

# 物性研だより

第51巻  
第2号

2011年7月

## 目次

- 1 物性研に着任して・・・・・・・・・・多田 靖啓  
2 ・・・・・・・・・・中村 大輔  
3 ・・・・・・・・・・吉田 靖雄  
5 ・・・・・・・・・・藤井 健太  
6 物性研を離れて・・・・・・・・・・根岸 正己  
8 客員所員を経験して・・・・・・・・・・小野田 繁樹
- 研究室だより
- 10 ○ 大谷研究室
- 16 ISSP学術奨励賞受賞後所感・・・・・・・・・・山内 徹  
19 第8回物性研究所所長賞学術奨励賞所感・・・・・・・・・・佐藤 昌利
- 物性研究所短期研究会
- 22 ○ ガラス物理の諸問題 —実験と理論の接点—
- 53 物性研究所談話会
- 55 物性研究所セミナー
- 物性研ニュース
- 66 ○ 人事異動
- 編集後記



東京大学物性研究所

Copyright ©2009 Institute for Solid State Physics,  
The University of Tokyo. All rights Reserved.

ISSN 0385-9843

# 物性研に着任して

物性理論研究部門 多田 靖啓

この度、2011年4月1日付けで物性理論研究部門・押川研究室に助教として着任致しました多田靖啓と申します。高校を卒業して以来、大学・大学院の9年間を関西地方で暮らし、柏での生活を関西弁まじりの標準語で過ごして3カ月がたちました。この場で紙面をお借りして、簡単に自己紹介をさせて頂きたいと思えます。

実はこの度の物性研着任は、私にとっては千葉県への帰郷ということになります。私の出身高校は柏市内にある県立柏高等学校というところで、我孫子市内の実家からはいつも自転車通っていました。その頃の私は期末テストで赤点を取るほど物理が苦手な生徒で、東京大学物性研究所という「近くて遠い所」には、敷居が高くて近寄れませんでした。一応申し添えておきますと、私のこれまでの人生の中で、赤点を取ったのは後にも先にもこの一回だけでした。そんな私が大阪大学理学部に進学し、この3月に京都大学で学位を取り、こうして物性研に着任できたことは、本当にありがたく光栄に感じています。最近は、通勤電車の中などで高校生たちが中間テストの愚痴を言い合ったりしているのを聞くと、なんだか懐かしいような気持がして、迷惑にならないようにこっそり励ましの視線を送ったりしています。彼・彼女らが、物理や数学を好きになってくれたらうれしいなあ、と思えます。

さて、私は京都大学の博士課程在学中は、主に強相関電子系超伝導の研究を行ってまいりました。博士課程に進学した頃には、系に空間反転対称性がないような超伝導体が相次いで発見されて、それらに関して様々な興味深い実験が積み重ねられていました。これらの系は、「反対称スピン軌道相互作用」をキーワードにして、トポロジカル超伝導・絶縁体とも関係しています。私自身は、反対称スピン軌道相互作用・電子相関・超伝導の関係性に着目して研究を行ってきました。所属研究室の先生方には、「物理現象をどのように理解すべきか・どのように研究を進めるべきか」ということに関して、非常に多くの示唆を頂きました。しかし、私の勉強不足で、消化不良気味になってしまっているのが残念です。また在学中、特に、実験の先生方と議論する機会を日常的にもてたことは大変幸運であったと思えます。京都大学において学んだことの一つは、当たり前なのですが、物理の理解の仕方は一人一人違っており、自分の理解というものを大切にしないてはいけないということです。また、それを確立してゆくには、多くの方々との議論と雑談が大切な栄養分となることを教わりました。

着任して3カ月経ちますが、押川研究室のメンバーとの議論や雑談は新鮮かつ刺激的で、優秀な方々に囲まれた環境にいられることをありがたく感じています。今後、広く、量子多体系の興味ある問題にじっくりと取り組んでいきたいと考えています。研究の進め方に関しては先日、上田和夫先生より、叱咤激励を頂きました。頂いた言葉を胸に刻んで、実験にも注目しつつ、何か理論の構造が明らかになるような研究を目指して精進してゆきたいです。まだまだ未熟者ですので、押川正毅先生の下で色々と勉強させて頂きながら、地道にこつこつと邁進してゆきたいと考えております。研究室のメンバーとともに成長してゆけたらと思えます。

最後になりましたが、3.11以来、自分が科学研究者のはしくれであることに関して考える機会が多くなりました。福島原発の事故とその対応は、隠されていた欺瞞を暴露し、科学技術や「専門家」に対する信頼を損なってしまいました。このような難しい問題に対しても、私自身、少しずつ答えを探してゆきたいと考えています。皆様、どうぞよろしくお願い致します。

# 物性研に着任して

国際超強磁場科学研究施設 中村 大輔

2011年4月1日付で国際超強磁場科学研究施設・嶽山研究室に助教として着任いたしました中村大輔と申します。よろしくお願ひ致します。私は大学に入ってから9年間を東京大学の駒場キャンパスで過ごしました。学士課程は教養学部の基礎科学科を卒業し、大学院は総合文化研究科・広域科学専攻の前田京剛研究室で修士号・博士号を取得しました。そして、博士課程を修了したのち、物性研究所・国際超強磁場科学研究施設・嶽山研究室に助教として着任することになりました。

私はこれまで超伝導体の輸送特性について研究してきました。修士課程では、銅酸化物高温超伝導体中に磁場中で侵入する磁束量子のダイナミクスについて研究を行いました。駆動力として鋸歯状のパルス電流を、待ち時間を数ミリ秒～数秒のスケールで変化させた状態下での磁束量子の過渡的な応答を調べました。磁束量子とピン止め中心との間および各磁束量子間に働く相互作用のために、磁束量子は緩和現象を示すことが知られていました。ローレンツ力によって磁束量子がピン止め中心から外れて動き出すしきい値である臨界電流はパルス電流の待ち時間によって変化しますが、その緩和現象の時間依存性が超伝導体の温度-磁場相図中、さらに異なる試料サイズで変化することを見出しました。このような緩和現象は超伝導体中の磁束量子のダイナミクスのみならず、いわゆる摩擦の物理のような「複雑系の物理」が顔を出す種々のフィールドで生じます。特に摩擦の物理の経験的法則であるアモントン-クーロンの法則がどのような適用限界を持つのかといった問題に対して、磁束量子のダイナミクスで得られた緩和現象の系統的測定から適用限界を決めるパラメータを提唱することに成功しました。

博士課程では、超伝導体中での散逸機構についてより微視的なスケールからのアプローチを試みました。そのため、マイクロ波領域と光学領域の中間領域にあり、物性研究があまり行われてこなかった「テラヘルツ( $10^{12}$  Hz)領域」における電気伝導度の周波数スペクトロスコピーを調べることにしました。この周波数領域は超伝導を担うクーパー対が破壊される特徴的なエネルギーである超伝導ギャップエネルギーに近いエネルギースケールであるために、超伝導体を測定対象とした場合には超伝導ギャップエネルギーの存在による伝導度スペクトルの変化が現れます。近年発見された鉄系超伝導体の薄膜に対して、テラヘルツ伝導度スペクトルから超伝導ギャップエネルギーの推定を行ったり、反強磁性相転移温度以下で生じる特異な伝導度スペクトルを観測しました。また、銅酸化物高温超伝導体については、寿命の短いクーパー対による超伝導のゆらぎを観測しました。銅酸化物高温超伝導体では超伝導のゆらぎが観測される上限温度について、実験手法によって様々な温度スケールが提唱されていますが、その中でも寿命の短いクーパー対による散逸(複素電気伝導度の虚部)を直接観測できる高周波伝導度測定はより直接的に超伝導ゆらぎに関する情報を得ることが出来ると考えられます。キャリア濃度を様々に変化させた高温超伝導体薄膜について系統的な測定を行った結果、超伝導ゆらぎはキャリア濃度の少ないいわゆる不足ドーピング領域において顕著であるものの、最大でも超伝導転移温度の2倍程度の温度からしか超伝導ゆらぎが観測されないといったことを明らかにしました。

今回着任することになった嶽山研究室では1000テスラ級の超強磁場発生装置の開発及びそれを用いた物性測定が研究のテーマとなります。これまでに私が扱ったことのあるのはせいぜい数テスラの超伝導マグネットであるため、数百テスラの磁場を作るという極めて特殊な実験手法に関して一から学び直すことも多々あります。着任してひしひしと感じるのは、体力をつけないとやっていけない職場であるということです。昼休みのサッカーに加え、スケールの大きな実験なので重いものを運んだりすることもしばしばです。私の任期中に夢の1000テスラ磁場発生が実現することを目指して、精一杯努力していく所存です。今後ともよろしくお願ひ致します。

# 物性研に着任して

ナノスケール物性研究部門 吉田 靖雄

2011年4月1日付けでナノスケール物性研究部門・長谷川研究室の助教に着任致しました吉田靖雄と申します。私のこれまでの研究生活は、出会わされた物性研出身の方々のご指導とご協力に支えられてきました。その物性研に着任できたことをとても光栄に思うと共に、今後は受けた恵みを返す働きが出来ればと思っています。

私が研究者を志す強烈な初速をつけられたのは、私が東京理科大の4年生であった2000年当時、駒場にいらっしゃった和田信雄先生の研究室でさせて頂いた卒業研究での経験でした。卒研を主に指導して下さったのは当時研究室の助手でいらっしゃった池上弘樹さん(石本研出身、現在は理研専任研究員)でした。池上さんの大変厳しくも丁寧な熱意あるご指導と日々の励ましの中で実験の楽しさと喜びを知り、研究者を目指すことを決意しました。私が行った卒業研究は当時立ち上げ中だった核断熱消磁冷凍機用の $^3\text{He}$ 融解圧温度計(MCT)の製作でした。製作の過程で、石本研の装置をお借りするために物性研にお邪魔したこともありました。製作したMCTを導入しての冷凍機の試運転で、 $^3\text{He}$ の2つの超流動転移点を観察した日のことが忘れられません。

その後、九州大学の河江達也准教授(久保田研出身)の元で大学院生活を送りました。修士課程では河江さんの手取り足取りの熱心なご指導の下、希釈冷凍機の自作・立ち上げを行いました。一年以上の歳月をかけ完成した希釈冷凍機に、 $^3\text{He}$ 、 $^4\text{He}$ ガスを導入し、ガスの調整を始めて数週間後、ついに最低温が50mKに達したときの喜びはひとしおでした。その後、この希釈冷凍機に自作した磁場中比熱測定セルを導入し、当時ホットだった量子スピンギャップ系の磁場誘起相転移を観察しました。私が選んだ試料は、大阪府立大の細越裕子教授(分子性磁石で有名な木下實研出身)によって作成された $\text{F}_5\text{PNN}$ というスピン1/2を持つ擬一次元の純有機ラジカル磁性体でした。この試料は相互作用が小さいために8T程度の磁場があれば十分に飽和磁場以上まで観測できる一方で、相転移を観測するためには希釈冷凍機の温度域が不可欠でした。私は自作した装置を用いて、詳細な比熱測定を行い、磁場誘起相転移を観察し、さらに一次元量子系特有のユニバーサリティークラスである朝永ラッティンジャー液体に起因する低エネルギー励起を観察しました。また、在学中には大阪市立大の塩見大輔准教授(木下實研出身)とも共同研究をさせて頂きました。

2006年に卒業した後、磁場中比熱測定の磁場・温度領域を更に広げるため、フロリダ大・米国立高磁場研の高野安正教授(元石本研助手)の元で二年間海外学振のポスドクとして研究に従事しました。ユーザーファシリティーである高磁場研において、限られたマシンタイム中で成果を出す実験をしなければならぬという、インハウスの実験とはひと味違った研究スタイルから多くの物を学ばされました。また高野さんの身を削るような研究への姿勢には、日々舌を巻かされました。この二年間では、世界中でブームとなったスピン1/2の二次元カゴメ反強磁性体Herbertsmithiteの比熱を100mK以下まで測定し、磁気秩序が起こっていないことをMITのグループと共に発表しました。また、スピン1/2の二次元三角格子反強磁性体の35Tまでの強磁場物性を調べ、これまで理論的には予測されていなかった多くの秩序相が存在することを明らかにしました。また、フランス・グルノーブルのILLに赴き、共同研究者であるGrenierさんと共に重水化した $\text{F}_5\text{PNN}$ の磁場中での中性子弾性・非弾性散乱を行い、スピン・ギャップの起源となる構造相転移が磁性に起因していることを明らかにしました。

