄積する植物や動物は多いが、何のために蓄積するかなどの解明のためには細胞のどの部位にどんな状態で蓄積されているかを調べる必要がある。放射光を用いると、細胞が生きたままの状態で化学状態が分析できる。高輝度光源を用いると微小分析ができるために細胞内の部位が簡単に特定できるようになることが期待される。竹本氏は、バナジウムを蓄積するホヤの細胞を放射光**X**線顕微鏡を用いて「生きた細胞」について観察を行った研究を紹介した。**ESRF**のサブミクロンのビームを用いてマイクロ**XAFS**を行い、血球細胞内の特定の位置に3価と4価で蓄積されていることを明らかにした。これらのバイオ関連の先端的研究にも、放射光の持つエネルギー連続性が重要な役割を果たしており、特に軟**X**線が高輝度になることによってさらに高い分解能で生体物質の解析ができるようになることが期待された。

三日目(12月12日)の午後は「産学連携、産業利用、応用科学」のセッションであり、産業利用のポテンシャル・ユーザーや応用科学のユーザーの利用に当たっての要望や期待を述べていただいた。古宮氏は、**SPring8**における産学連携に実際に取り組んでいる立場から、ニーズは高いので放射光でしか測定できない手法を用意して、使いやすいシステムで提供することが重要であると述べられた。小林氏は、**SPring-8**においてナノテク支援によって応用科学利用を促進している現状を紹介された。大学人が主導した研究が多いこと、ニーズとシーズを合わせる明確な企画を立てることが重要であることが指摘された。吾郷氏は**SPring-8**の蛋白解析ハイスループットファクトリーについて紹介され、多くの成果を示された。**X**線のエネルギーについては、当面**S**の吸収端の利用も続くこと述べられた。村松氏は、いぶし瓦など産業の要望を入れた放射光分析をしている立場から、実材料の分析のできる低真空の装置の整備が必要であると述べられた。

その後、柿崎氏が東京大学高輝度光源計画の現状の詳細について報告し、それらを踏まえてパネル討論に入った。近藤氏は、産業立地研究所で産業利用を促進する立場から、大学の成果の利用と直接利用の場合に、手続き、料金、夜間利用、トライアルユースの世話など使い勝手の良さの重要性を指摘された。村井氏は、大学の技術移転のポストゲノムベンチャーモールを立ち上げている立場から、蛋白結晶解析の市場性について話された。小宮氏から、産業利用には迅速性、効率性、計画性が必要で、実施しているうちに知的財産が蓄積されることが指摘された。村松氏から**SPring-8**も含めて軟**X**線のビームラインが足りないことが指摘された。小林氏から何のために産業利用を取り込むかを明確にする必要があることが指摘された。

その後、大学人としての立場から3人の方にご意見を伺った。川合氏は、軽元素の分析に軟**X**線が必要なこと、表面研究には試料調整などの準備に多くの時間が必要なのでタイムシェアのできる装置が必要なこと、領域創成プロジェクトが進むことなどを指摘された。中井氏は、大学の人材育成、学術の発展と豊かな社会の実現に放射光が重要な役割を担っており、広報も重要なこと、アカデミックな人にも新規参入の支援が必要なこと、などを指摘された。尾嶋氏は、高輝度光源による**100nm**、**100 μ eV**、**100nsec**オーダーの微小分析に期待すること、産学連携を産業界の寄与の度合いから**4**段階のレベルに分けたとき、現在の社会情勢では大学側の寄与を多くする必要があることなどが指摘された。

最後に上田東京大学物性研究所所長が挨拶された。東京大学の高輝度光源計画は物質研究にとって必須の施設として推進していること、法人化が済んだことにより実現の条件が具体的にあって推進しやすくなったこと、(実現のためには東京大学の強力な推進姿勢が必要なため)東京大学にとっても基盤的研究設備であるという位置づけが必要なこと、基礎から産学連携までの応用分野の広がりを実現への必須条件であることなどが述べられた。

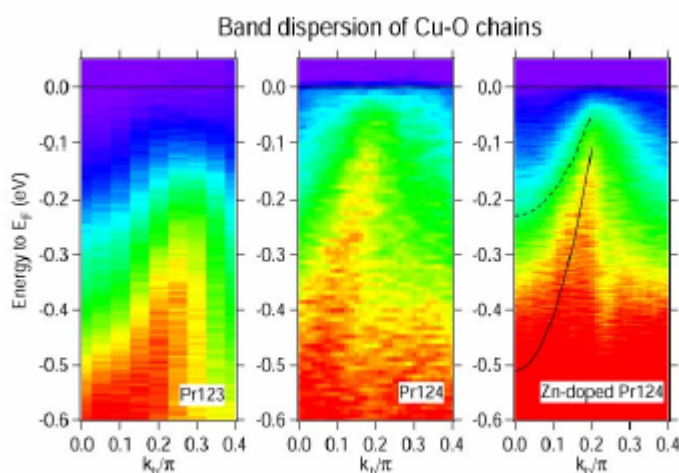
今回の研究会を終えて、高輝度光源が実現した暁には、多くの研究者が素晴らしい成果を出すことができ、また産業利用にも大きく役立つものであることが再確認された。また、多くの要望が出され、それらをできるだけ実現できるような計画が期待されている。

(世話人代表：奈良先端科学技術大学院大学 大門 寛)

東大新領域、溝川 貴司

Fermiology and photoemission spectroscopy*Graduate School of Frontier Sciences, U. of Tokyo, Takashi Mizokawa*

超伝導・電荷密度波・スピン密度波などの電子物性を理解するためには、固体中の電子が示すフェルミ面の形状を知ることが不可欠である。元素置換によるドーピングによって電子物性の制御を行う物質ではドーパントによる散乱のために **de Haas-van Alphen** 効果の実験が困難となり、角度分解光電子分光がフェルミ面の形状を観測する貴重な実験手法となる。本講演では、面白い電子物性を示す **1** 次元および **2** 次元的な物質のフェルミ面を角度分解光電子分光によって観測した例を紹介し、フェルミ面の形状から超伝導や電荷密度波への不安定性を議論する。図は、**1** 次元的なフェルミ面を持つ銅酸化物の角度分解光電子分光の結果であり、そのフェルミ波数は **4** 倍周期の電荷密度波が重要であることを示唆している。



広島大学放射光科学研究センター、島田 賢也

High-resolution photoemission spectroscopy in VUV-SX region at HiSOR*HSRC Hiroshima U., Kenya Shimada*

三次元物質のフェルミ面は励起光エネルギーを可変にすることで完全に調べることができる。また銅酸化物高温超伝導体や層状半導体など二次元電子系と考えられている系についても遷移行列要素のエネルギー依存性や、弱いながらも存在する面直方向の分散は一般に無視できない。近年、光電子分光装置のエネルギー分解能、角度分解能が著しく向上している。真空紫外・軟X線領域の高エネルギー分解能の放射光源と組み合わせた高分解能角度分解光電子分光実験への期待はますます高まりつつある。

広島大学小型放射光源 (**HiSOR**) にはリニアアンジュレータービームライン (**BL-1**) およびヘリカルアンジュレータービームライン (**BL-9**) があり、それぞれ **26 eV~300 eV** および **7 eV~40 eV** の放射光を用いた高分解能低温角度分解光電子分光実験を行っている。光電子分光実験の全エネルギー分解能は典型的には $h\nu=122\text{ eV}$ において **16meV**、 $h\nu=40\text{ eV}$ において **8meV**、 $h\nu=7\text{ eV}$ において **<2 meV** となっている。最近、放射光実験でも鉛やニオブなどの超伝導ギャップ

が直接観測されている。本講演では **HiSOR** のビームラインの現状と高分解能角度分解光電子分光実験の例をいくつか報告する。当センターは **SPring-8** (**JASRI**、理研、原研) との共同研究により硬 X 線光電子分光プロジェクトを推進している。その現状についても簡単にふれたい。

O-03 高分解能角度分解光電子分光で見えてきた多体相互作用

東北大院理、佐藤 宇史

Many-body interaction observed by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy

Tohoku Univ., Takafumi Sato

近年の高分解能角度分解光電子分光(**ARPES**) の劇的な分解能向上により、高温超伝導体を中心とした様々な物質系において、フェルミ準位近傍におけるバンド分散に折れ曲がり「**kink** 構造」が観測され、現在その起源と特異物性発現機構の関連について大きな論争が繰り広げられている。我々はこれまで、高輝度放射光と室内光源を併用して、ホールおよび電子型高温超伝導体におけるフェルミ準位近傍のバンド分散を精密決定して明確な **kink** 構造を観測し、その波数・温度依存性等から、多体相互作用が磁氣的起源である事を提案してきた。さらに最近、我々は **ARPES** 測定の測定対象物質を銅酸化物高温超伝導体から拡張し、コバルト酸化物、ルテニウム酸化物、**V** 族半金属、グラファイト、低次元電荷密度波化合物等においても **kink** 構造の観測に成功している。本講演では、高温超伝導体を含むこれらの最新の **ARPES** 実験結果を紹介し、フェルミ準位近傍における多体相互作用の普遍性・物質依存性について詳細に議論する。

O-04 レーザー高分解能 PES

JASRI/SPring-8, 東大物性研 ^A, 理研/**SPring-8B**, **CAS**^C, 横谷 尚睦、木須 幸 ^A, 下志万 貴博 ^A, 津田 俊輔 ^A, 辛 埴 ^{A, B}, 富樫 格 ^B, 渡部 俊太郎 ^A, **C.Zhang**^C, **C.Chen**^C,

Ultrahigh-resolution Laser PES

JASRI/SPring-8, **ISSP**, **UT**^A, **RIKEN/SPring-8B**, **CAS**^C, **T. Yokoya**, **T. Kiss**^A, **T. Shimojima**^A, **S. Tsuda**^A, **S. Shin**^{A, B}, **T. Togashi**^B, **S. Watanabe**^A, **C.Zhang**^C, **C.Chen**^C,

光電子分光は物質の電子状態を直接的に観測する実験手段である。光電子分光装置の高分解能化と低温化により、物性と密接に関連したフェルミ準位極近傍の電子状態をより高精度で研究できるようになった。最近我々は、物性研究所渡部研が開発した高分解能軟 x 線レーザーを励起光源として用いることで、数百マイクロ **eV** の分解能を達成した。また、本装置を用いて、新規超伝導体の研究を行っている。本講演では、レーザー光電子分光装置の概要と、本装置を用いて得られた超伝導体研究について、**CeRu₂**, **MgB₂**, **Na_{0.35}CoO₂·1.3H₂O** 超伝導体を例に報告する。

都立大、広島大^A、産総研^B、奈良女子大^C、石井 広義、塩澤 秀次^A、木原 英夫、高山 泰弘、宮原 恒あき、鈴木 信三、阿知波 洋次、片浦 弘道^B、吉岡 英生^C、東口 光晴^A、有田 将司^A、仲武 昌史^A、島田 賢也^A、生天目 博文^A、谷口 雅樹^A