この後、私は現在の専門である走査トンネル顕微鏡(STM)に分野を変える決断をしました。それまでSTMという実験手法があることは知っていましたが、それほど興味を持ってはいませんでした。しかし、あるSTMの研究室に助手の面接で呼ばれたことをきっかけに急激に興味を持つようになりました。特に、磁性を研究してきた私にとって、ドイツ・ハンブルク大のWiesendanger教授が行っているスピン偏極STMの結果は強烈な印象を与えました。二次元平面の反強磁性秩序がチェッカーボードのように実空間で見えている!!驚き以外の何者でもありませんでした。この感動を覚えた次の瞬間にはWiesendanger教授に履歴書と業績リストを送っていました。ただ、STMの動作原理すらも良く分かっていなかった当時の私は、まさか雇ってもらえるとは思っていませんでした。しかし、私の予想に反して教授は翌日には返

事を下さり、是非ハンブルクに来て一度話を聞かせて欲しいというメールを下さいました。すぐにハンブルクに飛び、セミナーを行いました。ハンブルクが一番活気に満ちあふれる、クリスマス前の出来事でした。そして、翌年 2008 年 5 月から私の STM への挑戦が始まりました。当然ながら最初は知らないことづくめで大学院生に戻った気分でしたし、その上世界中から集まった優秀な研究者達に囲まれて仕事をする中で、自尊心と自分の現実との間で苦しむ時期が続きましたが、意外にも半年も経たないうちにチャンスが訪れ、今回の着任の鍵となった結果に繋がりました。その実験は、螺旋磁性を持つ Mn 薄膜に Co 単原子を蒸着させ、そのスピンの向きをスピン偏極 STM によって検出し、マニピュレーション (STM 探針を用いて原子・分子を動かしてナノスケールの構造を作る技術) によってそのスピンの向きを制御するというもので、単原子をビットに用いた究極の高密度ハードディスクへの第一歩となる仕事となりました。そして約三年のハンブルクでの期間を経て、今回の着任となりました。未だに身に余るポストを与えられたという思いでいっぱいです。

長谷川研では、これまで培った極低温・強磁場・スピン偏極 STM の技術を総動員して研究に従事していきたいと思えます。最近 STM を用いて表面上のナノ磁性体の磁性を調べる研究が流行しており、スピン偏極 STM を始めとする新しい技術が生まれています。これらの測定技術と、STM を用いた画期的な手法の一つであるマニピュレーションを用いて、私の元々の物理的興味である低次元量子スピン系・フラストレーション系の物理に長谷川先生の協力を得つつ、そして量子スピン系に詳しい所員の方々の意見を仰ぎつつ、挑んでみたいと考えています。

# 物性研に着任して

中性子科学研究施設 藤井 健太

今年度の5月1付で中性子科学研究施設・柴山研究室の助教として着任致しました、藤井健太と申します。この場をお借りして簡単な自己紹介をさせていただきます。私は2007年3月に九州大学理学研究院・凝縮系化学専攻の分析化学研究室で学位を取得後、九州大学高等教育開発研究センター(旧・教養部)助教、日本学術振興会特別研究員・PD、物性研・特任研究員を経て、今年度の5月から茨城県東海村の研究施設に常駐しております。柴山研究室には2009年4月からポストドクとして所属しており、今年で3年目になります。

物性研は固体物理がご専門の先生が多いと思いますが、私はこれまで化学分野、特に、分析化学・溶液化学分野での活動を中心としており、溶液内反応の平衡論・速度論(反応熱力学)とこれらを支配する溶媒和の分子論を取り扱ってきました。錯形成反応、溶媒抽出、電極反応といった溶液反応では、反応の平衡定数や速度定数、そのエンタルピー・エントロピーといった熱力学量が重要になりますが、これらは全て反応前後のエネルギー差です。では、これらのエネルギー差はどこから生じるのか。溶液内反応において、溶質間の相互作用はもちろん重要ですが、これに加え、溶媒分子と溶質との相互作用、さらには溶媒分子間の相互作用も系全体のエネルギーとしては重要です。これらのエネルギーは相対的に弱いですが、溶媒はその数が多いので溶液内反応を支配するといっても過言ではありません。このような溶質と溶媒が凝集した分子集合体を反応場として捉え、その反応場特性をエネルギーと構造の両面から調べる事が私の普遍的な研究テーマです。最近ではもっぱら、環境調和型溶媒として注目されている「イオン液体」に着目し、イオン液体中で特異的な溶媒和現象や反応場特性に興味をもって研究を進めています。イオン液体は、融点が室温以下の塩の総称で、不揮発性・難燃性などの特徴を持つ文字通りイオンのみからなる液体です。これまでの溶媒とは異なり、溶媒間相互作用の中心が静電相互作用であることが特徴の一つですが、さらに、構造デザイン性が高いという特性が最大の魅力です。例えば、カチオン・アニオンの組み合わせでイオン解離度を制御(反応場のイオン性を制御)する、水素結合や芳香環を化学的に導入( $\pi$ - $\pi$ 、カチオン- $\pi$  相互作用を導入)することで相互作用の方向性・配向性を制御することは、溶液反応を溶媒の立場からコントロールすることに繋がります。これまでに、X線・中性子散乱やRaman・IR分光、熱測定などの実験的手法と計算化学的手法を駆使して研究を進めてきましたが、強いが方向性のないクーロン相互作用と弱いが方向性のある分子間力が共存することがイオン液体の本質であり、イオン液体に特有の中長距離階層構造の形成、金属イオンから生体高分子まで溶ける特殊溶解性はこれに起因しているのではないかと考えています。

イオン液体は高分子との相性がとても良く、イオン液体を溶媒とする高分子系は、高分子固体電解質や難溶性生体高分子の溶解剤など、とても活発に研究が行われています。この組み合わせで何かできないかということで、柴山研ポストドク時代から、少しずつイオン液体系ソフトマター研究を本格的に行う準備を整えてきました。化学出身の特徴を生かして、まずは実験室にイオン液体合成のための化学実験設備を組み上げ、中性子散乱実験に必須の重水素化イオン液体を高純度で大量に合成できるシステムを構築しました。現在、博士・修士課程の学生2名がイオン液体を溶媒とするイオンゲルや刺激応答性高分子の相転移現象に関する研究を進めてくれています。また、東海村に設置の中性子散乱装置の管理や共同利用のサポート業務も私にとっては新しい挑戦です。2007年度から一般ユーザとして小角中性子散乱装置を用いて(ある意味、気軽に)実験を行ってきましたが、これからは本格的な装置の習熟が必要になります。

先日の東北地方太平洋沖地震により、中性子グループで管理している中性子散乱装置や実験設備は大きな被害を受けました。現在、関係者一丸となって復旧作業を続けていますが、私にとって日々の復旧作業は、あえてポジティブな言い方をしますが格好の装置周りの勉強場です。しばらくは復旧活動が続きますが、柴山先生や学生達と密に連携をとりながら、物性研での研究・教育活動に微力を尽くす次第です。

# 物性研を離れて

前事務長 根岸 正己

先日、図書委員長の金道先生から、「物性研だより」に前事務長として在職時に感じたことを書いてほしいとの依頼をいただきました。大変恥ずかしい話ですが、今まで通知文や企画書などの事務的な文書以外に気の利いたものを書いたことがなく、いったいどうしたものかと躊躇しましたが、歴史ある「物性研だより」への寄稿ということですので、思い切ってお受けすることにしました。

まず始めに、前事務長という立場で物性研の事務組織についてお話しさせていただきます。物性研の事務部は、昭和32年に物性研が発足したと同時に設置されています。六本木時代の事務長制・事務部長制から、柏キャンパスへの移転後間もない平成13年度より合同事務部中の一組織として担当課長制(庶務課長や物性研担当課長)に移行しました。そして、平成22年度に部局支援体制の強化を図るため再び事務長制へと改編されることになりました。その間、五十数年の長い歴史の中で、平成20年4月から物性研担当課長を命ぜられていた私が引き続き事務長としてお世話になりましたが、初代事務長の牧野正雄様から数えて私で16代目にあたることになります。

少し分かりにくいのですが、担当課長制であった平成13年度から平成21年度までの10年間は、所員会の庶務など総務部門を担当する物性研担当課と、その名のとおり経理を担当する経理担当課(ただし、柏キャンパスに所在する他部局の経理部門も担当)の2課体制でした。限られた人員で柏キャンパス全体の事務を管理する合同事務部制ではやむを得ないことでしたが、1部局を2人の管理職が担当するといった体制では、機動性・緊密性のあるサポート体制という面では限界があったように思います。そういう面では、同じ合同事務部体制ではありますが、担当課長制を改編し、各部局で共通性のある給与・契約・施設管理・安全衛生などを除く、総務部門と経理部門の主要業務を統一した事務長制への移行はある意味大きな改編でした。私自身、実際に経験してみると、物性研担当課長では見えてこなかった物性研全体にかかる業務を俯瞰的に見渡せることができ、家所長をはじめ物性研の皆様へのサポートがしやすい状況になったと感じております。今後も定員削減が予想される厳しい状況の中で、この体制ならば、効率的でかつ密接・強固に物性研をサポートする事務体制を保つことができると考えています。

事務組織の話はこの辺にして、私が勤務した3年間での主な出来事を振り返ってみますと、大型施設関連では、平成20年度にフライホイール付き直流発電機の運転開始式典(国際超強磁場研究施設)、平成21年度にはSPRING-8の東京大学アウトステーション・物質科学ビームラインの完成披露式典(放射光連携研究機構)、J-PARC/高分解能チョッパー分光器(HRC)の完成(中性子科学研究施設)などが思い出されます。それぞれ高額な予算を必要としており、構想段階から完成までの間、関係者の並々ならぬご尽力を思うと、式典を催すにあたり、一人の事務職員として感慨も一入でした。また、組織関連では、平成22年度から文部科学省の政策により、物性研が設立以来活動してきた全国共同利用研究所とは別な「共同利用・共同研究拠点への認定」という枠組みが設けられることになりました。それまでの実績を踏まえて拠点認定を受けることにより、さらにその活動を充実するべく新たなスタートを切ったこととなります。また、今年4月からは、国家プロジェクトとして開発されている大型汎用スーパーコンピュータ「京」の利活用をも念頭においた先端的計算物質科学の研究を推進するために、「計算物質科学研究センター」が設立されました。家所長の強いリーダーシップの下で進められた、これら国家的な政策やプロジェクト等を間近で体験できたことは、私自身にとっても大変貴重な経験をさせていただいたと感謝しております。

その他にも事務室では細かな出来事が毎日と言っていいほど発生します。しかし幸いなことに、所員をはじめ物性研の皆様が事務に対して非常に理解があり、何か難題が起きても事務と一緒に問題解決に協力してくださるため、すべての課題を解決できる訳ではありませんが、最後は皆さんが納得した形で終わることが多かったと思います。そういう意味では、何かあったら事務室に相談に来ていただきやすい雰囲気作りを事務職員全員で心がけていたつもりですし、少しは実行できたかと私なりに勝手に思っています。

そして、どうしても触れざるを得ないのが、3月11日に発生した東日本大震災のことです。当時、私は物性研本館2階の事務室にいましたが、突然の大地震に頑丈な本館建物が今にも倒壊しそうなくらい激しく長く揺れました。多くの方々が大地震や大津波により被災され、また東京電力福島第一発電所の事故により不安な避難生活を強いられるなど、その日を境にして世の中が一変してしまいました。本当に悲しい限りです。物性研でも東海の中性子科学研究施設や、つくばの軌道放射物性研究施設で甚大な損害を被り、未だ実験再開に至っていないようです。また、柏キャンパスにおいても、設備や機器そのものは損傷を免れたものの、東京電力からの電力供給不足により研究・実験活動に支障が出ているところも少なくないと聞いております。そうした時に人事異動とはいえ物性研を去ることになり、何のお役に立てないのが残念でなりません。ただ、年度末も迫った3月25日だったかと記憶しておりますが、物性研の中でも被害が大きかった図書室の復旧作業を金道図書委員長の呼びかけで行われた時のことです。私は開始時間を少し過ぎてから参加したのですが、所長をはじめ所員、助教、技術職員、事務職員、秘書さん、学生さんなど沢山の人が書架から滅茶苦茶に崩れ落ちた製本雑誌を、互いに声を掛け合いながら一生懸命に整理している様を見たとき、いかにも物性研らしく頼もしく感動したと同時に、このチームワークや活力があれば、今後も震災等による困難が続いたとしても、きっと乗り越え更なる発展を続けるものと確信いたしました。

異動後の部署では、社会貢献や地域貢献、エクステンション教育等に関する業務を中心に担当しております。物性研においても産学連携はもとより、一般講演会・一般公開など一般市民の方を対象とした教育活動や科学の啓蒙活動を積極的に行っていますので、今後も私なりに物性研のためにお役に立てればと考えております。

最後になりますが、家所長をはじめ物性研の皆様には3年間お世話になり、本当にありがとうございました。皆様方のご健勝と物性研の更なる発展をお祈り申し上げます。

以 上



# 客員所員を経験して

## 東京大学物性研究所客員准教授(2010年4月-9月)併任に関する報告書・滞在記

独立行政法人理化学研究所 小野田 繁樹

表記の期間、もう一人の客員所員 Luis Balicas 氏(National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Scientist)とともに、物性研究所、特に中辻知准教授と研究室の皆様にお世話になりました。共同研究・キャリアならびに交流・交友という観点から、この経験は大変貴重であり有意義でした。また、物性研究所には六本木キャンパスから柏の葉キャンパスへの移転を経てさらに 1~2 年過ごして以来、8 年以上ぶりの在籍・滞在でした。近代的な設備の整った、落ち着いて研究に専念できる柏の葉キャンパスに、短い期間ではありますが、再び滞在できたことを心から嬉しく思っております。関係する皆様には、改めてお礼を申し上げます。彼らとの共同研究の成果は、このほど論文として出版されました: L. Balicas, S. Nakatsuji, Y. Machida, S. Onoda, “Anisotropic hysteretic Hall effect and magnetic control of chiral domains in the chiral spin states of  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”, *Phys. Rev. Lett.* 106, 217204 (2011). また、論文発表に伴い、東京大学と理化学研究所の共同でプレスリリース「スピนกイラルリティが誘起する自発的ホール電圧を磁場で制御する」を致しまして、科学新聞 2011 年 6 月 3 日号に記事が掲載されました。また、その後の研究のアイデアも膨らみ、現在も共同研究を推進しています。

中辻知氏との出会いは京都大学の学部学生時代に遡ります。彼は、私が学部 4 年生の時にお世話になった研究室で、私は物性理論を目指して物性研究所(六本木キャンパス)で、それぞれ大学院生活を始めました。その後再会して物理の議論が盛り上がったのは、パイロクロア構造の磁性体におけるスピンプラストレーションや、スピนกイラルリティによる異常ホール効果の研究が大きな進展を遂げようとしていたときでした。

異常ホール効果とは、通常強磁性体のように巨視的に時間反転対称性が破れた場合にゼロ磁場下(より現実的には磁区構造を取り除いた際にゼロ磁場極限)で生じるホール効果のことで、E. H. Hall 自身が強磁性体において最初に発見した現象です(E. H. Hall, “On a new action of the magnet on electric currents”, *Am. J. Math.* 2, 287 (1879).)この報告は、印加磁場によるローレンツ力から、電流を担う電子の軌道運動が磁場と電流の両方に垂直方向に曲げられることによって生じる通常のホール効果(正常ホール効果)の発見の報告に先立ちます。その後の研究により、スピン軌道相互作用と磁化、あるいは非平面的なスピントクスチャがこの現象に必要とされることが分かっています。異常ホール効果の研究は多数の著名な理論家・実験家によって進められていました。しかし、この現象があまりに幅広い物質・領域で異なる振る舞いを示すため、その包括的理解には紆余曲折があり、全貌を望むことはこの最近まで困難でした(N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, N. P. Ong, “Anomalous Hall Effect”, *Rev. Mod. Phys.* 82, 1539 (2010).)

一方、残されている問題は少なくありません。中でも、私たちが共有したのは、スピントクスチャが生み出す異常ホール抵抗/伝導度を、スピン軌道相互作用と磁化に起因する通常のシグナルから分離できないかという問題意識でした。通常の強磁性体では前者のみを取り出すことは不可能ですし、強磁場をかけて磁気構造を制御しようとすれば正常ホール効果からの寄与の差引が問題になります。そこで、スピนกイラルリティによる異常ホール効果の出現が実験・理論両側面から示された強磁性体  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (Y. Taguchi, Y. Oohara, H. Yoshizawa, N. Nagaosa, Y. Tokura, *Science* 291, 2573 (2001); S. Onoda, N. Nagaosa, “Spin Chirality Fluctuation and Anomalous Hall Effect in Itinerant Ferromagnets”, *Phys. Rev. Lett.* 90, 196602 (2003).)ではなく、遷移金属元素に由来する磁性が失われた系に可能性を見出しました。実際、共著論文(Y. Machida, S. Nakatsuji, S. Onoda, T. Tayama, T. Sakakibara, “Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order”, *Nature* 463, 210-213 (2010): オンライン版は 2009 年 12 月 9 日付)では、局在磁気モーメントの整列を伴う磁気秩序を形成することなしに、ゼロ磁場下でホール効果を観測しました。

磁氣的性質がスピナイスとの類似性を示すことから、スピナイス則とゼロスピン磁化の両方を満たしつつ、スピナイラリティーが巨視的に有限に残る事による状態を考案し、この現象の理論的理解へ最初のステップを踏み出しました。この論文が **Nature** 誌に受理されるのを控え、このたびの客員のお話が持ち上がりました。現在もこの新しい状態を理論的に解明しようと研究に精進しております。

以上の研究を推進し、共著論文を発表するにあたって、物性研究所の共同利用の皆様には大変お世話になりました。ありがとうございました。このような有意義なシステムが将来にも継続されることと、物性研究所と皆様の研究の更なる発展をお祈りいたしまして、結びとさせていただきます。

2011年6月16日

## 研究室だより

# 大谷研究室

### ナノスケール物性研究部門 大谷研究室

今年度から外来研究員等委員会委員長を拝命した関係で、事務とのやり取りが多くなった。居室で国際会議の準備をしているとノックの音がする、だれかと思ったら、共同利用係の山田係長である。今日は外来研究委員会とは関係のない事で何かあるようだ。予感通り、物性研に着任してから5年以上たつたのだから研究室便りを執筆して欲しいとの依頼であった。文章を書くのはあまり得意な方ではないので、気は進まなかったが、これまでの研究室での活動を振り返る良いチャンスと思い直し、お引き受けすることにした。

#### 1. はじめに

月日が流れるのは早い、光陰矢のごとしである。2004年に物性研に着任してから8年目に入った。最初は世界の俊秀が集う物性研でオッカナビックリ仕事を始めたのだが、8年目を迎えるとなると物性研も住めば都で、結構楽しく研究室を主宰して実験研究をさせて頂いている。2004年着任初年度は、私一人で研究室立ち上げを開始した。旧石川研の地下実験室を使用させて頂けることになり、実験室を整える算段を練りながら半年ほどたつと、当時新物質科学研究部門(現在京都大学教授)の松田祐司氏が京都大学に転出することになり、シールドルームと電磁石付きで実験室を譲ってもらえることになったので、そちらに移動することにした。研究所にお金を出して頂いて片づけた元の実験室は、このような事情で、現在中辻研(新物質科学研究部門)が使っている。

この年助手を公募することを認めて頂き、2005年1月から私と助手の木村崇氏(現在九州大学稲盛フロンティア研究センター教授)の二人になった。4月には新たに研究室初代修士課程学生の石田俊樹君も加わった。研究室の研究テーマを金属スピントロニクスに定め、ナノスケール磁性体の局在スピンの関するものとして強磁性体円盤中に生じる磁気渦のダイナミクスと非磁性体中のスピン流のダイナミクス、またそれらの相互作用の三つに絞って研究を開始した。幸いなことに物性研に着任する前の理化学研究所フロンティア研究システム(現在基幹研究所)・単量子操作研究グループの量子ナノ磁性研究チーム・リーダー職も兼務することを許可して頂いていたので、二つの研究室で相補的にナノ磁性とスピントロニクスの研究を進めていくことにした。以下当研究室で行った研究を紹介しながら、研究室のこれまでの8年間を振り返りたい。

#### 2. スピン流とスピントルク誘起磁化ダイナミクス

先に進む前に、スピントロニクス研究の主役である‘スピン流’について少し説明する。巨大磁気抵抗(GMR)効果やスピン注入磁化反転に代表されるスピン依存伝導現象を支配するものがスピン流である。図1は、スピン流を模式的に説明した概念図である。スピン流とはスピン自由度を利用して電気信号を処理するスピントロニクス素子にとって極めて重要な物理量である。これまでのスピントロニクス研究の中でスピン流は、電流を伴うスピン偏極電流と電流を伴わない純スピン流の両者を包括して意味してきた。前者は、アップ(↑)スピンとダウン(↓)スピンの電子が異なる割合で同一方向に流れている状態、後者は等量の↑スピンと↓スピン電子がお互い相対する方向に流れている状態に対応する。したがって、前者の場合は、↑スピンの電流と↓スピン電流の和で与えられる全電流も、それらの差で与えられるスピン流も有限である。一方後者の場合は、全電流が零で、スピン流のみが存在する純スピン流が現れる。最近の実験技術の進歩により非局所スピン注入やスピンポンピングの手法を用いれば後者の純スピン流を発生させることも難しくない。

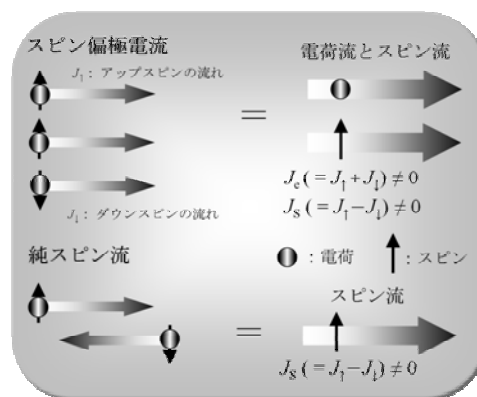


図1 スピン偏極電流と純スピン流

重要なことは、スピン偏極電流と純スピン流の両者ともにスピン角運動量を運び、運搬の担い手である伝導電子スピンは s-d 交換相互作用を通じて局在電子スピンの運動量を受け渡すことである。この“スピン角運動量移行”により、スピントルクが磁化に作用し、磁化の反転(スピントルク磁化反転)や歳差運動(スピントルク発振)などが誘起される。磁場を印加することが、唯一の磁化を変化させる手段であった当時を考えると、伝導電子のスピンを利用して磁化状態を制御できることは、画期的なことであった。研究室発足当時、国内外でこれに関連した多くの研究プロジェクトが走り始めており、磁壁などの不均一な磁化分布に電流を流すと上述のスピントルクを通じて駆動することが、磁気固体メモリーの書き込み手法に応用できることから応用を見据えた基礎研究の対象にもなっていた。我々は対称性の良い磁気渦構造に着目して研究を進めた。初代修士課程学生の石田俊樹君と助教の木村氏との実験的努力、また当時理研研究チームメンバーの柴田氏の理論的なサポートで磁気渦のスピントルクによる並進運動の詳細を明らかにすることができた[1]。その後、磁気渦のスピントルク誘起ダイナミクスの研究は、紆余曲折を経て現在博士課程 1 年の杉本聡志君が相互作用した磁気渦対の共鳴ダイナミクスの研究(図 2)として花を咲かせてくれた[2]。このテーマは、私の理研のプロジェクト発足当時の 2002 年からの宿願であったので大変感慨深いものがある。現在、この研究をさらに発展させて 1 次元や 2 次元磁気渦格子に展開して人為的に設計可能なバンド構造を持つマグノニック結晶の作製に取り組んでいる。この研究は、副産物として国際的な共同研究にもつながり、JST の戦略的国際科学技術協力推進事業としてインドのボーズ基礎科学研究センターの Barman 准教授のグループと共同で研究を行っている。