PES of Carbon Nanotubes

Tokyo Metro. U., Hiroshima U.A, AISTB, Nara Women's U.C, Hiroyoshi Ishii, Hidetsugu Shiozawa^A, Hideo Kihara, Yasuhiro Takayama, Tsuneaki Miyahara, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Hiromichi Kataura^B, Hideo Yoshioka^C, Mitsuharu Higashiguchi^A, Masashi Arita^A, Masashi Nakatake^A, Kenya Shimada^A, Hirofumi Namatame^A, Masaki Taniguchi^A

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は、理想的な 1 次元導体であると考えられ、朝永-ラッティンジャー液体 (TLL) 状態が実現しているという理論的予測や実験結果が多く出されている。しかし、試料の質などの実験的困難さによって、統一的な見解が得られていない^[1]。我々は高純度単層カーボンナノチューブ (SWNT) の電子状態を、高分解能光電子分光によって調べたので報告する^[2, 3]。

実験は KEK-PF と広大 HiSOR の放射光を利用して行った。SWNT のフェルミ準位 (EF) 近傍の高分解能光電子スペクトル (30 eV の光子エネルギーで分解能 13 meV) は、Au (通常の金属) のスペクトルとは全く異なった温度変化を示した。10 K のスペクトルでは、 EF 付近の強度が $ED.46$ (E は EF から測った結合エネルギー) のべき乗則に従って急激に減少し、温度上昇にともない EF 上に裾構造が現れた。また、 EF 直上強度も温度 T に対して $T0.48$ (指数はスペクトル関数の指数と実験精度内で同じ) のべき乗則に従って変化した。これらのべき乗の振舞いは、SWNT において TLL 状態が実現していることを示している。

[1] M. Bockrath: Nature 426 (2003) 511.

[2] H. Ishii *et al.*: Nature 426 (2003) 540.

[3] 石井広義、片浦弘道：物理学会誌 59 (2004) 703.

京大理、有賀 哲也

Angle-resolved photoemission and surface X-ray diffraction of the surface phase transition on In/Cu(001)

Graduate School of Science, Kyoto U., Tetsuya Aruga

Cu(001) 表面上の In 単原子層においては、被覆率と温度に応じて多数の相が生じる。これらのいくつかは温度変化に伴って可逆的に相転移する。ARPES によると、In 吸着により生じた表面共鳴バンドが、高温相では 2 次元自由電子的な Fermi 面を形成するが、温度を下げるるとともに Fermi 準位においてエネルギーギャップを生じることがわかった。このことから、これらの相転移は(広義の) 電荷密度波 (CDW) 相転移に属することがわかる。相転移の駆動力を明らかにするために、CDW ギャップの温度依存性を測定したところ、低温からゆるやかに減少し転移温度に近づくと急激に変化するという、弱結合 CDW の理論に一見すると良く一致する結果が得られた。一方、表面 X 線回折により格子系の振る舞いを観測すると、電子系の転移温度 (405 K) より 50K ほど低い温度で秩序一無秩序型の転移が起こっていることが分かった。

これらの結果から、この表面における CDW 転移は形式的には強結合型に分類されるものの、通常理解と異なり、格子系の転移温度と電子系の転移温度が近接しており、電子系と格子系のエントロピーが競争的/協奏的に働いているものと理解される。このような振る舞いは、バルクの金属電子系と表面の 2 次元物質が結合した系に特徴的なものであることを指摘する。

O-08 高分解能真空紫外・軟X線ビームラインを用いた強相関酸化物薄膜の in-situ 光電子分光

東大工、組頭 広志

In-situ synchrotron-radiation photoemission study of transition metal oxide films

Department of applied chemistry, The University of Tokyo, Hiroshi KUMIGASHIRA

銅酸化物における高温超伝導や Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗効果等、強相関遷移金属酸化物は非常に興味深い物性を示す。近年、レーザーMBE 製膜技術の急速な進歩によって、原子レベルで平坦な表面・界面を持つこれらの酸化物薄膜・人工格子の作製が可能となってきた。このレーザーMBE 製膜技術と放射光光電子分光を組み合わせることにより、1) 劈開性を持たない 3 次元物質のバンド構造の実験的決定、2) 基板応力を利用した 2 軸性圧力下での光電子分光測定、3) 人工格子構造を利用した新規物質の光電子分光測定、が可能となる。特に、ナノ・ドット (0 次元)、ナノ・ワイヤー (1 次元)、量子井戸 (2 次元) 構造を作製し、次元性が電子状態に与える影響を調べることで、強相関酸化物の「構造制御」による物性解明・物質開発といった新しい研究展開が期待される。

これらの実現には、レーザーMBE 装置と光電子分光装置を超高真空下で連結した装置が必要である。そのため当研究室では KEK-PF において「レーザーMBE-光電子分光複合装置」の建設・改良を行った。レーザーMBE により表面を原子レベルで制御した薄膜を作製し、試料評価槽において表面の結晶性および清浄性を評価した後、光電子測定槽に搬送する。また、レーザーMBE では、同一基板上に異なる薄膜を複数同時成長可能であり、この薄膜ライブラリーを、放射光光電子分光で測定することにより、組成・バンド幅・次元性といった電子論的パラメーターの異なる薄膜の一括電子状態マッピングが可能である。本講演では、KEK-PF の真空紫外ビームライン BL-1C を用いた $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 薄膜のバンド構造・フェルミ面の研究例と、軟X線アンジュレータビームライン BL-2C における $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 超格子界面の電子状態研究について報告する。

O-09 磁性半導体の光電子分光

東大工、岡林 潤

Photoemission study of diluted magnetic semiconductors

University of Tokyo, Jun Okabayashi

III-V 族希薄磁性半導体におけるキャリア誘起強磁性の発現機構の解明に、電子構造の理解は不可欠である。これまでに光電子分光やバンド計算により Mn 3d 準位の位置など、おおまかな電子構造は調べられているものの、高分解能光電子分光を用いたフェルミ準位近傍の測定温度依存性は調べられておらず、強磁性転移に伴う電子構造の変化を明らかにする必要がある。強磁性発現のメカニズムとして、p-d 交換相互作用、二重交換相互作用などが第一原理計算により候補として挙げられているが、電子相関を考慮したフェルミ準位近傍の電子構造を詳細に調べることが、発現機構解明に答えを与えてくれる。そこで、分子線エピタキシー(MBE) により作製した $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 試料を大気中に出すことなく搬送し、光電子分光における温度変化測定を行ない、強磁性転移によるスペクトル変化を観測した。

実験は、KEK-PF BL-1C に光電子分光装置と MBE を連結させたシステムを用い、Mn 組成 $x=0.03, 0.05, 0.07$ の試料を作製し、その場測定(in-situ) 光電子分光測定を行なった。価電子帯全体に広がる Mn 3d 準位が強磁性転移により低結合エネルギー側にシフトし、フェルミ準位のシフトに対応する。低温成長 GaAs に対して、Mn ドープによりフェルミ準位近傍に新しい状態が形成され、この状態は、Mn 3d 準位と価電子帯頂上の As 4p 準位の混成により出現したものと解釈できる。金属的な電気伝導を示すにも関わらず、明瞭なフェルミエッジは観測されない。この結果は、光学スペクトルでの非 Drude 的な振るまいと一致しており、単純な 2 重交換相互作用のモデルでは説明が難しい。p-d 混成を通して

Mn イオンによって偏極されたキャリアが伝導を担うものと考えられる。これは、金森らにより定式化されつつある伝導電子の運動エネルギーの利得による強磁性発現機構と共通している。

O-10 コインシデンス分光による表面内殻励起、オーজে緩和、イオン脱離の研究

物構研、間瀬 一彦

Study of surface core transitions, Auger decays and ion desorption using coincidence spectroscopy

IMMS Kazuhiko Mase

本講演では我々が最近開発した電子一極角分解イオンコインシデンス分光法（内殻励起終状態あるいはオージェ終状態を選別して脱離イオンの収量、質量、脱離極角、運動エネルギーを測定する分光法）とオージェー光電子コインシデンス分光法（特定の内殻イオン化に由来するオージェ電子を測定する分光法）を紹介するとともに、それによって得られた最新の研究成果、将来の展望を紹介する。

凝縮 H_2O 、凝縮 NH_3 の $4a_1 \leftarrow \text{O(N)} 1s$ 内殻共鳴励起($4a_1$ は O-H(N-H) 反結合性の最低非占有軌道) に由来する H^+ 脱離機構を研究し、1) $4a_1 \leftarrow \text{O(N)} 1s$ 共鳴励起による $(\text{O(N)} 1s)\text{-}14a_1^1$ 状態の生成、2) $\text{O(N)} 1s$ 正孔の寿命内における O-H(N-H) 伸張、3) スペクテーターオージェ過程、4) イオン脱離、という4段階の脱離機構を提案した。さらに電子一極角分解イオンコインシデンス分光の結果からスペクテーターオージェ後に $\text{HO-H(H}_2\text{N-H)}$ 変角運動が進行することを見出した。また、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器とミニチュア円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)を同軸同焦点で配置した新しいオージェー光電子コインシデンス分光装置を開発し、 Si(111) 、凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3$ の Si LVV オージェー $\text{Si } 2p$ 光電子コインシデンススペクトルを測定してオージェ過程の詳細の研究を進めている。オージェ過程の詳細に関する基礎研究は発展途上にあり、個々の表面原子サイトを選別したオージェ、shake up 内殻励起に由来するオージェ、原子間オージェ、強相関物質のサテライト内殻光電子ピークに対応するオージェなど、興味深い現象はほとんど解明されていない。本装置の開発によってオージェ過程の研究は大きく発展すると期待される。

O-11 放射光による分子の光電離ダイナミクスに関する研究

高エネ機構 Photon Factory、足立 純一

Study on molecular photoionization dynamics with synchrotron radiation

KEK-PF, ADACHI Jun-ichi

放射光技術の進展により、分子の光電離過程の動的挙動に関する研究が可能となり、活発に研究が行われている。光電離現象はいまだ明確に説明することが困難な現象が残されており、多くの研究者の注目を集めている。ここでは、いくつかのグループによる分子の光電離ダイナミクスに関する研究の現状と課題について紹介する。そして、私たちが行っている同時計測法と画像検出法を活かした基本分子の内殻光電離過程に関する研究成果と今後の方針を示す。光電離ダイナミクスの研究は、真空紫外・軟 X 線領域の放射光の利用により初めて系統的な研究が可能になった分野といえる。高輝度の放射光を利用し、基本的分子の光電離の部分断面積測定・角度分布測定により、光電離過程における動的挙動・完全実験・多重電離・形状共鳴・Cooper 極小・非 Franck-Condon 挙動・振電相互作用・内殻ホール動的局在化・non dipole 効果などが研究・議論されている。講演では、特に、分子の内殻光電離過程における形状共鳴・内殻ホール動的局在化・non dipole 効果の3つの主題について、最近私たちが得た成果を紹介する。(1) CO 分子の $\text{C}1s$ 光電離および CO_2 分子の $\text{O}1s$ 光電