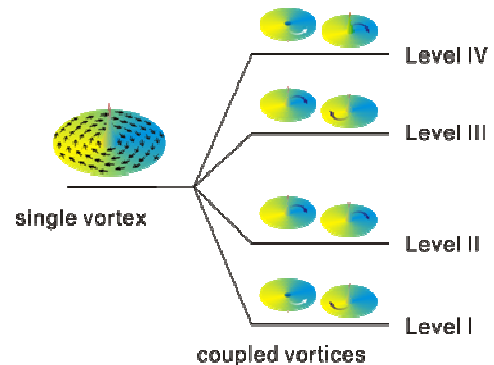


図 2 縮退している単一磁気渦の固有振動数が等曲軸相互作用を通じて分裂する様子の模式図。エネルギーレベルは渦の二つの自由度(渦芯の分極と渦の旋回)の組み合わせに依存する。

### 3. 純スピン流誘起磁化反転と巨大スピン蓄積

上述のようなスピントルクを利用した磁化の反転あるいは運動制御技術や関連高周波測定技術は、この 10 年ほどで飛躍的に進歩し、現在では磁気記録素子やスピントルクナノオシレータの素子内部無線技術としての実用化を見据えた研究段階にある。スピントルク磁化反転は、従来の電流誘導磁場による磁化反転に比べ、素子の微細化に伴い反転効率が良くなり、漏れ磁場や熱損失の問題を低減できるなど、次世代スピントロニクス実現において極めて有効な技術として見なされている。前述したように、純スピン流はスピン角運動量を運ぶので、原理的には純スピン流をもちいて同様の効果を実現させることも可能である。研究室ではこれにもいち早く取り組み、2006 年に第 1 段階の検証実験[3]、さらに 2008 年には磁化反転制御可能な素子を作製することに成功した[4]。具体的な素子構造は図 3 (b) に示すとおりである。強磁性ナノピラーを通じて電流を 3 から 8 へと通電すると、接合界面近傍にスピン蓄積が生じる。蓄積されたスピンは銅細線に沿って左側つまり 5 に向かって純スピン流として拡散する。さらにこの純スピン流が角運動量を運び、検出側の強磁性ナノピラー内に入り込み緩和する際に強磁性体の磁化にトルクを作用させ、磁化を反転する。

この成果は、理研の量子ナノ磁性研究チームの研究員の楊濤氏(現在東芝研究開発センター)の努力の賜物である。この実験の成功の鍵は、スピンの注入効率の向上にある。楊濤氏は、図 3 に示すような強磁性ナノピラーと銅ナノ細線からなる新しい構造を提案した。また、大気暴露せずに斜め蒸着を複数回行う素子作製手法を考案してスピン注入効率の増大を実現した。この実験から得られた素子作製技術のノウハウは現在でも研究室の主要技術として継承されている。

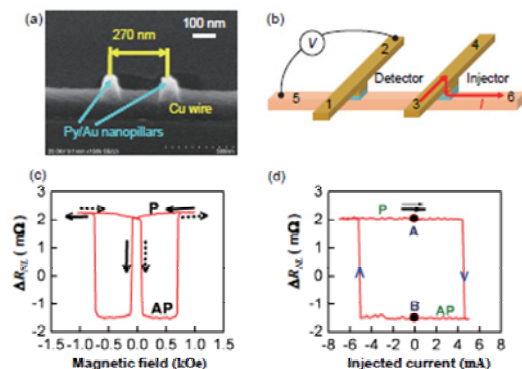


図 3 純スピン流で駆動するスピントルク磁化反転素子[4]。

楊濤氏が東芝に転出した後に、福間康裕氏(現在理研グループ副チームリーダー)が加わり北京科技大からの留学生王樂君と現在博士課程 1 年の井土宏君の二人と一緒に研究を大きく発展させてくれた。彼らは、これまでの研究では素子構造を重視していたのに対して、スピン注入接合界面の界面抵抗に着目し、低抵抗 MgO 界面層を強磁性細線と銀細線の間に入挿することにより、従来の 100 倍以上に及ぶ約 200 $\mu$ eV のスピン蓄積を生じさせることに成功した [5]。これは、スピン拡散長で決まるサブミクロンの局所的な領域に 2 テスラ程度の磁場を印加することに相当する。現在、発展研究としてこのスピン蓄積により巨視的外部磁場無しに磁気相転移あるいは金属絶縁体転移などの新奇な物性を発現させることを試みている。また、このような巨大なスピン蓄積は実験を容易にするため、図 4 に示すような素子を用いて、6 ミクロンにも及ぶ長距離にわたって拡散伝導するスピン蓄積を検出することができる。また、外部から磁場を印加することで集団的にスピンを  $2\pi$  回転することも可能になった。最近ではさらに 10 ミクロンでの検出にも成功し、スピン蓄積の可視化実験にも取り組んでいる。

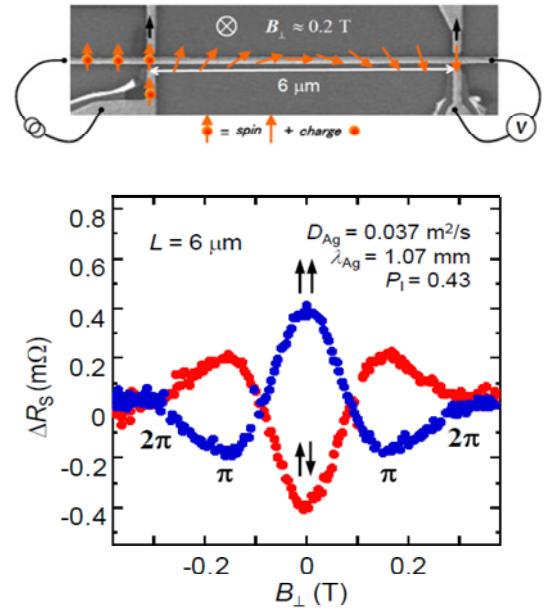


図 4 (上)MgO 界面層を有する長距離スピン伝導素子の SEM 像と(下)スピンの  $2\pi$  回転する歳差運動を示すスピン信号の磁場依存性[5]。

#### 4. スピンホール効果

一方、強磁性体を用いずに純スピン流を生成する手法としてスピンホール効果が注目されている。この効果は、電子スピンの緩和の主要機構であるスピン軌道相互作用により発現する。その存在は 1970 年代に D'yakonov と Perel によって理論的に予言されていたが、スピン流やスピン蓄積を検出する手法が確立されておらず、余り注目されなかった。1999 年に前述の二人の予言とは別に Hirsch によっても定式化されている。運動する電子が散乱される際にスピン軌道相互作用が存在すると、電子は自身の持つ運動量とスピン角運動量に垂直な方向に散乱される。したがって  $\uparrow$  スピンと  $\downarrow$  スピンの電子は互いに逆方向に散乱されるので、電子の流れに対して垂直方向に純スピン流が生じ、試料端に偏ったスピン密度の(スピン偏極した)電子が蓄積する。この現象は、荷電粒子にローレンツ力が働くことで、試料両端に電荷蓄積が生じるホール効果と良く似ていることから、“Spin Hall effect” (スピンホール効果)と呼ばれ、基礎的にも応用的にも興味深い現象として多くの研究が行われている。

私自身も 1999 年に Hirsch の論文を見て以来、この現象に興味を持って少しずつ予備実験を積み重ね、2003 年の物性研着任前には、理研のチームで前述の非局所スピン注入法で誘起した純スピン流をホールクロスに流し込んでスピン流を電流に変換することを試みていた。スピンホール効果はスピン軌道相互作用がその発現機構の源であることから、白金や金といったスピン軌道相互作用の大きな物質がその測定対象として最適な物質であるが、相互作用が大きいことと引き換えにスピン拡散長は、10~100 ナノメートル以下と非常に小さくなる。このため、当時我々の所有していた微細加工技術では、素子作製は上手く行かず、代わりにスピン拡散長の長い銅を使用してホールクロスを作製していた為にスピンホール効果は観測できず、実験は困難を極めていた。ちょうどその頃、スピンを蓄積させた銅細線に金を接合させると著しくスピン蓄積が減少することに気が付き、3 次元的にスピン拡散のパスを設計することを思いつき、この手法を用いて純スピン流の吸収実験を始めたところ予想通りスピンホール効果を電氣的に測定することに成功した(図 5) [6]。少し興奮しながら、初めて

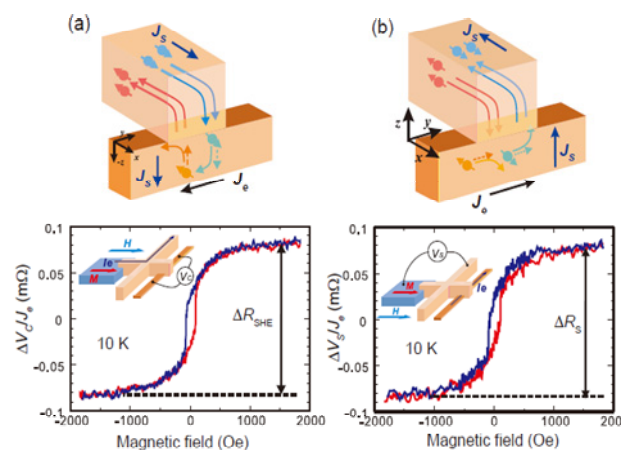


図 5 スピン吸収法を用いたスピン流⇄電流変換(逆スピンホール効果)(a)と正スピンホール効果(b)の模式図とそれらに対応する測定結果。内挿図は素子構造と測定電極構成を示す[6]。



の実験結果を見たその直後、同じナノスケール研究部門の勝本氏から廊下でハーバードの Tinkham グループのプレブリントを渡された。それを見るとほぼ同じ実験を Al 細線を用いて行っていた。この時、完全に先を越されていたことを知り、非常に悔しい思いをしたことを鮮明に覚えている。

その後、当時の助教の木村崇氏や博士研究員の Laurent Vila 氏 (現在仏グルノーブルの CEA 主任研究員) が開発した測定手法を基に、緻密な思考をする現助教の新見康洋氏が実験手法と解析手法の両方に改良・改善を加えて、スピンホール伝導度をより正確に求める手法を確立した。この手法を用いて系統的に 4,5d 遷移金属のスピンホール伝導度の d 電子数依存性を調べ、名古屋大学の紺谷、田中等によって理論的に予想されていたスピンホール角が、d 電子数に依存して符号を変えて変化することを実験的に検証することができた。この電子数依存性は、遷移金属の原子的な電子状態を反映したスピン軌道相互作用に起因する。すなわちフントの第 3 法則に従う内因性スピンホール効果である。この仕事は、留学研究員として研究室に所属していた諸田美砂子氏の学位論文研究の成果であり、共同研究として紺谷氏のグループと論文を纏める事が出来た[7]。