離について、形状共鳴領域にて振動準位を分離した分子座標系光電子角度分布(MFPAD)を測定した。CO分子については、解離性ポテンシャル曲線を持った $1s \rightarrow \sigma^*$ 遷移を経た電離であることにより結果を説明できることを示す。(2) CO₂分子のO1s光電離について、 $e-CO^+-O^+$ の3重コインシデンス信号を観測し、分子の向きを決めたMFPADを測定した。内殻ホールの動的局在化により対称性が破れた光電離放出を観測したことを紹介する。(3) N₂分子のN1s光電離について、実験室系光電子角度分布を測定した。論争的になっているnon dipole効果は大きくないことを示す結果が得られたことを示す。また、新しい試みと今後の計画についても可能な限り紹介する予定である。

O-12 高輝度放射光でみる内殻励起分子ダイナミクス

東北大多元研、上田 潔

Nuclear dynamics of core-excited molecules studied by high-brilliance synchrotron radiation

Tohoku University, Kiyoshi Ueda

孤立分子系の内殻励起状態は基底状態と異なった安定構造をとったり、あるいは解離的であったりするために、単色性の高い軟X線を用いて内殻励起状態を生成した時点から、分子変形あるいは分子解離が進行する。この核の運動と競争するようにオージェ電子緩和が起り、分子は新たなポテンシャル面に沿って解離する。この過程をストロボ撮影するいくらかの試みについて紹介する。(1) アセチレン分子(HCCH)から内殻励起状態を経て水素分子イオンを生成する分子内反応の核の運動を多重イオン運動量同時計測により捕らえた。(2) 直線偏光した単色軟X線を用いて四フッ化炭素分子(CF₄)のF1s電子を最低非占有状態に励起すると、C-F結合が1本だけ偏光軸に沿って伸びて解離するが、この運動をオージェ電子分光で捕らえた。(3) オージェ電子は解離しつつあるF原子から放出されるが、その電子がCF₃フラグメントにより散乱される様子をオージェ電子-イオン同時計測を用いて捕らえた。

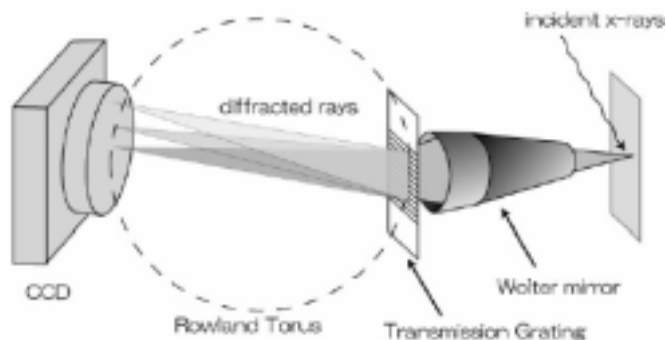
O-13 次世代軟X線発光分光器の開発：現状と課題

分子科学研究所、初井 宇記

Recent progress in the development of a novel transmission-grating spectrometer for soft x-ray emission studies

Institute for Molecular Science, Takaki Hatsui

透過型回折格子を備えた、軟X線発光分光用の新奇光学デザインを提案している。このデザインは、高効率と高エネルギー分解能を同時に実現することが可能なデザインであり有望と考えられる。しかし光学配置が特殊なため汎用の光学素子を利用することができない。そこで現在、各光学素子の開発を行っている。光学素子のうち、Wolter鏡、CCD検出システムについてはほぼ要求する性能を達成している。透過型回折格子については試作品の評価を現在行っている。講演では、現在の進捗状況を報告したい。



O-14 深さ分解 XMCD 法による表面・界面の観察と三次元磁気解析への展開

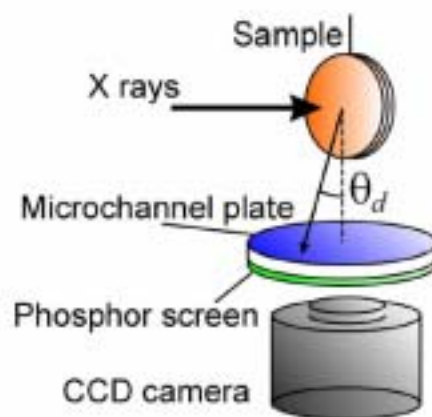
東大院理、分子研 A、雨宮 健太、松村 大樹、阿部 仁、坂井 延寿、大槻 匠、横山 利彦 A、太田 俊明

Observation of surface and interface with the depth-resolved XMCD technique and development to the three-dimensional magnetic analysis

Grad. Sch. of Sci. U. of Tokyo, IMS^A, Kenta Amemiya, Daiju Matsumura, Hitoshi Abe, Enju Sakai, Takumi Otsuki, Toshihiko Yokoyama^A, Toshiaki Ohta

磁性薄膜における表面・界面の重要性は改めて述べるまでもないが、表面・界面と内部がそれぞれどのような磁気状態にあるのかを定量的に分析するのはなかなか困難である。最近我々は、図に示すように電子収量 XMCD 測定の際に電子を検出する角度(θ_d)によって検出深度が異なることを利用して、深さ分解 XMCD 法を開発した。よく知られているように XMCD は元素選択性や定量性にすぐれているので、これに深さ方向の情報を加えることで薄膜の磁気状態をより詳しく知ることが可能になった。

本講演では、この手法を用いて解析した Fe 薄膜の磁化の深さ方向分布や、Ni 薄膜表面への分子・原子吸着の磁気異方性への影響を紹介する。前者では Fe の表面層と内部層の磁化が膜厚によって劇的に変化すること、後者では最表面層の XMCD スペクトルが吸着によって大きく変化する様子を明らかにする。さらに、高輝度光源を用いて入射ビームを μm 以下まで絞ることによって水平方向にも分解能をもたせた、三次元磁気分析の可能性について議論する。



O-15 ナノ構造物の表面磁性

東大物性研、中辻 寛、小森 文夫

Surface magnetism of nanostructures

ISSP, Univ. of Tokyo, Kan Nakatsuji, Fumio Komori

Cu(001) 表面に窒素が 0.3ML 吸着すると、5nm 四方の窒素吸着領域の隙間に、幅 2nm、周期 7nm の Cu 清浄面の正方格子グリッドパターンが残る。この自己組織テンプレート上に Co を蒸着すると、1 層目は Cu 清浄面上に、2 層目はグリッドの交差点に選択的に成長する結果、2 原子層高さの Co ドットが正方格子配列を形成する。このようなナノサイズの磁性体規則配列は、高密度磁気記憶媒体などへの応用面からも重要で、孤立した Co ナノドットの磁性及びそれが互いに繋がる際の磁気相互作用に興味もたれる。また Co ドットは Cu 清浄面だけでなく窒素面上にも広がっており、窒素面上にある Co が磁性に及ぼす影響を知ることが重要である。本研究では Co の磁気モーメントと 3d 電子状態、窒素-Co 界面電子状態を、XAS および XMCD を用いて調べた。測定は、グリッド面、窒素飽和面及び Cu 清浄面上の Co について行った。使用したビームラインは KEK-PFBL7A、11A と SPring-8 BL25SU である。試料は超高真空中で作成し、その場測定を行った。これまでの STM および XPS 測定により、窒素飽和面上では 1-2 原子層高さで直径数 nm のドットがテラス上にランダムに分布すること、窒素原子は Co 島の最表面に析出することがわかっている。Co L 吸収端の XMCD から見積もられる軌道/スピン磁気モーメント比は、グリッド、窒素飽和、Cu 清浄面上のどの場合にも、Co 平均膜厚の減少と共に増加した。これは、3d 電子が局在した”表面”原子数の増加によると考えられる。このことは、多重項構造あるいは終状態効果によるサテライトと考えられる肩構造が、Co 2p XAS スペクトルに観測されることからわかる。

窒素飽和面での $N 1s$ XAS /XPS スペクトルは、 $Co 3d-N 2p$ 結合や、 N から周囲への電荷移動を示唆しているが、軌道/スピン磁気モーメント比の増加の様子に、窒素面の有無による差異はみられなかった。ナノ構造物の磁性をさらに定量的に議論するには、超常磁性領域における XMCD を用いた全磁気モーメントの測定や、 $3d$ 電子状態の測定が必要である。

O-17 表面およびナノサイズ磁性体の軟X線内殻吸収 XMCD 分光 —円偏光スイッチングの利用—

広島大学大学院理学研究科、木村 昭夫

Soft x-ray XMCD study on the surface and nano-sized magnets using the helicity modulation method.

Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., Akio Kimura

現在では内殻吸収磁気円二色性 (XMCD) 分光は、磁性研究の標準ツールとなっていると言っても過言ではない。この実験手法の一番の売りはやはりスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントを分離した定量解析が可能なところであろう。それを利用してこれまで磁性薄膜のもつ様々な観点からの磁性の起源の解明に重要な役割を果たしてきた。今後さらに重要なのは、表面に吸着された1次元原子鎖、および原子1個—数個から構成される0次元ナノドットについても正確にモーメントの決定を行う必要がある。この場合、表面敏感な全電子収量法を用いたとしてもバックグラウンドを除いた吸収強度が小さいため高精度な測定が要求される。おそらく外部磁場だけでなく、入射光円偏光の交流スイッチング測定が必要であろう。現在では ESRF の ID8 において、ELETTRA の Carbone のグループがこのような微小磁性体の XMCD 分光に成功している。

一方、国内では最近 SPring-8 の軟X線ビームラインでアンジュレータを用いた円偏光スイッチング測定が始まっている。我々も BL-25SU のツインヘリカルアンジュレータを利用して、まずは補償点においてマクロな磁化を持たない強磁性化合物について測定をし、その有用性を確かめた^[1]。さらに理論的には基底状態が強磁性と予言されている $c(2 \times 2)CuMn$ 表面二次元合金に適用し、精度よく XMCD シグナルを捕まえることに成功し、40K 以上ではキュリーワイス則に従う常磁性状態であることを明らかにした^[2]。この場合、XMCD シグナルは2

[1] S. Qiao et al., Phys. Rev. B 70 (2004) 134418.

[2] A. Kimura et al., submitted.

[3] T. Xie et al., J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004).