電子状態に依存する内因性とは異なり、外因性スピンホール効果は添加する不純物の種類や濃度によって巨大なスピンホール効果の発現が期待される。そこで、我々是非磁性金属における外因性スピンホール効果に着目し、上述の Vila 氏を通じてパリ南大学の Fert 教授との共同研究を開始した。Fert 教授は、ご存知の方もおられると思うが、巨大磁気抵抗効果発見による 2007 年ノーベル物理学賞の受賞者であり、スピン依存伝導に関する研究の世界的な権威である。Fert 教授は 1981 年に冶金的手法でスピン依存するホール効果がスピンホール効果と同様の機構で出現することを突き止めており、彼らの先行実験の解析によると、非磁性金属不純物として Ir を Cu に微量添加すると、スピン軌道相互作用により添加した Ir のスピン軌道が分裂し、それに伴う共鳴散乱によって大きなスピン依存ホール効果が観測されている。そこで、CuIr 細線を挿入細線とする Py/Cu 非局所スピンバルブ構造を作製した。この素子を用いたスピン吸収の手法により、温度 10 K におけるスピンホール効果測定を行ったところ、不純物添加による抵抗変化とスピンホール抵抗の間に線形関係が観測された。このことから、添加された Ir のスピン軌道相互作用によるスキュー散乱を主因とする、外因性スピンホール効果が引き起こされていることが分かった。測定から、スピンホール角は 2.1% と過去に予測されていた値と非常に良い一致を見た[8]。現在、この共同研究は研究室の修士課程 2 年の川西庸平君のテーマになり、不純物 Bi に起因する巨大スピンホール効果の興味深い正体も明らかになりつつある。

## 5. 非局所スピン注入と超伝導

これまで述べてきたスピン吸収の実験手法は、非局所にスピン流を注入する手法として応用することもできる。一つの応用例が超伝導体への非局所スピン注入である。この研究は今年度学位論文を纏める大西幸平君が取り組んでくれた。最初のモチベーションは、純スピン流は保存量ではないので、なんとかして増幅する手法はないだろうかと考え、非線形効果などの新奇なスピン流物性の創出を狙って超伝導体への非局所スピン注入の可能性を検討した。従来のようなスピン偏極電流の直接注入ではなくスピン蓄積させた図 6 に示すように Cu ナノ細線を経由して超伝導 Nb に純スピン流を注入することを試みたところ、常伝導状態だけでなく超伝導状態においても同じ強度のスピンバルブ信号が観測される。これは、超伝導状態においても常伝導状態と同じ注入効率でスピン流が注入されることに相当する。このようにスピン流の非局所注入に成功した[9]。最近では、この実験結果を受けて、超伝導体/強磁性体/超伝導体ジョセフソン接合にスピン注入を行い、スピン蓄積を利用して二つの超伝導体間の波動関数の位相差を偏重することを試みている。あわよくばスピン蓄積を用いて  $0-\pi$  転移を引き起こそうという魂胆である。非常に難しい実験であるが、現在修士課程 2 年の若村太郎君が果敢に実験に取り組んでいる。彼の粘り強い実行力の結果、少しずつ成果も出始めている。さらなる進展を期待している。

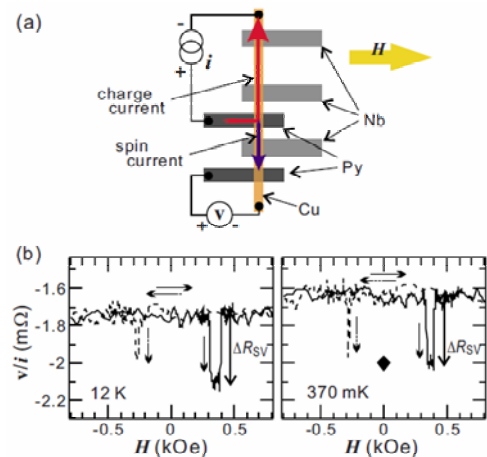


図 6 a) 超伝導 Nb に非局所スピン注入を行う素子構造の概略図。上向き矢印はスピン偏極電流を示し、下向き矢印は純スピン流の伝搬方向を示す。b) Nb 細線の超伝導転移温度近傍での非局所スピンバルブ信号の振る舞いの比較。

## おわりに

表は、物性研と理研の研究室に関わったメンバーの変遷を示したものである。写真はこの春、理研の満開の桜の木の下で撮影した研究室の集合写真である。

私、助教の木村崇氏と修士学生の石田俊樹君の3人だけで発足した小さな研究室も2009年12月には2代目助教の新見康洋氏を迎え、博士研究員2名、博士課程3名、修士課程4名、秘書1名、理研のメンバーも加えると総勢14名のグループになった。

今年は、私の所属する新領域物質系博士課程3年の大西紘平君が博士の学位論文を提出する記念すべき年である。研究室初の学位論文に深い感慨を感じる。一昨年度の筑波大からの留学研究員諸田美砂子さんに続いて物性研の研究室初の博士課程卒業生である。助教として研究室を盛りたててくれた木村崇氏も物性研での一連の仕事が認められて、2008年ISSP所長賞を皮切りに2009年度のIUPAP若手科学者賞等受賞し、助教から一足飛びで九州大学の教授として転出した。九州大学に移ってからも2010年度文部科学大臣表彰若手科学者賞を受賞するなど非常に精力的にスピントロニクスに関する研究を進展させてくれているようである。これは、研究室にとっては大変嬉しく、誇らしく、励みになる事である。

最後に、研究室の研究を通じて国内外の多くの若い大学院生や研究者と知り合い、研究に対する情熱や異なる考え方に触れることは、とても良い刺激であると同時に、研究室の将来のための財産であることを実感している。これまでの8年間の中で研究室に関わった全ての皆様に心から感謝を申し上げたい。研究を円滑に進めるためには、日常の事務的なサポートは不可欠であり、物性研の事務の皆様そして物性研と理研で秘書あるいはアシスタントとして研究事務をサポートして下さっている川村順子さんと石鍋道子さんに改めて感謝の意を表したい。

## 参考文献

- [1] T. Ishida, T. Kimura, and Y. Otani, *Phys. Rev. B* **74**, 014424-1~5 (2006).
- [2] S. Sugimoto, Y. Fukuma, S. Kasai, T. Kimura, A. Barman, and Y. Otani, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 197203-1~4 (2011).
- [3] T. Kimura, Y. Otani, and J. Hamrle, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037201-1~4 (2006).
- [4] T. Yang, T. Kimura, and Y. Otani, *Nature Physics* **4**, 851~4 (2008).
- [5] Y. Fukuma, L. Wang, H. Idzuchi, S. Takahashi, S. Maekawa, and Y. Otani, *Nature Materials*, **10**, 527~531.
- [6] T. Kimura, Y. Otani, T. Sato, S. Takahashi, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 156601-1~4 (2007);  
L. Vila, T. Kimura, and Y. Otani, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 226604-1~4 (2007).
- [7] M. Morota, Y. Niimi, K. Ohnishi, D.H. Wei, T. Tanaka, H. Kontani, T. Kimura, and Y. Otani, *Phys. Rev. B* **83**, 174405-1~5 (2011).
- [8] Y. Niimi, M. Morota, D. H. Wei, C. Deranlot, M. Basletic, A. Hamzic, A. Fert, and Y. Otani, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 126601-1~4 (2011).
- [9] K. Ohnishi, T. Kimura, and Y. Otani, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 192509-1~3 (2010).

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
教授	大谷義近							
秘書 アシスタント	物性研：川村順子 理研チーム：石鍋蓮子							
助教		木村樂				新見康洋		
理研副TL		広畑貴文			福間康裕			
PD			Laurent Vila			魏大海 青木蓮也		
D3							踏田美砂子	大西紘平
D2					福間康裕	踏田美砂子	大西紘平	
D1					踏田美砂子	大西紘平		井土宏 杉本聡志
M2			石田俊樹	佐藤孝哉	大西紘平	七海裕貴 坂田裕美 正木博明	井土宏 杉本聡志	若村太郎 川西庸平
M1		石田俊樹	佐藤孝哉 正木博明	大西紘平	七海裕貴 坂田裕美 正木博明	井土宏 杉本聡志	若村太郎 川西庸平	鈴木裕 藤森啓晃





# ISSP 学術奨励賞受賞後所感

山内 徹

平成 23 年 7 月 11 日

## はじめに

今年度の ISSP 学術奨励賞の受賞に関連して、「物性研だより」に何か書けというお話を頂いた。なにを書いて良いものやらと思案した挙げ句、前年度の受賞者に何を書いたかを伺ったところ「何も書いた覚えはない」とのこと。ようするに、この様な受賞記念の文章は初物ということらしい。そのような訳で、前例に捕われない自由な文章を書く機会を得たと独り合点して、この稿を草している。更に私の勝手な思い込みがもうひとつ有って、あまり学術的な文章は他所で書いた物と重複するだけで芸が無いと思っている。然らば、ここはかなり砕けた文章にすることを読者諸氏に御諒解頂ければ有り難い。

## 超伝導物質は superstar か

古いサッカーファンには古典的名解説者として有名な元日本サッカー協会会長の岡野俊一郎氏(現 IOC 委員)が、どの試合だったか 1986 年のメキシコ W 杯の中継中に、魔法の様なプレーを連発しているディエゴ・マラドーナを評して、こんな台詞を言ったのを今でも憶えている。「スーパースターは間口(まぐち)が広い」。彼のこの言葉は「スーパースターは解説者や評論家による説明不要の存在」という意味で、当時 J-リーグもまだ無く殆どの人がサッカー自体を見慣れていないなかで、スーパースターの「凄さ」あるいは「他の選手との違い」は、どんな門外漢でも見ただけで分かる<sup>1</sup>ということ、「間口の広さ」という言葉で表現されていたのである。

この種の「間口の広さ」は、プロスポーツやショービジネスの世界に限った話ではないと私は常々思っている。我々の暮らす「物質科学」の世界にもスーパースターは居る。ただし、それは人ではなく物質やそれらが示す現象であるとした方が、科学としては健全である。意識下あるいは無意識下に人は嘘をついてしまうが、物質や現象には嘘は無いからである。さて、超伝導である。やはりこの現象はスーパースターであろう。一般公開等で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  のペレットをドーナツ型の磁石の上に浮かす実験を見せたときの老若男女の反応は、他のデモ実験の時とは異なっている<sup>2</sup>。つまり超伝導はどんな人でも見ただけで分かる「間口の広さ」を持っているという訳だ。私の主観で言うと、マラドーナ級はやはり High- $T_c$  銅酸化物で、最近の鉄系 pnictide はリオネル・メッシ級と言ったところだろうか。

長い前口上はここまでにして、ここから話を本題に移して行きたい。今回の ISSP 学術奨励賞の受賞理由になった研究についてである。この研究は、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  に代表される一連の物質群、擬 1 次元伝導性酸化物  $\beta$ -バナジウムブロンズ ( $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $A=\text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb, Cu}$ ) の、キュービックアンビルセル、ピストンシリンダーセル及び DAC を用いた高压下の物性研究である。この物質系は比較的早くから知られており、幾つかの重要な先行研究が有ったのだが、この系での压力下物性探索は全くの私のオリジナルな発想であった。後に一緒にこの系の研究を行うことになる、現日本原子力研究所の大和田謙二氏に「(結晶構造が)こんな低対称な物質に压力をかけようとは、普通は思わないですよ。」というお褒めの言葉を頂いて、大変感激したものである。この物質の機械的脆さや電気化学的不安定性、更に意外な所では X 線の永続的照射効果等の実験的困難で、私自身や共同研究に参加してくれた方々は七転八倒することになるが、それを語り始めると、本稿の主題からかなり遠い所を旅することになるので今は割愛する<sup>3</sup>。この艱難辛苦の高压下物性探索のすえ明らかになったことは、大雑把に述べると以下の様になる。この  $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  は他のバナジウム酸化物でよく見かけるように、

<sup>1</sup>1990 年のイタリア W 杯の時、全くサッカー観戦の経験が無かった女優の大竹しのぶが「マラドーナだけは他の選手と全く違う」と感想を述べていたが、このエピソードが私に岡野氏の至言を深く印象づけた。最近の若い人でも、リオネル・メッシをイメージすれば、この言葉の意味が実感出来る。

<sup>2</sup>私の経験では、超伝導以外で一般公開での聴衆の反応が良いのは、天然のホタル石  $\text{CaF}_2$  の熱ルミネッセンスと片栗粉と水の混合系でのダイラタンシー(Phys.Rev.Lett., 92, 184501) 実験である。後は見せ方の工夫で、 $\text{O}_2$  の磁性や  $\text{CO}_2$  の 3 重点近傍の挙動も、そこそこの興味を示してもらえる。一方あまり反応が芳しくない物は、 $\text{WO}_3$  のフォトクロミズムや氷砂糖の粉碎時の発光実験であった。