O-18 金属—絶縁体界面における金属誘起ギャップ状態

北大院理、東大院新領域 A、木口 学、斉木 幸一朗^A

Metal induced gap states at metal -insulator interface

Graduate School of Science, Hokkaido Univ., Graduate School of Frontier Sciences, Univ. of Tokyo^A, Manabu Kiguchi, Koichiro Saiki^A

異なる物質が接したヘテロ界面では、それぞれの単体にはない新たな物性の発現が期待される。特に金属/絶縁体界面は極薄ゲート絶縁膜などの応用面、ギャップ narrowing など基礎科学の面から近年注目されてきた。しかし、良質な界面の作製、界面の電子状態の検出法に課題があり、特徴的な電子状態はあまり明らかにされていなかった。本研究では、分子

線エビタキシー法を用いる事で制御された界面を作製し、界面の電子状態検出法として元素選択性を有する x 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)を用いることで、先に挙げた課題をクリアーし、界面の電子状態について研究を行った。実験はアルカリハライド/金属と飽和炭化水素/金属界面について研究を行った。

(1) アルカリハライド/金属界面:単層膜の NEXAFS において Cl 吸収端前に **pre-peak** が観測された。電子分光、理論計算を組み合わせることで **pre-peak** が局所的な化学結合に由来するものではなく、金属と絶縁体が近接することによって形成されるギャップ内準位、すなわち金属誘起ギャップ準位(MIGS)に由来することが明らかになった。本研究により **MIGS** を実験的にはじめて検出し、さらに金属と絶縁体界面にも **MIGS** が形成される事を明らかにした。さらに、**MIGS** の浸み込み長がアルカリハライド 1 原子層程度、侵入長はアルカリハライドのバンドギャップに依存し金属に依存しない、アニオンに局在した準位である、ことを明らかにした。

(2) 飽和炭化水素/金属界面: 単層の **TTC** 膜の NEXAFS においても C 吸収端前に **pre-peak** が観測され、有機絶縁体/金属界面においても **MIGS** が形成されることが明らかになった。従来、有機/金属界面のバンドアライメントを説明するため界面準位の存在は示唆されていたが、本測定により界面準位が確かに存在する事が明らかになった。さらに基板を **Cu** と **Ni** と変えて実験と理論計算を行い、金属の d バンドのエネルギー位置と **MIGS** 形成について検討を行った。

O-19 SiO_2/Si 界面下に誘起された格子歪み— 位相敏感X線回折法による

物材機構ナノマテ研、東大物性研 A 、JASRI/SPring-8 B 、武蔵工大工 C 矢代 航、三木 一司、隅谷 和嗣 A 、高橋 敏男 A 、依田 芳卓 B 、高橋 健介 C 、服部 健雄 C

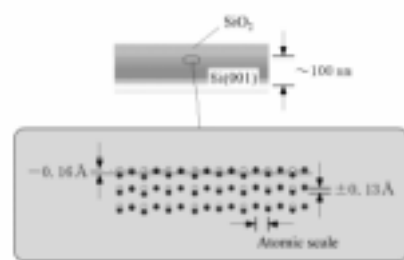
Strain field under SiO_2/Si interface with using the phase-sensitive X-ray diffraction technique

NML NIMS, ISSP U. of Tokyo A , JASRI/SPring-8 B , Fac. of Eng. MIT C , Wataru Yashiro, Kazushi Miki, Kazushi Sumitani A , Toshio Takahashi A , Yoshitaka Yoda B , Kensuke Takahashi C , and Takeo Hattori C

現在の半導体デバイスにおいては、界面付近の歪みを制御することが、さらなる高性能化のためのキーテクノロジーになると考えられている。我々はこれまで、新しい実験手法である位相敏感 X 線回折法 (PSXD 法) によって、 SiO_2/Si 界面下に数 $100nm$ の深さにわたって分布する歪みについて調べてきた。本講演では、この方法によって最近明らかにされつつある $SiO_2/Si(001)$ 界面下の歪みの実体について報告する。

界面付近の数原子層程度にわたる、あるいは転位の近傍に発生する局所的な歪みについては、これまで透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線回折などにより調べられてきた。一方で、深さ方向に数 $10\sim$ 数 $100 nm$ 程度の領域に緩やかに分布する微小な歪みについては、これまであまり知られていなかった。最近、極微小角入射で X 線の **Bragg** 反射を励起する方法で、 SiO_2/Si 界面付近に上述のような非常に微小な歪みが存在することが示唆されている。我々は **Bragg** 反射励起に伴う **CTR** (**Crystal Truncation Rod**) 散乱強度の変調という現象を利用して、このような微小な歪みを定量化することを試みてきた。我々の方法は、データが非常にシンプルに解釈できるという利点がある。

図は我々の方法によって明らかになった $SiO_2/Si(001)$ 界面下の歪みを模式的に示したものである。黒丸は歪み場中の **Si** 原子の位置を示している (白丸はバルク結晶中の **Si** 原子位置)。数 $100nm$ の深さにわたって分布する歪みに敏感になるように適当な実験配置を選ぶことができる。CTR 散乱の変調のプロファイルから、界面の **Si** 原子はトータル (下から積算された量) で -0.16 \AA 変位していることが分かった。さらに、最近の研究により、表面に平行な方向にも構造揺らぎ ($\pm 0.13 \text{ \AA}$) が存在することが明らかになった。

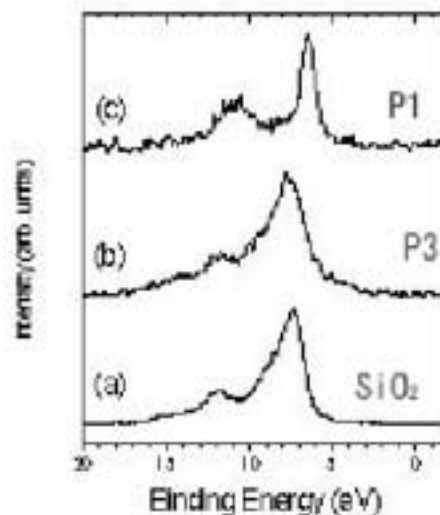


東大物性研、山下 良之

Site-specific observation of the valence electronic structure at SiO₂/Si interface

ISSP, U. of Tokyo, Yoshiyuki Yamashita

IC の基本素子である SiO₂/Si 構造では界面の物性がデバイスの特性に重要な影響を及ぼすのにもかかわらず、界面の電子状態に関する報告はほとんどない。本研究では SiO₂/Si(111) の界面の酸素原子に選択的に吸収する軟 X 線を入射し、その界面から発光する軟 X 線を分光することにより界面の価電子帯を直接観測する事を試みた。用いた試料は界面が原子レベルでフラットである。実験は Spring8 BL-27SU にて行った。O K-edge 吸収スペクトルにより、537.5 eV に SiO₂ の酸素原子、532 eV に界面の Si₃₊結合した酸素原子(P3)、530eV に Si₁₊に結合した酸素原子(P1) に由来する吸収端が観測された。よって入射光をそれぞれの吸収端にあわせ、その価電子帯から O 1s への発光を分光することによりサイト選択的な価電子帯の電子状態の測定が可能となる。図 1 は SiO₂ の酸素原子及び界面酸素原子の軟 X 線発光分光スペクトルであり、界面の電子状態は SiO₂ と異なることがわかる。また、界面の酸素原子である P1 と P3 で電子状態が異なる。よって、界面の電子状態は界面の化学的環境に依存することがわかった。



名古屋大学院理 A、名古屋大学物国研 B、名古屋大学高等研究院 C、金井 要 A、関 一彦 A、B、C

Electronic structure of organics/metal interface probed by photoemission spectroscopy

Graduate School of Science Nagoya univ. A RCMS. Nagoya univ. B, IAR. Nagoya univ. C, Kaname Kanai A, Kazuhiko Seki A,B,C

有機電界発光素子や有機太陽電池、有機電界効果トランジスタなどの電荷注入型有機デバイスにおいて有機薄膜/電極金属界面領域における電子構造、特に両者の準位接続は、電極から有機薄膜への電荷注入障壁形成に直接関連するため、その基礎的な理解と制御が望まれる。有機薄膜/電極金属界面においては界面 2 重層の形成が準位接続に大きな影響を及ぼすことが知られている。^[1]しかし、未だ、この界面 2 重層形成の起源は完全に明らかになってはいない。最近の研究から界面 2 重層は多くの有機分子と電極金属の組み合わせにおいて形成される事が分かっている。物理吸着系においても 1eV 近くの大きな界面 2 重層が形成される事が知られており、また、最近、有機薄膜/有機薄膜界面においても比較的大きな界面 2 重層が形成される事が報告されており、^[2]その形成要因の多様性と複雑さが指摘されている。講演では最近のこれらの界面 2 重層形成の起源をめぐる幾つかの研究結果について紹介する。次に、電極金属と有機分子間に電荷移動を伴う比較的強い相互作用が存在する場合、界面において、バルクとは異なった界面特有の準位が形成されたり、金属直上の分子の配向性や膜構造が強く影響を受け場合がある。これらは先に述べた電極から有機薄膜への電荷注入効率や、有機薄膜中のキャリア移動度へ大きな影響を及ぼす事から、実デバイスの効率向上のためにも、その基礎的理解が重要と考えられる。講演では、光電子分光を用いた界面電子構造の研究と、放射光を用いた NEXAFS や赤外反射吸収法を用いた有機薄膜/電極金属界面における分子配向性の研究を関連付けて、その相関について議論する。

[1] H.Ishii, et al., Adv. Mater. 11 224 (1999), [2] W. Gao, et al., Appl. Phys. Lett. 82 4815 (2003).

高輝度光セ、原研関西研放射光セ^A、松下 智裕、安居院 あかね^A、吉越 章隆^A

Surface photoelectron diffraction -New analysis method for photoelectron holography-

JASRI,JAERIA, Tomohiro Matsushita, Akane Agui^A, Akitaka Yoshigoe^A

試料に軟 X 線を入射して内殻電子を励起すると、光電子やオージェ電子が試料内の原子から放出される。この電子は周囲の原子で散乱されるため、電子の放出角度分布には散乱波と参照波が干渉したパターンが観測される。これはホログラムであり、3 次元的な原子配列の情報を記録している。ホログラムから原子配列を得るには、再構成計算を行う必要がある。今まで研究されてきた再構成計算アルゴリズムは主にフーリエ変換に基づいた方法であった。しかし原子で散乱された電子波はフーリエ変換に必要な理想的な s 波ではないため、明瞭な 3 次元実空間像を得るのは難しい。そこで、我々は単一エネルギーのホログラムからでも明瞭な 3 次元実空間像を再構成する新しい理論を構築した^[1]。この理論は解析関数の基底に三角関数を使用するのではなく、散乱パターン関数という、前方散乱領域と後方散乱領域が非対称な関数を基底に使用する。さらに最急降下法を利用した収束計算によって、立体的な原子像を求める。さらに、我々は市販の電子アナライザーを利用した測定装置を構築し、Si 基板や Ge 基板に対して光電子ホログラムの測定を行った。実験で得られたホログラムに対し、この理論を適用した結果、十数個の原子の配列が 50pm 程度の分解能で明瞭に得られた。この光電子ホログラムの測定は表面に敏感な測定法であり、表面吸着子等の表面構造の測定に威力を発揮すると考えられる。

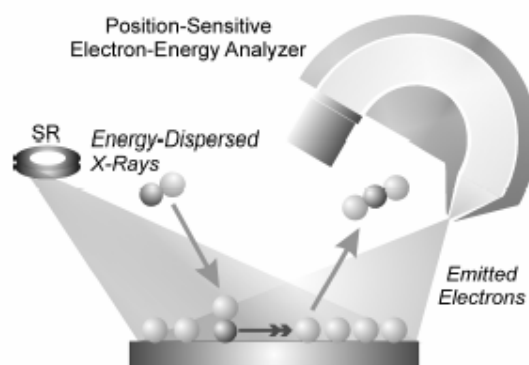
[1] T. Matsushita, A. Agui, and Y. Yoshigoe, *Europhys. Lett.* 65, 207 (2004).