<sup>3</sup>私自身、この困難な物質に対して、単結晶化大型化に始まり高压装置の改良開発までを含めた、比較的広い領域で仕事を行って来たことが、ある程度自らの実験家としての自信に繋がっている。しかしこのテーマに学生時代に挑戦していたら、恐らく撃沈されていたと思う。

常圧で電荷秩序を伴う金属絶縁体転移を示すのだが、 $A=Li, Na, Ag$  の場合、電荷秩序温度が圧力印加とともに下がり、ある圧力領域では一旦絶縁体になってから超伝導転移 ( $T_c \sim 10K$ ) が観測され、更なる圧力印加で金属絶縁体転移は完全に消失し超伝導転移のみが観測される。一方、キャリア濃度が 2 倍の  $A=Ca, Sr, Pb$  では、圧力によって電荷秩序相が抑制されるにも拘らず、超伝導相は現れない。しかし、キャリア濃度が  $A=Ca, Sr, Pb$  と同じ  $\beta\text{-Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$  では圧力誘起超伝導相が現れる。以上のことから平均キャリア濃度がこの系の超伝導発現を左右している訳ではないことなどが明らかになってきたのである。

さて、この研究で発見された超伝導相について、当時私が考えた売り込み文句は以下の様な物であった。「圧力温度相図上で電荷秩序相と競合するように現れるこの超伝導相は、バナジウム酸化物で初めての超伝導相というだけでなく、有機伝導体や重い電子系でみられる、圧力によって何らかの秩序相を潰した量子臨界点近傍で現れる超伝導相と似通っていると言える。このような電子相図は遷移金属酸化物では初めてであり、電荷秩序と超伝導相が競合することを示した初めての例でもある。云々」。今見返すと実に長い。このことは、「説明不要」とか「見ただけで分かる」と言ったスーパースターの **critterion** に明らかに反している。どういう訳か私がこの発見をした頃に前後して、その後爆発的に研究された無機化合物超伝導体が相継いで見つかった。その主な物を表 1 に報告年度順に被引用数等も含めて纏めてみた<sup>4</sup>。一目見て、 $\text{MgB}_2$  とたった 4 年程前に発見された  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  の凄さが際立っている。被引用数でその仕事の価値を測るのはケンカランという向きも居られるでしょうが、多くの人を惹き付けるという意味で、 $T_c$  の高い超伝導物質はやはりスター物質である。一方、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  は  $T_c$  が 5K 程度と高くないが、後の研究に与えたインパクトはかなりのものである。美しい  $\text{CoO}_2$  三角格子上で「異常な超伝導」が「常圧」で現れるということや、元々の母物質  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が熱電材料として注目されていたことも有って一躍スターダムにのし上がったのだろうか？。

material	year	journal	citation number	remarks
$\text{MgB}_2$	2001	Nature	3140	
$\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	2002	PRL	72	Pressure induced SC
$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	2003	Nature	1030	
$\beta\text{-KOs}_2\text{O}_6$	2004	J.Phys.Cond.Matt.	134	
$\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$	2008	JACS	2140	
$\text{O}_2$	1998	Nature	149	Pressure induced SC
$\text{CsI}$	1998	Science	74	Pressure induced SC
$\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$	1996	JPSJ	424	No-SC
$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	1999	PRL	391	No-SC

表 1:  $\beta$ -バナジウムブロンズの超伝導相発見の前後に報告された主な無機化合物超伝導物質とその被引用数(2011 年 7 月 8 日現在)。参考の為に、超高压下での単体やイオン結晶の超伝導(中段 2 列)と、非超伝導物質で目覚ましい活躍をした二つの物質(下段 2 列: No-SC)に対する被引用数も載せた。

学術奨励賞を頂いておきながらこの疑問は口にすべきではないのかも知れないが、我が  $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の超伝導の「間口」が狭いのは何故だろうか？。この物質が「圧力誘起」超伝導体であることが、その理由のひとつかもしれない。私個人としては、大変広い「間口」を感じる「酸素の圧力誘起超伝導」や電荷秩序-超伝導競合という意味ではより典型的な「イオン結晶  $\text{CsI}$  の圧力誘起超伝導」ですら表 1 に示した通りである<sup>5</sup>。勿論圧力領域によるであろうが、やはり圧力下物性は「間口」の広さという点でハンディキャップを背負っている様に感じる。一方で、表には示していないが強磁性-超伝導共存系  $\text{UGe}_2$  のように、圧力下の仕事でも  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  に匹敵するインパクトを持つものがあることは、私にとって刮目すべき事実である。もう一点、主に理論家の方々からのご指摘であるが、 $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の結晶構造が複雑

<sup>4</sup>この表の、全ての超伝導が日本で見つかったことに、我々は誇りを持つべきだろう。物質開発は実に泥臭い仕事である。それを黙々とやり遂げる資質は、日本人なのだろうか？。

<sup>5</sup>しかし、「酸素の圧力下超伝導」は、非専門家や一般の人々への訴求力が、私個人的としては十分に有る様に感じる。この仕事は近い将来、中学生の理科の教科書に載る仕事であろうと思う。

(バナジウムの結晶学的サイトが元々3 つもある)なことが「間口」を狭くしているらしい。なるほど、 $T_c$  はあまり変わらないが、より単純な結晶構造をもつ $\beta$ - $\text{KOs}_2\text{O}_6$  にもインパクトは及んでいない。ただ、この複雑さがこの物質系にもう一つの面白味を恵むことになる。

## 超伝導のとなり側

それは、超伝導相が現れない系としてあっさり捨て置かれていた、 $\beta$ - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  で見いだされた。この一連の $\beta$ - $\text{A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  全体での超伝導相の有無と深い関係がある可能性が強いのだが、電荷秩序相の圧力による抑制のされ方が大変面白い。これらの殆ど全ての系で、電荷秩序相は常圧では 1 次元伝導方向に向かってユニットセルの 3 倍の長周期を持つ。超伝導相が現れない場合、この周期が加圧と共に 5 倍周期に変化し<sup>6</sup>、狭い圧力温度範囲ではあるが、更に長い周期が、7 倍、11 倍と順次現れることを発見した。実験上の制約から、これ以上の長周期についてはよく分からないが、少なくともはっきりと観測できる 4 つの電荷秩序長周期は、3、5、7、11 倍と奇数あるいは素数のみで表される。この驚くべき奇数或は素数選択的現象は、複雑な結晶構造に由来する sub system 間での電荷分布の圧力変化と、2 次相転移に於ける格子の結晶学的対称性の制約を記述する Landau の定理を組み合わせることによって説明できると考えている。因に、この素数選択現象のメカニズムを最初に提唱したのは、現京都大学の植田浩明氏である。更には、 $\beta$ - $\text{Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の電荷秩序周期の変調を観測するきっかけをもたらしたのも、Quantum Design 社製の SQUID システム用に彼が開発した、ピストンシリンダー型圧力セルとソフトウェア的なバックグラウンド除去技術であることを明記しておきたい。さて、科学的側面の真偽はともかく、私の周りの全く科学畑に縁がない一般の人々に、この素数現象の話はおもしろがって貰える。少なくとも電荷秩序超伝導競合現象よりは「間口」は広いのではないかという期待を私は持っているのだが、過去に誰も発見したことのない、或は見逃してきた現象であるので、なかなか論文として世に出す所が滞ってしまっている<sup>7</sup>。

私の身近な友人たちの白眉の仕事である $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  と  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  は、超伝導以外の興味深い現象が、実に大きなインパクトを与えようという当然な事実を示してくれている。高温超伝導体銅酸化物を凌駕する次世代のスーパースターが、非超伝導で全く予想もしていない物性によって飛び出してくることも十分考えられる。物質科学への社会的期待は、福島原子力発電所の事故を受けての将来のエネルギー政策の転換が避けられない状況下で、かつて無い程に高まっている様に感じる。私自身この荣誉ある学術賞を頂いて、大変勇気づけられる思いである。この勇気づけられた勢いで、社会的インパクトのある、より具体的にはどこかの会社の株が暴騰する様なスーパースターの発掘の一翼を担えれば、大変儲かる、いや大変光栄である。

物性研究所のホームページのトップから一つリンクをたどるだけで、誰でも物性研の財務情報にアクセスできるようになっている。それによると、所の人件費や物件費全てを含めた年間の運営費の総額が約 40 億円。一方、外への主なアウトプットである論文数は、一年間で 400 程度とこのホームページ上に明記されている。勿論、アウトプットは論文だけではなく、共同利用研としてのサービスや優秀な卒業生を多数世に送り出していることも勘案されねばならないが、大雑把に言って論文一本あたり 1000 万円のコストが掛かっている計算である。日本の長期国債の利率が数年後に暴騰する危機がささやかれている財政状況の中、果たしてこのような状況をいつまでも続けることが可能であろうか？。少なくとも納税者に対する説明責任を果たす努力はしていくべきだろう。その為にも、サイエンスの枠組みを超えた「スーパースター」の物性研からの登場が何より望まれる。

## おわりに

私自身の経験からすると、ある程度結果が出た仕事に対して賞をもらえれば嬉しいと感じた事はあるが、新しい事に挑戦したいとか面白い物性を発見したいという方が先で、何らか受賞を目標にして装置や物質の開発を始めた経験は無い。しかし受賞してみると賞というものが、次の長期的な挑戦への燃料になっている様に感じて、大変有り難い。この様な荣誉に選んで下さった先生方に感謝をしつつ、この稿を終えたい。

<sup>6</sup> 超伝導相が現れる場合にはそのような周期の変化は観測されていない。

<sup>7</sup> 上記の様な事情が有るので、論文の執筆は植田氏にお願いしているが、referee とのやりとりでかなりうんざりしていたことと、彼自身の異動もあったので、この仕事の publish は情けない状況に陥っている。

# 第8回物性研究所所長賞学術奨励賞所感

物性理論研究部門 佐藤 昌利

今回、「トポロジカル超伝導体の研究」で第8回物性研究所所長賞学術奨励賞を頂きました。授賞式の日、話が専門的に偏ってしまいましたが、新たに物性研だよりに原稿を書く機会をいただきましたので、研究の経緯などを書こうと思います。

「トポロジカル超伝導体」[1]というのは、2008年頃から使われるようになった比較的新しい用語ですが、実のところ、私自身が超伝導状態のトポロジカルな性質に興味を持って研究を始めたのは、まだ、京都大学大学院理学研究科の素粒子論研究室の大学院生であった頃で、同じ研究室の初田真知子さん(現順天堂大学教授)が、Ao-Thoulessの研究[2]を紹介してくれたことがきっかけでした。Ao-Thoulessの研究というのは、超伝導中の渦にホール効果とよく似たトポロジカルな力が働くという研究で、おそらく、初田さんは、その研究とE. Wittenらによって当時提唱されたばかりであった「トポロジカル場の理論」との関係に興味があったのではないかと思います。ちょうど博士課程に上がったばかりであった私は、同じ研究室の助手であった矢彦沢茂明さん(現立教大教授)と一緒に、対応するトポロジカル場の理論を調べ、これが初めて雑誌に掲載された研究となりました[3]。

その後しばらくは、素粒子論の研究者として他の研究をしていたのですが、助手として物性研究所に赴任後、再び、超伝導状態の研究をすることになりました。最初、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ の超伝導メカニズム[4]を研究した後、2002年頃にIvanovの研究[5]を知り、それが今回の受賞した研究に直接つながっています。Ivanovの研究というのは、2次元 $^3\text{He A}$ 相や $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ などカイラルp波超伝導体中の半量子渦の示す奇妙な性質に関する研究で、普通の渦の場合には、2つの渦の位置を入れ替えても、状態は必ず元に戻るのに対して、半量子渦という特別な渦の場合には、2つの渦を入れ替えると、状態が元と全く違ってしまうことがあることをIvanovは示しました。(図1)