東大院理、近藤 寛

Time-Resolved XAFS

School Sci. Univ. Tokyo

我々は表面上で起こる動的過程を内殻電子分光で追跡する研究を行っている。これまで、エネルギー分散光を用いた表面 XAFS 法 (図参照) によって秒オーダーで進行する表面反応をリアルタイム追跡し、その反応カインेटクスを解析することでミクロスコピックなメカニズムにアプローチしてきた。最近では、反応種・生成種のカインेटクスだけではなく、反応中に現れる反応前駆体を時間分解 XAFS で直接捉えることに成功した。さらに時間分解能を上げる試みとして、分光器の入射スリット後にメカニカルチョッパーを挿入して X 線をパルス化し、試料表面に飛来するパルス分子線に同期して照射することで、分子線の表面到着をトリガーとする表面過程を時間分解 XAFS で調べる実験を行っている。本講演では、時間分解 XAFS による表面反応前駆体の検出とその構造についての研究を中心に紹介するとともに、最近取り組んでいるパルス分子線を用いた繰り返し反応過程の時間分解実験とその問題点についてもお話する。



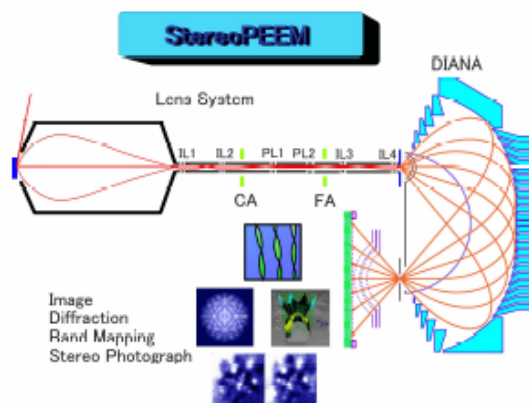
奈良先端大、大門 寛、松田 博之、Laszlo Toth、清水 達也、松井 文彦

Development of Stereo-PEEM for nano-structure analysis

Nara Institute of Science and Technology (NAIST), H. Daimon, H. Matsuda, L. Toth, T. Shimizu, F. Matsui

第 3 世代の高輝度光源の最大の利点は、輝度が高く放射光を小さなスポットに絞ることができ、ナノサイズの試料の分析ができるようになることである。光電子顕微鏡 PEEM は、物質表面の拡大像を得るだけでなく、ナノ領域の光電子スペクトルを測定したり、電子回折パターンや電子エネルギーバンドの測定が行える強力な分析ツールになってきている。しかしながら、従来の PEEM には、光電子の運動エネルギーが数百 eV 以上になると取り込み角が小さくなり、光電子回折パターンの測定はできず、我々が開発した「立体原子顕微鏡」の測定も出来ないため、原子配列構造に関する知見が得られないという問題がある。そこで、我々は、「二次元表示型球面鏡分析器 (DIANA)」(図 1) に新しい広角対物レンズを

取り付けることにより、特定の元素の周りの原子配列の立体測定が可能な光電子顕微鏡像を開発している。物質はナノサイズになると構造や性質が変化するため、個々のナノ微粒子の立体原子配列を解析しながら分析を行うことが今後のナノテクノロジーの高度化に必須であり、この Stereo-PEEM の開発により日本の優位性が出てくると期待できる。



O-25 放射光光電子顕微鏡による NiO(001) 反強磁性磁区ドメインの高エネルギーおよび高空間分解能観察

東大物性研、JASRI^A、大阪電通大^B、東レリサーチセンター^C、奥田 太一、孫 海林、郭 方准^A、清水 宏^B、宮田 洋明^C、中口 明彦^B、松下 智裕^A、為則 雄祐^A、越川 孝範^B、小林 啓介^A、木下 豊彦

Observation of the antiferromagnetic domain structure of NiO(001) in high spacialand energy-resolution by Synchrotron Radiation Photoemission Electron Microscopy

ISSP, JASRI^A, Osaka Electro-Communication University^B, Toray Research Center^C, T. Okuda, H-L. Sun, F-Z. Guo^A, H. Shimizu^B, H.Miyata^C, A. Nakaguchi^B, T. Matsushita^A, Y. Tamenori^A, T. Koshikawa^B, K. Kobayashi^A, and T. Kinoshita

NiO は NaCl 型の結晶構造を持つ典型的な酸化物反強磁性体であるが、ネール温度(523 K) 以下では強い磁歪によりロソペドラル構造をとり双晶をなしている。そのため NiO(001) 面では、双晶による T-ドメイン構造と(111) 面内の 3 種類の $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向に配向したスピンの S-ドメイン構造の組み合わせにより、12 種類の反強磁性磁区ドメインが存在しうる。

この NiO の反強磁性磁区ドメイン構造は、放射光を用いた磁気線二色性と光電子顕微鏡を組み合わせることにより観測できることが近年報告され、高輝度光源と光電子顕微鏡を用いて研究が活発に行われている。最近では、強磁性 Co と NiO(001) の界面の磁区ドメイン構造を観察することにより界面では Ni が還元され強磁性的な磁区ドメイン構造を示すことや^[1]、OK 吸収端のエネルギーでの励起においてもドメイン構造が観測できることなど^[2] 興味深い実験結果が報告されている。

そこで、今回は SPring-8 の BL27SU に設置された PEEM-LEEM 装置を用いて高エネルギー及び高空間分解能で NiO(001) の磁区観察を行った。励起光として縦横の直線偏光を用いることにより、*T*-ドメインだけでなく、これまでははっきりととらえられなかった *S*-ドメインに由来すると思われるドメイン構造が観測された。また *O K* 吸収端によるドメイン構造が *T*-ドメイン構造を主に反映していることがわかった。さらに、高エネルギー分解能での測定により *Ni L₃* 吸収端にこれまで報告されていなかったダブルピーク構造が存在し、このダブルピークにおいても強い *MLD* が観測されることなどがわかった。

[1] Ohldag *etal.*, Phys. Rev. Lett. 87, 247201 (2001).

[2] T. Kinoshita *etal.*, J. Phys. Soc. Jpn. 73, 2932 (2004).

O-26

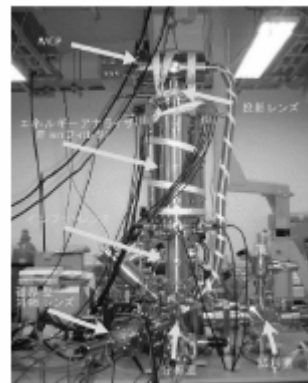
放射光による表面化学マッピング法

北大触媒化学センター、朝倉 清高

Surface Chemical Mapping by SR

CRC Kiyotaka Asakura

X 線より表面から放出される光電子を用いて、その運動エネルギーを分析して画像化する EXPEEM 法(Energy-filtered Photoemission electron microscopy) と X 線により変化する表面との原子間力を検知する XANAM(X-ray aided Non-contact atomic force microscopy) について、紹介し、その可能性について議論したい。特に EXPEEM 法については、光電子の運動エネルギーを分析するため Wien filter を用いている。これにより、光軸を直線上に配置することができ、画像化が容易である。反面、電子の口径が小さくなるため、感度が悪い。そこで、電子が通る口径を広げ、感度を増加させた新しい多極子 Wien filter を試みている。図は多極子 Wien filter 装置である。



O-27

放射光励起 STM の開発

東大物性研、江口 豊明、奥田 太一、松島 毅、原沢あ ゆみ、片岡 章、秋山琴 音、浜田 雅之、正田 亮、小野 雅紀、木下 豊彦、長谷川 幸雄

Development of photo-excited STM by synchrotron radiation light source

ISSP, U. of Tokyo, Toyoaki Eguchi, Taichi Okuda, Takeshi Matsushima, Ayumi Harasawa, Akira Kataoka, Kotone Akiyama, Masayuki Hamada, Ryo Shoda, Masanori Ono, Toyohiko Kinoshita, Yukio Hasegawa

走査トンネル顕微鏡 (STM) は原子レベルの空間分解能で物質表面を観察できる手法として、ナノサイエンス・テクノロジーにおける基幹技術の一つとなっている。しかし、STM では基本的に物質の価電子をプローブしているため、像中の原子が何であるかを知ることは容易ではない。そこで我々は放射光により内殻電子を励起しそれを STM 探針を用いて検出することにより元素情報を導き出そうとする、いわば、光電子分光の高空間分解能版と言える装置の開発を進めている^[1]。

放射光の利点は、高い光強度に加え、光のエネルギー可変性にあり、この点を生かして、特定元素の内殻準位の電子の励起や、内殻準位に起因する吸収スペクトルの測定が可能となる。これまでの研究で、STM 装置を放射光ビームラインに取り付けた状態、あるいは STM 測定時の試料表面に放射光を照射した状態でも原子分解能をもって STM 像を得ることができる点や、STM 探針を用いて試料元素の内殻準位に対応した吸収スペクトルが得られる点などを確認してきている。現在、先端部以外を絶縁材で覆い電子検出領域を絞った探針や、光子ジョッパーとロックインアンプを組み合わせた微小信号検出システムなどを導入し、元素分析の空間分解能向上に取り組んでいる。空間分解能の評価は、シリコン基板上に作製したアルミニウムや金のマイクロメートルサイズのドット構造を対象に、それら元素の吸収端スペクトルの場所依存性を測定することで行っている。本講演では、これらの結果について詳述するとともに、同装置の今後の見通しについて言及する。

[1] T. Matsushima, T. Okuda, T. Eguchi, M. Ono, A. Harasawa, T. Wakita, A. Kataoka, M. Hamada, A. Kamoshida, Y. Hasegawa and T. Kinoshita, *Rev. Sci. Instrum.* 75, 2149 (2004).

O-29 金属表面上に形成された新しい2次元水の吸着構造

慶応大理工、伊藤 正時

The new two-dimensional structures of water on metal surfaces

Faculty of Science and Technology, Keio University

UHV 中における $M(111)$ ($M = \text{Pt, Au, Ni, Cu, Ru}$) 表面に水分子を吸着させると、金属の種類により多少異なるが、基本的に、ダイマー、ヘキサマーのクラスターが生成することが判明している。これらの分子が金属表面を単層飽和した bilayer 構造について議論する。また、酸素分子を前吸着させて得られる $M(111)-2x2-O$ 表面に、水分子を吸着させて得られた表面構造を放射光により解析した。低温相では前吸着した酸素原子に優先的に吸着するが、高温相では直接金属原子に吸着したモノマー分子が支配的である。一方、固液界面中における $M(111)$ ($M = \text{Pt, Au, Ni, Cu, Ru}$) 表面でも界面に直接相互作用している水分子の構造について表面 X 線構造解析を行った。図はその 1 例であるが平面的に配列した 1×1 細密充填構造が安定構造であることが判明した。

O-32 X 線顕微鏡による「生きた細胞」のサブミクロン観察

関西医科大学、竹本 邦子

X-ray Microscopic and Micro XAFS Studies on Living Cells Investigated by X-ray

Microscopy with submicron resolution Kansai Medical University, Kuniko Takemoto

放射光を光源とした X 線顕微鏡は、「個々の生体が機能している状態」を「生きている細胞内」で「ナノの分解能」で直接的に観察することができる唯一の方法である。細胞・細胞群イメージングでは、1 ミクロン程度の細胞一部領域から数十ミクロンの細胞全体や細胞群が観察対象となる。そのうち、細胞質領域での、輸送、分泌、形態変化、分裂、融合、食食などが X 線顕微鏡の測定対象となる。いずれも、動的かつ複雑な過程であり、X 線顕微鏡の高い解像力と 1 個の細胞をまるごと観察できる能力が威力を発揮する。今回は、我々が行っている、ホヤの生きた血球細胞をまるごと X 線顕微鏡で観察した結果を報告しながら、「生きた細胞」を 1 ミクロン以下の分解で観察するための方法について紹介したい。ある種のホヤは、海水中のバナジウムを血球中に高濃度で濃縮する。レアメタルであるバナジウムは生体必須元素の一つでもあり、生物にとって必要不可欠な元素である。しかし、「なぜ高濃度に濃縮するのか」、「どこに濃縮するのか」、「そ

の濃縮機構」など、未だ解明されていない謎は多い。我々は、X線顕微鏡で血球内のどこに、どのような状態でバナジウムが蓄積されているかを調べた。測定は、**ESRF** の走査型X線顕微鏡(**ID21**)で行った。バナジウムは、空気酸化を受けやすく、また水溶液中で **2** 価から **5** 価の酸化状態を取りうる。このため、細胞が死んだり、細胞が破裂すると直ぐに化学状態が変化してしまう。我々は、常温ウェットから加圧凍結まで様々な状態で細胞の観察を行い、生きた血球を **1** ミクロン以下分解能で観察するとともに、細胞中のバナジウムを可視化することに成功した。さら、マイクロ **XAFS** 測定により、細胞内のバナジウムは、**3** 価のバナジウムで満たされた液胞と **4** 価のバナジウムからなる顆粒で構成されていることを見出した。

O-33

Spring-8 における産学連携

(助)高輝度光科学研究センター、古宮 聡

The Collaboration on Industrial Application in SPring-8

JASRI, Satoshi Komiya

SPring-8 は、産官学が同等に利用できる全国共同利用施設として利用開始後、**7** 年が経過した。**SPring-8** には、共用ビームラインと専用ビームラインとがあり、共用では **10~15** %程度、専用では **9** 本中 **4** 本が産業利用であり、専用がより活発であるといえる。産学連携の観点では、密接な連携は少なく、学術利用を中心に蓄積されてきた世界最先端の分析技術を、産業利用の強力なツールとして、個々に利用しているのが現状であろう。産業利用全体では、国の拡大支援策がようやく効果を挙げ初め、多くの業界に身近な成果を提示し、さらに新規参入につながるという好循環を生みつつある。さらに最近では、製品化や事業化など最終目標に向けて戦略的に取り組む動きが顕在化してきている。こうした利用が増加し、産業の活性化や発展につながることは、大型の公的投資によるインフラを広く社会に還元する国の重要な目的を果すことになり、産業利用もいよいよ本格的な最終段階に差し掛かったと考えている。

O-34

SPring-8 における応用科学利用

財団法人 高輝度光科学研究センター、小林啓介

Applied Science in SPring-8

SPring-8/JASRI, Keisuke Kobayashi

しばしば産業利用は放射光施設建設の目的の一つとしてあげられる。しかし実際に産業利用を放射光施設に取り入れるためには、多くの問題があり、十分な配慮と対策が必要でと思われる。**SPring-8** では **2001** 年より文科省の交付金を受けて産業利用支援が具体化し、これによって解決した問題も多い。しかるに放射光施設は基本的に基礎科学の土壌の上に建設されていて、産業における開発研究との間には様々な点で大きなギャップが有る。用物理学会がカバーする領域はこのギャップを埋めるのであるが、応用物理分野における放射光利用への認知は決して高くない。そこで、**SPring-8** におけるナノテク支援プロジェクトが **2002** 年に始まって以来、意識的に応用物理分野における新規ユーザーの導入を図ってきた。産業は様々なデバイスの開発をものすごい勢いで進めていて、放射光施設がこれに追従して支援することは不可能、かつ無意味である。むしろ、このような開発を支えている物質科学的な部分での支援がもっとも適しているものと考えている。このような物質応用科学的な部分は、放射光科学の土壌とも整合性が良く、また産業側においても利用価値があるものと推察している。**SPring-8** におけるナノテク支援はこのような観点から、産業、および応用科学分野からの利用を積極的に導入する努力を行っている。当日、いくつかの例を紹介する。

理研播磨研究所 / Spring-8、宮野 雅司、菅原 光明、山本 雅貴、石川 哲也

SR structural biology at Spring-8

RIKEN Harima Institute at Spring-8 Miyano Masashi, Sugahra Mitsuaki, Yamamoto Masaki, Ishikawa Tetsuya

医学分野において、構造生物学は非常に重要な分野となっている。特に 1980 年末から 1990 年代に懸けてのタンパク質構造の医薬品開発 (創薬) への応用 (Structure-based Drug Design:SBDD) への期待は大きくふくらんだ。こうした応用ばかりでなく、広く生命科学を進める上で多くの機能を担っているタンパク質の原子レベルでの構造理解は、酵素の阻害剤、受容体のアゴニストなど機能を調整する特異的小分子の設計とタンパク質自体の変異導入とさらにその細胞、生体への導入により、計画的デザインが可能な実験手段を手に入れる唯一の方法となっている。そして、タンパク質の機能はそのかたちとして反映されているため、タンパク質のもつ分子機能解析手段としてはもっとも有力な手段である。全ゲノム解析が日常化した現在、まだ半数近くのゲノムがコードしたタンパク質機能は不明である幸いにして 1990 年以降、大きく発展したタンパク質立体構造決定技術の進歩はこの方向を大きく推し進めている。Spring-8 などの細く強力な放射光とタンパク質工学によるセレン含有タンパク質の生産に支えられた放射光結晶構造解析はその構造解析の対象タンパク質を広げ、良質の結晶さえ得られればリボソームのような巨大複合体分子でも可能である。これらの技術的進歩により、スクリーニングによる結晶化手法の普及と相まって、X線結晶構造解析の効率と解析速度をそれまでの結晶が得られてから構造を完成するのに何年とかかったものが条件さえよければ数ヶ月以下、時には1週間で行えるようになり、すすみかなり汎用的手法として確立しつつある。とくに、2000 年代以降国際的広がりを見せた構造ゲノミクスの進展は、そのハイスループット化技術の大幅な進展がはかられ、タンパク質の大量調整ができたタンパク質の構造解析は大幅に効率化迅速化が可能となった。

原研関西研、村松 康司

Industrial Application of Soft X-Ray spectroscopy using ALS; Chemical Analysis of Industrial Carbon Materials

JAERI, Yasuji Muramatsu

放射光を利用した軟X線分光法は物質・材料の電子状態や化学状態に関する情報を引き出す優れた手法である。我々は、この軟X線分光法の産業応用展開を目指して、工業材料の状態分析、即ち「放射光軟X線状態分析」の技術開発と分析応用研究を進めている。米国の第三世代放射光施設 Advanced Light Source (ALS) を利用して行った工業炭素材料の放射光軟X線状態分析例として、兵庫県の伝統的工業製品である“いぶし瓦”の化学状態分析^[1-5]と、ワイドギャップ半導体として開発が進んでいるホウ素ドーパダイヤモンドの電子状態分析^[6]を紹介する。前者では、いぶし瓦の特性 (光沢と耐久性) を支配する表面炭素膜の構造解析、風化による劣化の原因究明、および製造過程で生じる欠陥の解析について説明する。後者では、電気特性を支配するバンドギャップ構造の評価に軟X線発光・吸収分光法が極めて有効な分析手法であることを示す。

[1] Y. Muramatsu, M. Motoyama et al., Jpn. J. Appl. Phys., 42, 6551-6555 (2003).

[2] Y. Muramatsu, M. Motoyama et al., Spectrochimica Acta B, 59, 1317-1322 (2004).

[3] Y. Muramatsu, M. Motoyama et al., X-Ray Spectrometry (to be published).

[4] 元山宗之、村松康司、日本屋根経済新聞社「季刊 ROOF & ROOFING」35, 34-38(2004).

[5] 元山宗之、村松康司、日本屋根経済新聞社「季刊 ROOF & ROOFING」36, 44-48(2004).

[6] J. Iihara, Y. Muramatsu et al., J. Appl. Phys. (to be published).

物性研究所談話会

日時：2004年10月18日(月) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館6階 A615号室

講師：Professor E. K. U. Gross

(ベルリン自由大学)

題目：Time-Dependent Density Functional Theory: Successes and Perspectives

要旨：

For large many-particle systems, the wave function is an illegitimate scientific concept [Walter Kohn, Nobel Lecture], illegitimate in the sense that it can neither be calculated nor stored. Modern density functional theory is based on the surprising fact that knowledge of the ground-state density alone is sufficient to calculate all physical observables of a stationary quantum system. In this lecture, a time-dependent generalization of density functional theory (TDDFT) will be presented which allows one to describe the interaction of electromagnetic radiation with matter. TDDFT calculations of electronic excitation spectra, of high harmonic generation and of molecular Coulomb explosion in strong laser fields will be presented. Finally, a time-dependent generalization of the so-called electron localization function (ELF) will be shown. This quantity visualizes the degree of localization of the electron distribution and provides, in the static limit, a topological classification of chemical bonds. Movies of the time-dependent ELF allow the time-resolved observation of the formation, the modulation, and the breaking of chemical bonds, and can thus provide a visual understanding of complex reactions involving the dynamics of excited electrons. Movies of a laser-induced π - π^* transition and of a proton-molecule scattering process will be presented.