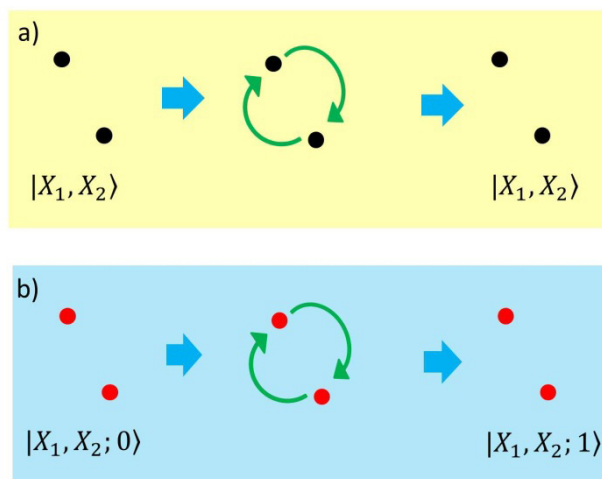


図 1: 非可換統計 a) 通常の渦の場合、交換操作の後でも状態は本質的に同じ。b) 非可換統計に従う渦の場合。状態を表すベクトル  $|j\rangle$  に渦の位置  $X_i$  以外に、渦の内部状態を表すインデックス(上の例では0,1)が現れる。渦を交換したとき、内部状態が変わると、渦を交換する前の状態と交換した後の状態が違ってくる。

このような性質は、非可換統計性と呼ばれており、以前から、数学的にはそのような可能性があることが指摘されてきました。ところが、 $^3\text{He}$  A相のような長年研究されている量子状態が、このような全く新しい性質を示すというのは非常に驚きでした。非可換統計というものもそれほど非現実的ではないかもしれないと思い、Ivanov の考察の一般化を考え始めました。特に、 $^3\text{He}$  A相は、p波超伝導状態という角運動量を持っている特別な超流動状態ですので、角運動量ゼロのもっとありふれたs波超伝導状態と同様なことが可能であれば面白いと思ったわけです。その際、大学院生の頃、素粒子論の研究で、Atiya-Singer の指数定理に親しんでいたのが役立ちました。統計性が非可換統計になるには、渦に束縛されたゼロモードが必要なのですが、電子の分散が Dirac 型であれば、指数定理から、s波超伝導状態中の渦にゼロモードがあることがすぐに示せたからです。その結果、2次元 Dirac 電子が s波超伝導状態になれば、その渦は非可換統計に従うことがわかり、2003年に論文として発表しました[6]。残念なことに、この当時、奇数個の Dirac 電子を持つような物質系は見つかっていませんでしたので、この論文は素粒子論の論文の形で書きましたが、2008年になり、奇数個の Dirac 電子を持つ物質系(トポロジカル絶縁体)が見つかり、Fu-Kane によって同様の機構が独立に提案されて、非常に注目を集めています[7]。

2003年には、超伝導体のトポロジーに関するもう一つの研究を始めています。それは、超伝導ギャップのノード構造に関する研究です。当時、物性研では、松田祐司所員(現京都大教授)のグループが超伝導ギャップのノード構造の詳細を次々と報告していたのに刺激され、超伝導ギャップのノード構造をトポロジーで分類すれば、面白いのではないかと思ったのがきっかけでした。2004年には、大分様子もわかり、理論セミナーで話をさせてもらった時の感じもそれほど悪くありませんでしたので、論文にまとめようと思ったのですが、その矢先、2005年になって、この分野が急展開していくこととなります。まず、3月に、Horava によって、ストリング理論をノード構造の分類に応用するというプレプリントが発表されました[8]。それを読むと、時間反転対称な系には、 $\mathbb{Z}_2$  不変量で特徴づけられる新しいノード構造があることが示唆されていました。Horava の理論では物性物理での対応物が示されていませんでしたので、これを見つけようと色々調べているうちに、今度は、6月に Kane-Mele のプレプリント[9]が出て、これは、量子スピンホール状態のトポロジカル相転移と関係があることが明らかになりました。少しがっかりしたのですが、気を取り直して、超伝導状態に対応するものを探そうとしているうちに、当時話題になっていた空間反転対称性の破れた超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  のノード構造が、時間反転対称性を使って定義できるトポロジカル数と関係していることがわかりました。そこで、とりあえず、この部分を論文にまとめて発表しました[10]。また、同時期、色々計算しているうちに、 $^3\text{HeB}$  相のような時間反転対称性のあるスピン3重項超伝導体が、3次元的な巻き付き数で特徴づけられる持つ今まで知られていないようなトポロジカル状態であることを見出しました。これは2005年春、東京理科大学で行われた日本物理学会では報告したのですが、色々な事情から論文が書けずにいるうちに、理研の古崎昭さんたちによって、もっと一般化された結果が発表されることになりました[11]。

2008年の6月には、物性研で、滞在型ワークショップ「Topological Aspect of Solid State Physics」が行われました。これは、非常に良いワークショップで、この当時、この分野で話題になっていたトピックがほとんど網羅されていました。また、京都大学大学院理学研究科の藤本聡さんとの共同研究をはじめ、今回受賞することになった研究は、ほとんどがこのワークショップをきっかけにして始まっています。まず、ワークショップに備えて、論文としては、発表できなかった $^3\text{HeB}$  相の研究を復習しているうちに、スピン3重項超伝導体のアンドレーエフ束縛状態とフェルミ面の関係に気が付きました。アンドレーエフ束縛状態というのは、異方的超伝導体特有の表面状態で、通常、その存在は、微分方程式である BdG 方程式を解くことにより、決定されています。ところが、スピン3重項超伝導体の場合には、常伝導状態でのフェルミ面の構造さえわかれば、微分方程式を解かなくても、アンドレーエフ束縛状態の存在を予言できることがわかり、ワークショップが始まる直前にプレプリントとして発表することができました[12, 13]。また、物性研でのワークショップ後、引き続き京都大学基礎物理学研究所で行われたシンポジウムで、藤本さんと議論させてもらったことがきっかけで、共同研究が始まることとなります。我々は、トポロジカル超伝導体に対するスピン・軌道相互作用とゼーマン磁場の影響を初めて系統的に調べあげ、それらの影響を考慮することにより、様々な種類のトポロジカル相が存在することを示しました[13-16]。特に、s波超伝導体やd波超伝導体のようなスピン1重項超伝導体であっても、スピン・軌道相互作用と

ゼーマン磁場を組み合わせることで、非可換統計を示す渦を作り出すことが可能であることがわかりました[15,16,17]。このアイデアは、その後、超伝導・半導体接合系に応用され[18,19]、先に述べた Dirac 電子を用いる方法とともに、非可換統計を示す励起状態(非可換エニオンと呼ばれる)を実現する有力な方法として、現在盛んに研究されています。

最後になりますが、今回の賞の対象となった研究の共同研究者の皆さん、それから賞に推薦していただいた甲元眞人所員に感謝したいと思います。また、陰から研究を支えてくださった物性研の所長、所員、職員の皆様、それから、一緒に色々と議論してくれた学生の皆様にも感謝いたします。どうもありがとうございました。

- [1] トポロジカル超伝導体については次の解説を見てほしい。佐藤昌利「トポロジカル超伝導体入門」物性研究 94, 331 (2010).
- [2] P. Ao and D. J. Thouless, Berry's phase and the Magnus force for a vortex line in a superconductor, Phys. Rev. Lett. 70, 2158 (1993).
- [3] Masatoshi Sato and Shigeaki Yahikozawa, "Topological" formulation of effective vortex strings, Nucl. Phys. B436, 100 (1995).
- [4] Masatoshi Sato and Mahito Kohmoto, Mechanism of Spin-Triplet Superconductivity in Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 69, 3505 (2000).
- [5] D. A. Ivanov, Non-Abelian Statistics of Half-Quantum Vortices in p-Wave Superconductors, Phys. Rev. Lett. 86, 268 (2001).
- [6] Masatoshi Sato, Non-Abelian Statistics of Axion Strings, Phys. Lett. B575, 126 (2003).
- [7] L. Fu and C. L. Kane, Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator, Phys. Rev. Lett. 100, 096407 (2008).
- [8] P. Horava, Stability of Fermi Surfaces and K-Theory, Phys.Rev.Lett.95, 016405 (2005).
- [9] C. L. Kane and E. J. Mele, Z<sub>2</sub> Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect, Phys. Rev. Lett. 95, 146802 (2005)
- [10] Masatoshi Sato, Nodal Structure of Superconductors with Time-Reversal Invariance and Z<sub>2</sub> Topological Number, Phys. Rev. B 73, 214502 (2006).
- [11] Andreas P. Schnyder, Shinsei Ryu, Akira Furusaki, Andreas W. W. Ludwig, Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions, Phys. Rev. B 78, 195125 (2008).
- [12] Masatoshi Sato, Topological properties of spin-triplet superconductors and the Fermi surface topology in the normal states, Phys. Rev. B79, 214526 (2009)
- [13] Masatoshi Sato, Topological odd-parity superconductors, Phys. Rev. B81, 2204504(R) (2010).
- [14] Masatoshi Sato, and Satoshi Fujimoto, Topological Phases of Noncentrosymmetric Superconductors: Edge States, Majorana Fermions, and the Non-Abelian Statistics, Phys. Rev. B79, 094504 (2009).
- [15] Masatoshi Sato, Yoshiro Takahashi, and Satoshi Fujimoto, Non-Abelian Topological Order in S-Wave Superfluids of Ultracold Fermionic Atoms, Phys. Rev. Lett.103, 020401 (2009).
- [16] Masatoshi Sato, Yoshiro Takahashi, Satoshi Fujimoto, Non-Abelian Topological Orders and Majorana Fermions in Spin-Singlet Superconductors, Phys. Rev. B82, 134521 (2010).
- [17] Masatoshi Sato, Satoshi Fujimoto, Existence of Majorana Fermions and Topological Order in Nodal Superconductors with Spin-Orbit interactions in External Magnetic Fields, Phys. Rev. Lett. 105, 217001 (2010).
- [18] J. D. Sau, R. M. Lutchyn, S. Tewari, and S. Das Sarma, A generic new platform for topological quantum computation using semiconductor heterostructures, Phys. Rev. Lett. 104, 040502 (2010)
- [19] J Alicea, Majorana fermions in a tunable semiconductor device, Phys. Rev. B81, 125318 (2010).

## 物性研究所短期研究会

# ガラス物理の諸問題 —実験と理論の接点—

日時：2010年11月29日(月)～12月1日(水)

場所：東京大学物性研究所本館6階大講義室(A632)

提案代表者：小田垣 孝 (東京電機大学)

共同提案者：野寄 龍介 (北海道大学)

巾崎 潤子 (東京工業大学)

深尾 浩次 (立命館大学)

山室 修 (東京大学)

ガラス・過冷却液体の理論では、モード結合理論とクローン液体レプリカ法の融合、自由エネルギーランドスケープによる統一的理解が議論された。ガラス転移の異常性について、履歴現象を含めて理解すべきという考えと履歴現象は物理の対象にはできないという考えがあり、どちらの物理的描像が正しくガラス転移を統一的に説明できるのか今後の課題が明確になった。動的不均一性の存在と静的構造との関連、特に4体相関から見られる動的不均一性の緩和時間と構造緩和の時間との関係が議論された。一方、ガラス状態が熱力学的に安定な相ではないのではないかという指摘も行われた。

計算機シミュレーションによるアプローチは、現実系の理解に資するだけでなく、単純なモデル系や計算機にしかできない解析法により現象に対する深い知見を与える。前者として、イオン液体のシミュレーションでは、イオンのダイナミックスの詳細な報告があった。後者としては、これまでのソフトコア系に加えて、ガウスコア系やレナード・ジョーンズ・ガウス系のシミュレーションから理論の検証の基準となるデータが報告された。また、結晶化に至るダイナミックスを変形した相関関数で調べる新しい方法が提案された。