日時：2004年10月25日(月) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館6階 第一会議室

講師：川島 直輝

(東京大学物性研究所)

題目：磁場誘起磁気秩序化における量子臨界現象

要旨：

磁性原子が強い反強磁性結合で結合したダイマー物質や強い容易面的一軸異方性をもった磁性物質においては、基底状態であるシングレット状態と励起状態のあいだにギャップがあり、絶対零度でも有限温度でも長距離秩序を持たない。しかし、充分低温にある系にたいして磁場をかけていくと、ある臨界磁場以上で磁気秩序が生じる。この現象は磁場によって誘起されたトリプレット励起をハードコアをもった希薄ボーズガスとみることで理解できる。すなわち、このボーズ気体の凝縮によって転移が起こると解釈できる。しかし、温度対磁場相図の特に絶対零度付近での形に関して、理論と実験の間の食い違いが問題になっている。これは、絶対零度における量子相転移のユニバーサルティークラスの問題でもあるので、基礎的な問題として関心がある。われわれは最近量子モンテカルロシミュレーションを行い、その結果、この系の量子臨界現象が平均場近似によって少なくとも臨界指数については正しく記述されることを見出した。また、なぜ一般的には正しい臨界現象を与えない平均場近似がこの場合には正しいと期待されるかについても考察をした。

日時：2004年11月8日(月) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館6階 A615号室

講師：清水 裕彦

(理化学研究所)

題目：中性子光学

要旨：

中性子は電荷を持たないハドロンであり、物質研究にとって大変有用なプローブである。しかし、シンクロトロン放射光等の光子源に比べて桁違いに強度が低い。この難点を克服する直接的な解決方法は高強度中性子源の建設であるが、依然として絶対強度では光子に遠く及ばず、更なる高強度中性子源は今のところ見込めない。一方で中性子の利用効率を向上させるというもう一つの可能性が存在する。我々は、中性子利用効率の向上を達成するための基礎的研究全般を「中性子光学」と位置づけて研究を展開してきた。中性子は電氣的に中性であるが故に、ビーム光学的技術の多様性も少なく系統的な研究が難しい分野であったが、1990年代後半には磁気相互作用及び物質界面での屈折現象を積極的に利用する屈折光学系が現実のものとなり、新たな可能性が生まれた。これを端緒として、2000年から全国規模での中性子光学及びその応用研究が開始され、屈折集光系を用いた中性子散乱が稼働する段階に入った。これまでの研究の成果の全貌を概観し、更なる可能性を紹介するとともに、その応用について議論したい。

日時：2004年11月10日(水) 午前11時～12時

場所：物性研究所 A615号室

講師：Dr. Hannes Spillmann

(NCCR Nanoscale Science, University of Basel)

題目：Cooperative Self-Assembly at Metal Surfaces - Novel Routes to Molecular Nanostructures

要旨：

Self-organized systems are in the focus of Nanotechnology research because of their potential use in “bottom-up” creation of functional supramolecular structures which will be required in order to efficiently produce nanoscale molecular devices. So far, well known hydrogen-bonding, dipole-dipole, donor-acceptor and van-der-Waals interactions were successfully applied to obtain 1-, 2- and 3-dimensional nanostructures. In this work we present powerful novel routes to supramolecular self-assemblies at metal surfaces based on the mixing of molecules and atoms.

First we report on a novel way to 2-dimensional nanoporous supramolecular grids by the hierarchical assembly of carboxylic acid molecules and transition metal atoms at a metal surface. Single-molecule level observations with scanning tunnelling microscopy (STM) reveal the extraordinary building concept of the structures which is based on metal-organic coordination. This extremely versatile approach implies the potential to construct surface-supported nanocavity arrays with programmed size, shape, and functionality by the appropriate choice of the employed constituents ^[1].

The main part deals with binary mixtures of organic molecules at surfaces. It will be shown how the self-assembly of nanostructures can be controlled by the proper choice of molecules and their mixing ratio. Special emphasis will be placed on systems consisting of particularly designed porphyrins and C₆₀. A new way of cooperative supramolecular self-organization of these compounds which involve conformational adaptation is presented. In our STM studies we observe that C₆₀ forms extended linear and 2-dimensional arrays with a periodicity longer than the reach of van-der-Waals interaction. Instead the C₆₀ adapt to the periodicity of the spacing of the selected porphyrins. The long spacing of the self-organized patterns suggests a conformational coupling between proximal porphyrins. The physisorptive interaction of the molecules and the conformational formation mechanism are further supported by single ad-molecular repositioning experiments by STM on this well defined system ^[2, 3].

These new self-assembled systems offer a valid alternative toward the construction of reproducibly identical and addressable “molecular devices”. Due to the supramolecular bottom-up approach such nano-devices will be identical

to a degree which is difficult to achieve using any other known method.

[1] H. Spillmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10725

[2] M. de Wild et al., *CHEMPHYSCHEM* 2002, 10, 881

[3] D. Bonifazi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4759

日時：2004年11月11日(木) 午後1時30分～2時30分

場所：物性研究所 A615号室

講師：Professor Ig Tsong

(Arizona State University)

題目：Nucleation and Growth of Epitaxial ZrB₂ (0001) on Si(111) for Group III Nitride Applications

要旨：

Group III nitride semiconductors with direct band gaps are becoming increasingly important in optoelectronic and microelectronic applications in recent years. However, the practical integration of GaN-based wide band gap devices with Si-based electronics remains problematic. Two of the most pressing problems are: (a) metallized contacts between the nitride and silicon devices, and (b) in the case of optical devices, the absorption of ultraviolet (UV) or near-UV light by Si. We have shown that the solution of these problems lies in the use of a buffer layer of ZrB₂(0001) on Si(111). The in-plane lattice constant of ZrB₂(0001), $a = 3.169$ Å, has a very small 0.6 % mismatch with that of GaN(0001), where $a = 3.189$ Å. The lattice match is perfect in the case of Al_{0.25}Ga_{0.75}N. The thermal expansion coefficients are also well matched between ZrB₂ and GaN. Moreover, the ZrB₂ buffer layer is metallic and fully reflective, thus serving the dual role of providing electrical contact and eliminating any loss of emission intensity from the light-emitting nitride layers.

The growth behavior of ZrB₂(0001) on Si(111) is studied in situ and in real time using LEED and LEEM, and ex situ using AFM and XTEM. The results are compared with first-principles density functional theory calculations modeling the interface. Applications of the ZrB₂/Si substrate system for Group III nitride growth show luminescence from band edge emission comparable to or better than nitrides grown on conventional sapphire substrates.

日時：2004年11月15日(月) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館6階 A615号室

講師：Dr. Blanka Janousova

(Institut Laue-Langevin)

題目：Polarization analysis in neutron scattering and synchrotron radiation studies of CePtSn

要旨：

We present results of the X-ray resonant magnetic scattering (XRMS) study with polarization analysis and a polarized inelastic neutron scattering experiment of single-crystalline CePtSn. The use of the polarization analysis in both experiments enabled us to describe the magnetic properties of this equiatomic ternary intermetallic compound in its paramagnetic state and below the Neel temperature ($T_N \sim 7.5$ K).

Using neutron polarization analysis of crystal-field (CF) excitations and their interpretation, we demonstrate that all terms of the monoclinic site CF Hamiltonian have to be considered in order to account for all the available experimental data, including susceptibility and high-field magnetization measurements. The CF eigenstates, as probed by inelastic polarized neutron scattering, are not affected by cooperative phenomena neither in the vicinity of the proposed Kondo temperature, T_K , nor below T_N . The antiferromagnetic ground state of CePtSn was studied by means of X-ray resonant magnetic scattering. The Ce L₂ edge signal shows that an incommensurate magnetic

structure with the propagation vector t varying monotonously between $(0\ 0.415\ 0)$ at TN and $(0\ 0.417\ 0)$ at 5.0 K is present. At $T_M = 5$ K, the magnetic propagation vector locks in, and an additional Fourier components develop at $t' = (0\ 0.47\ 0)$. Polarization analysis was used to determine the direction of the ordered Ce moments. The low temperature structure turns out to be rather complex, with overlapping cycloidal spin modulations.

Near the Pt L3 edge, only non-resonant scattering could be observed, suggesting the induced moment at the Pt site to be negligible, as also indicated by band structure calculations. A brief introduction to both experimental methods will be also given in the talk.

日時：2004年11月25日(木) 午前10時30分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：Prof. Despina Louca

(University of Virginia)

題目：Orbital effects in cobaltites and vanadates

要旨：

The orbital degree of freedom can play a central role in the physics of transition metal perovskite and spinel oxides because of its intricate coupling with other degrees of freedom such as spin and lattice. In this talk two interesting cases will be presented, LaCoO_3 and AV_2O_4 , with dynamic and static orbital ordering effects, respectively. In AV_2O_4 ($A=\text{Zn, Cd}$), the magnetic V ions form a three-dimensional network of corner-sharing tetrahedra. However, due to the orbital degree of freedom the effective dimensionality of the magnetic interactions reduces to one. In LaCoO_3 , the thermal activation of the Co ions from a nonmagnetic ground state to an intermediate spin state gives rise to orbital degeneracy. This leads to dynamical Jahn-Teller distortions. The implications of the orbital effects to the structural and magnetic properties will be discussed.

日時：2004年11月26日(金) 午後4時00分～

場所：物性研究所本館 6階 大講義室

講師：Prof. Ian Affleck

(University of British Columbia)

題目：How to observe the Kondo effect around a quantum dot

要旨：

It is widely believed that a very large screening cloud forms around the impurity spin in a Kondo system. However, this has never been observed experimentally and sometimes disputed theoretically. Mesoscopic systems containing a quantum dot present a unique opportunity to finally observe this fundamental length scale. I will analyse possible experiments which might lead to its detection.

日時：2004年12月1日(水) 午後4時00分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：Professor David Pines

(University of California, Office of the President, Oakland)

題目：Emergent and Protected Behavior in Correlated Electron Materials

要旨：

At the core of the study of correlated electron matter is the search for the organizing principles governing emergent

behavior-- phenomena whose ultimate cause involves interactions between many simple units but which cannot be easily predicted from knowledge of the component parts alone. Of particular interest is the discovery of new quantum protectorates--states of matter exhibiting low frequency, low temperature behavior that is independent of details, i.e. protected, and can be described in terms of a small number of experimentally determined parameters. In this colloquium I discuss three examples of emergent protected behavior: the emergence of heavy electron itinerancy in the Kondo lattice; the emergence of unconventional superconducting states in heavy electron and cuprate superconductors; and the emergence, at temperatures typically high compared to the superconducting transition temperature, of pseudogap matter in underdoped cuprate superconductors. I will present some of the evidence that suggests a common origin of all three examples of protected emergent behavior-magnetic electron interactions.

日時：2004年12月13日(月) 午後4時00分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：Timo Korhonen

(Paul Scherrer Institut)

題目：Accelerator-Based Research Facilities at Paul Scherrer Institute

要旨：

Paul Scherrer Institute (PSI) is a multi-disciplinary research center for natural sciences and technology. PSI is active in solid state physics, materials sciences, elementary particle physics, life sciences, nuclear and non-nuclear energy research, and energy-related ecology. PSI operates multiple accelerator-based facilities for use in research. The talk will give an overview of the facilities, of which some are unique worldwide. The latest large facility in PSI is the Swiss Light Source (SLS). The SLS was commissioned in 2001 (first beam in December 2000) and has been in user operation since August, 2001. The talk will give an overview of the SLS, with an emphasis on the control system. The facility construction, commissioning and operation are presented. An overview of new and planned projects and applications will be given.

日時：2004年12月17日(金) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：Prof. Ilya Vekhter

(Louisiana State University)

題目："Non-Fermi liquid behavior in itinerant antiferromagnets"

要旨：

I will consider the behavior of a two-dimensional itinerant antiferromagnet near a quantum-critical point, where the mean field Neel temperature vanishes. In the framework of a spin-fermion model I will show that, contrary to conventional wisdom, the fermionic excitations on the ordered side of the transition are not the usual Fermi-liquid quasiparticles. Instead, down to very low frequencies, the fermionic self-energy varies as energy to the power $2/3$. This non-Fermi-liquid behavior originates in the coupling of fermions to the longitudinal spin susceptibility which is modified due to Landau damping. Implications for the spin-fluctuation mediated super-conductivity will be discussed.

日時：2005年1月17日(月) 午後1時30分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：大谷 義近

(東京大学物性研究所)

題目：ノンローカル手法を用いたスピン蓄積の測定

要旨：

近年、磁気物理の観点からだけでなく磁気デバイス応用を見据えて、ナノ磁性微細構造におけるスピン輸送現象が注目されている。オーミック接合した金属強磁性細線から非磁性細線中にスピン分極した電流を注入すると非磁性細線を通る電流はスピン分極するため、接合部から拡散的なスピン蓄積が生じる。本講演では、このスピン蓄積によって生じる非局所電圧信号に対する幾何学的効果とスピン流によって生じると考えられる磁化反転等に関する実験結果について議論する。

日時：2005年1月18日(火) 午後2時00分～

場所：物性研究所本館 6階 A615号室

講師：梅原 雅捷

(物質・材料研究機構 物質研究所)

題目：バルク希薄磁性半導体での励起子磁気ポーラロン

要旨：

1983年に Golnik 等が希薄磁性半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{MnxTe}$ のバルク結晶での励起子発光の実験を行い、発光の原因として Mn による励起子の磁氣的局在、即ち励起子磁気ポーラロンの存在の可能性を指摘した。以来、所謂 L2 発光は、俄かに注目を浴びる事になった。現在でも MBE 法による試料作成法の改善と相俟って、量子井戸、量子ドット等の低次元系を含めて、新しい磁気光学効果とその応用を期待した励起子発光の研究がなされている。

発光実験で観測されるストークスシフトには、励起子が試料内の他の自由度と如何に相互作用したかの情報が含まれている。 $\text{Cd}_{1-x}\text{MnxTe}$ 系では、1994年にエネルギーギャップ内に存在する、Mn の組成揺動ポテンシャルに起因する局在状態に、共鳴的に励起子を生成した場合のストークスシフトの Mn 濃度依存性が報告された。次いで、翌1995年にバンド間励起後のストークスシフトの Mn 濃度依存性が報告されている。前者の Mn 濃度依存性は、Mn 濃度30%以上ではストークスシフトの飽和傾向が見られるものの、5-10% Mn 濃度から、Mn 濃度の増加とともに概ね、単調増加する。これに対して、後者の場合は、前者と異なり、Mn 濃度約10-15%でピークとなり、それより低濃度及び高濃度側で減少する。

講演では、バンド間励起後の励起子磁気ポーラロンの形成機構を中心として、どのような機構を考えれば、実験で報告されているストークスシフトの大きさ及び Mn 濃度依存性が説明可能なのかを計算結果を基に考察する。また、ギャップ内の局在状態に共鳴励起した場合のストークスシフトの Mn 濃度依存性との相違の原因についても考察する。陽イオンサイトが全て磁性イオンで占有されている Eu カルコゲナイド等とは異なる希薄磁性半導体の特徴についても実験結果との関連において言及したい。

人事異動

【研究部門等】

○ 平成17年1月1日付け

(採用)

氏名	所属	職名	異動内容
木村 崇	ナノスケール物性研究部門	助手	採用(理化学研究所から)

東京大学物性研究所の教員公募の通知

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

1. 研究部門名等および公募人員数

附属物質設計評価施設（川島研究室） 助手 1 名

2. 研究内容

研究室の主要なスタッフとして、種々の物性モデル・統計力学モデルの大規模数値計算を通じて、強相関スピン系、電子系の研究を行っていただく。アルゴリズム／コードの開発や、大型計算機による計算に経験があり、大学院生の教育にも熱意を持って取り組んでくださる方を希望する。これまでに行った計算の対象やテーマは問わない。また、物性研の保有する全国共同利用大型計算機の管理・運用にも積極的に関与してくださる方を希望する。

3. 応募資格

修士課程修了、またはこれと同等以上の能力を持つ方。

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17年4月8日（金）必着

6. 着任時期

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（略歴で結構です）
- 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（3編程度）

(ロ) 応募の場合

- 履歴書（略歴で結構です）
- 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（3編程度）
- 健康診断書
- 所属の長または指導教員などの本人についての意見書（宛先へ直送）

8. 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係

電話 04(7136)3579

e-mail jinji-kakari@issp.u-tokyo.ac.jp

9. 本件に関する問い合わせ先

東京大学物性研究所 附属物質設計評価施設 助教授 川島 直輝

電話 04(7136)3260

e-mail kawashima@issp.u-tokyo.ac.jp

10. 注意事項

附属物質設計評価施設（川島研究室）「助手応募書類在中」、または「意見書在中」の旨を朱書き、郵送の場合は書留で郵送のこと。

11. 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17年1月20日

東京大学物性研究所長

上 田 和 夫

物性研だより第 44 巻目録 (第 1 号 ~ 第 4 号)

第 44 巻第 1 号 2004 年 4 月

物性研に着任して	山室 修	1
研究室だより		
○長田研究室	長田 俊人	3
物性研究所短期研究会報告		
○高輝度放射光による物質科学		10
○表面分光の最前線とナノサイエンスへの展開		12
○量子凝縮系研究の新展開		37
○超高速レーザー分光における最近の発展		70
物性研究所 ISSP 国際ワークショップ報告		
○物性研国際若手夏の学校		85
○ゲルシンポ 2003 報告		87
物性研究所談話会		89
物性研ニュース		
○人事異動		93
○東京大学物性研究所の教官公募の通知		96
○平成 16 年度前期短期研究会一覧		97
○平成 16 年度前期外来研究員一覧		98
○平成 16 年度中性子回折装置共同利用採択課題一覧		106
○平成 16 年度前期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		116
○平成 16 年度後期共同利用の公募について (通知)		119
○平成 15 年度外部資金の受入について		120
○第 49 回物性若手夏の学校		121
編集後記		

第 44 巻第 2 号 2004 年 7 月

物性研に着任して	佐藤 卓	1
物性研に着任して	大谷 義近	3
スーパーコンピュータ支援によるソフトマターの計算機シミュレーション	山本 量一	4
研究室だより		
○軌道放射物性研究施設	柿崎 明人	7
物性研究所短期研究会報告		
○高圧物性 21 : 圧力誘起量子相転移		12
○LEEM・PEEM を用いた表面研究の新しい展開		62
○遍歴系の特異な磁性と磁性材料への応用		87
物性研究所談話会		106

物性研ニュース

○受賞	112
○人事異動	115
○東京大学物性研究所の教官公募の通知	116

編集後記

第 44 卷第 3 号 2004 年 10 月

物性研に着任して	加藤 岳生	1
物性研に着任して	川島 直輝	2
中性子スピネコー法入門	瀬戸 秀紀	3
研究室だより		
○八木研究室	八木 健彦	9
物性研究所談話会		14
物性研ニュース		
○人事異動		17
○東京大学物性研究所教員公募の通知		19
○2005 年度日米協力「中性子散乱」研究計画の公募		22
○平成 16 年度後期短期研究会一覧		23
○平成 16 年度後期外来研究員一覧		24
○平成 16 年度後期スーパーコンピュータ共同利用採択課題一覧		33
○平成 17 年度後期共同利用の公募について		35
○平成 16 年度外部資金の受入について		36

編集後記

第 44 卷第 4 号 2005 年 1 月

強磁場下での超音波物性の研究	後藤 輝孝	1
低温合成法を用いた低次元量子スピン系の物質開発	陰山 洋	4
研究室だより		
○高山研究室	高山 一	6
物性研究所短期研究会		
○極端非平衡系の物性とエネルギーランドスケープ		19
○高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開		39
物性研究所談話会		60
物性研ニュース		
○人事異動		66
○東京大学物性研究所の教員公募の通知		67
○物性研だより第 44 巻目録（第 1 号～第 4 号）		68

編集後記

編集後記

柏移転後、5回目のお正月を迎えました。例年、「物性研だより」1月号は退官（国立大学が独立法人化した後なので、正しくは退職）記念講演会を遅滞なくご案内しなければならぬという“境界条件”のために新年早々に発行してきましたが、今年度は該当する所員はおらず、そのため、“自由境界条件”の下での編集作業は大幅な遅れを生み出しました。もはや1月号とはいえない時期の発行となり、大変申し訳なく思っております。

さて、今月号でお届けするのは、客員所員の後藤輝孝先生と陰山洋先生による物性研での研究活動内容のご紹介、高山一所員の「研究室だより」、そして、2件の短期研究会報告です。高山先生のご寄稿は13頁にもわたる力作で、その中でもスピングラスに関する解説は某商業雑誌のトピックス記事のレベルをも凌ぐのではと思います。なお、その解説の2a)節ではスピングラス研究の歴史、現状、そして、高山研の貢献が簡潔にまとめられています。それから、短期研究会報告のうち、「高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開」では、研究会開催趣旨の説明の他に約2頁半にわたって研究会の様子をスケッチした大門寛先生の記事があります。これはその研究会に参加しなかった（出来なかった）ものにも研究会の雰囲気を生き生きと伝えていて大変面白いと思います。このようなスケッチ記事がこれまでもあったのかとバックナンバーを調べましたところ、軌道放射物性研究施設が関係した短期研究会ではルーティン化していることを知りました。世話人の方には余分の労力をおかけすることになり、誠に申し訳ありませんが、今後は他の短期研究会でもこのようなスケッチ記事を付けて頂ければと希望いたします。

高田 康民