実験に関しても多くの新しい結果が報告された。とりわけ、プロパン、プロペン、四塩化炭素などの単純分子を蒸着させることによってガラスが作られることや蒸着ガラスの高密度化が報告された。また、協調緩和領域(CRR)の大きさとの関連から高分子薄膜や積層膜のガラス転移、架橋高分子内や細孔中の水のガラス化、新しい非線形応答の測定結果が報告された。さらに、中間散乱関数の広い波数領域の測定から、緩和時間が波数に依存することが示された。多くのガラス形成物質で見られる遅い緩和のメカニズムについては、共通の理解が得られつつあること、水のポリアモルフィズムに対する第2臨界点仮説を支持する新しい実験結果なども報告された。

今世紀に残された物性物理学の最後のフロンティアと言われるガラスおよびガラス転移の研究は、この数年に最終段階に入ったと考えられる。本研究会で報告された新しい知見により、ガラス物理の諸問題の解決に向けて課題が整理できた。特に、低分子のガラスやシミュレーションの結果は直接理論と比較できるものであり、今後の研究の発展が期待できる。構造エントロピーと自由エネルギーランドスケープの関係が明確に成り、高分子に関してもCRRと構造エントロピーの関係を実験・理論両面から明らかになることが期待できる。

## プログラム

11月29日(月)

### ガラス・過冷却液体の理論 I 座長：吉森 明 (九大物理)

- 10:00 ~ 10:30 ランドスケープ理論 —過去・現在・未来 小田垣 孝 (東電大理工)
- 10:30 ~ 11:00 ガラス転移の平均場理論としてのモード結合理論 宮崎 州正、池田 昌司 (筑波大物理)
- 11:00 ~ 11:30 構造ガラスにおけるシアモジュラス —クローン液体論に基づく第一原理計算 吉野 元 (阪大理)
- 11:30 ~ 12:00 多体・多時間相関関数による過冷却液体における動的不均一性の解析 金 鋼、斉藤 真司 (分子研)
- 12:00 ~ 12:30 熱電変換物質クラスレートが示すガラスの性質の起源  
中山 恒義、兼下 英司<sup>A</sup> (北海道大学、仙台高等専門学校<sup>A</sup>)

12:30 ~ 13:30 昼食

### 高分子ガラス 座長：宮本 嘉久 (京大人環)

- 13:30 ~ 14:00 高分子薄膜のガラス転移と CRR 金谷 利治、井上 倫太郎 (京大化研)
- 14:00 ~ 14:30 高分子ガラスへの温度変調法の適用  
猿山 靖夫、及川 孝、百田 洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup> (京工繊大高分子、立命館大理工<sup>A</sup>)
- 14:30 ~ 15:00 固体基板界面における高分子のガラス転移 田中 敬二 (九大院工)
- 15:00 ~ 15:30 高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス  
深尾 浩次、織田 勇斗、寺澤 岳秀、中村 健二、田原 大輔 (立命館大理工)
- 15:30 ~ 16:00 架橋高分子—水系のガラス転移 村勢 則郎 (東電大理工)

16:00 ~ 18:15 休憩+ポスターセッション

18:30 ~ 20:30 懇親会

11月30日(火)

### 蒸着分子ガラス 座長：深尾 浩次 (立命館大理工)

- 9:00 ~ 9:30 単純分子ガラスのガラス転移と低エネルギー励起 山室 修、辰己 創一 (東大物性研)
- 9:30 ~ 10:00 蒸着法により作成した分子性ガラスの挙動 —局所安定構造の役割—  
仲山 英之、石井 菊次郎 (学習院大理)
- 10:00 ~ 10:20 Low-enthalpic states and high-temperature devitrification of ethylbenzene glasses vapor-deposited near  $T_g$   
S. L. L. M. Ramos<sup>A</sup>, M. Oguni<sup>A</sup>, K. Ishii<sup>B</sup>, H. Nakayama<sup>B</sup>  
(Tokyo Inst. Tech.<sup>A</sup>, Dept. of Chem., Gakushin Univ.<sup>B</sup>)

10:20 ~ 10:40 休憩

### ガラス・過冷却液体の理論 II 座長：小田垣 孝 (東電大理工)

- 10:40 ~ 11:10 過冷却液体の遅いダイナミクスの構造的要因：ガラス的秩序  
田中 肇、川崎 猛史<sup>A</sup>、レオクマック マチュー (東大生研、現京大理<sup>A</sup>)
- 11:10 ~ 11:40 ガラス状態の非平衡性とエントロピーに関する考察 高田 章 (旭硝子)
- 11:40 ~ 12:10 スピングラスにおける磁気緩和の逆転現象と自由エネルギーランドスケープ 間宮 広明 (NIMS)

12:10 ~ 13:10 昼食



### ネットワークガラス・分子ガラス 座長：山室 修（東大物性研）

- 13:10～13:40 アルカリホウ酸塩ガラスのダイナミクス 小島 誠治、松田 祐、小玉 正雄（筑波大数理）
- 13:40～14:10 多価アルコールにおけるガラス転移の微視的ダイナミクス  
蓑口 あゆみ、蓬田 美樹、中西 真大、野寄 龍介（北大理）
- 14:10～14:30 放射光核共鳴散乱を用いた o-terphenyl のダイナミクス研究  
齋藤 真器名<sup>A,C</sup>、瀬戸 誠<sup>B,C</sup>、北尾 真司<sup>B,C</sup>、小林 康浩<sup>B,C</sup>、黒葛 真行<sup>A,C</sup>、依田 芳卓<sup>C,D</sup>  
（京大院理<sup>A</sup>、京大原子炉<sup>B</sup>、CREST<sup>C</sup>、JASRI<sup>D</sup>）

14:30～14:50 休憩

### ガラス・過冷却液体のシミュレーション I 座長：村中 正（愛知工大）

- 14:50～15:20 イオン液体におけるガラス転移の分子動力学 巾崎 潤子（東工大総理工）
- 15:20～15:45 ガラス形成液体シリカおよびシリケートの構造緩和におけるスケーリング 竹内 靖（物材機構）
- 15:45～16:05 2次元単成分系におけるガラス化と結晶化の動的性質  
水口 朋子、小田垣 孝<sup>A</sup>（九大院理、東電大理工<sup>A</sup>）

16:05～16:25 休憩

### ガラス・過冷却液体のシミュレーション II 座長：巾崎 潤子（東工大総理工）

- 16:25～16:55 剪断流下の過冷却液体における異方的な構造緩和 古川 亮、田中 肇（東大生産研）
- 16:55～17:20 高密度ガウスコア液体のガラス転移 池田 昌司、宮崎 州正（筑波大数理物質）
- 17:20～17:40 過冷却液体における動的不均一性の寿命 水野 英如、山本 量一（京大化工）
- 17:40～18:05 高分子系におけるガラス転移近傍での動的不均一性の起源  
浅井 誠、小池 康博<sup>A</sup>（慶大理工、KPRI<sup>A</sup>）

12月1日（水）

### 水・水溶液 座長：野寄 龍介（北大理）

- 9:00～9:30 高圧下で緩和した高密度非晶質氷 —VHDA は存在するのか？— 鈴木 芳治（物材機構）
- 9:30～9:55 中性子準弾性散乱による多孔性金属錯体中の水のダイナミクス  
山田 武<sup>A,D</sup>、山田 鉄兵<sup>B,D</sup>、北川 宏<sup>B,D</sup>、田所 誠<sup>C</sup>、山室 修<sup>A,D</sup>  
（東大物性研<sup>A</sup>、京大院理<sup>B</sup>、東理大理<sup>C</sup>、JST-CREST<sup>D</sup>）
- 9:55～10:15 MCM-41 細孔水への第二成分添加による化学的圧力増減効果と液-液相転移の発現  
名越 篤史、菅家 康弘、小國 正晴（東工大理工）
- 10:15～10:35 広帯域誘電分光法によるフルクトース水溶液の主緩和、副緩和の濃度および温度依存性  
山本 航、藁谷 大和、岩田 由紀乃、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋（東海大理）

10:35～10:55 休憩

### ガラスおよび関連物質のシミュレーション 座長：芝 隼人（東大物性研）

- 10:55～11:25 二次元剛体円盤系における 2-step relaxation の幾何学的起源 城野 信一（名大環境）
- 11:25～11:55 超イオン導電体  $\alpha$ -AgI,  $\alpha$ -CuBr の非調和熱振動の第一原理計算  
下地 伸明、友寄 友造<sup>A</sup>（琉大工、琉大理<sup>A</sup>）
- 11:55～12:25 固形粉体の破壊パターン変化とガラス転移との類似性について 津留崎 恭一（神奈川産技セ）

## ポスター発表

1. サイズ比の大きい2成分系における異常な緩和 —モード結合理論による解析—  
黒岩 健、宮崎 州正 (筑波大数物)
2. 協同運動のシステムサイズ依存性 村中 正、松井 淳<sup>A</sup>、樋渡 保秋<sup>B</sup> (愛知工大、九大理<sup>A</sup>、豊田理化学研究所<sup>B</sup>)
3. 温度走査熱測定によるグリセリンのガラス転移の研究 Sou Kalyan、東崎 健一 (千葉大)
4. 高分子のガラス転移温度近傍の複素膨張率、複素熱容量の同時測定  
百田 洋、河本 洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、猿山 靖夫 (京工繊大高分子、立命館大理工<sup>A</sup>)
5. 延伸ポリイソプレンのガラス状態における複屈折とエイジング効果  
田中 康裕、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、宮本 嘉久<sup>B</sup>、猿山 靖夫 (京工繊大院高分子、立命館大理工<sup>A</sup>、京大人環<sup>B</sup>)
6. ガラス転移における緩和時間の温度依存性の速度論  
及川 孝、原田 彰洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、猿山 靖夫 (京工繊大高分子、立命館大理工<sup>A</sup>)
7. 広帯域誘電分光法による Poly(Vinyl Pyrrolidone)–クロロフォルム溶液の主緩和とガラス転移  
山本 航、南部 絵梨、米田 馨、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋、  
Spanoudaki Anna<sup>A</sup>, Kyritsis Apostolos<sup>A</sup>, Pissis Polycarpus<sup>A</sup>  
(東海大理、Nat. Tech. Univ. Athens, Dept. Appl. Math. Phys.<sup>A</sup>)
8. 示差走査熱量測定と誘電緩和測定を用いた高分子積層薄膜のダイナミクスの研究 寺澤 岳秀 (立命館大理工)
9. 塩化リチウム水溶液のガラス形成能とフラジリティ 小林 美加、田中 肇 (東大生研)
10. 誘電測定による部分的に氷結したウシ血清アルブミン水溶液のガラス転移の研究  
吉成 豪夫、山本 航、新屋敷 直木、喜多 理王、八木原 晋 (東海大理)
11. 液体・液体転移の臨界点近傍における結晶化挙動 栗田 玲、田中 肇 (東大生研)
12. 2次元融解における構造とダイナミクスの不均一性 芝 隼人、小貫 明<sup>A</sup>、荒木 武昭<sup>A</sup> (東大物性研、京大理<sup>A</sup>)
13. 低温蒸着法で作成した単純分子ガラスの低エネルギー励起 辰己 創一、古府 麻衣子<sup>A</sup>、菊地 龍弥<sup>B</sup>、山室 修<sup>A</sup>  
(東工大院理工、東大物性研<sup>A</sup>、J-PARC 日本原子力研究開発機構<sup>B</sup>)
14. アルキルイミダゾリウム系イオン液体のイオン拡散とガラス転移  
古府 麻衣子、Madhusudan Tyagi<sup>A</sup>、長尾 道弘<sup>A</sup>、山室 修 (東大物性研、NCNR NIST<sup>A</sup>)
15. 原子レベルで超平坦なガラス表面を創出するためのナノインプリントプロセスの検討  
宮宅 ゆみ子、吉本 護 (東工大物創)
16. ポリスチレンのエンタルピー緩和とエイジング効果 阪辻 和希、小西 隆士、宮本 嘉久 (京大院人環)
17. 陽電子消滅法を用いたシリカガラスの構造の研究  
小野 円佳<sup>A,B</sup>、伊藤 節郎<sup>B</sup>、原 憲太<sup>C</sup>、藤浪 真紀<sup>C</sup> (旭硝子株式会社<sup>A</sup>、東工大応セラ研<sup>B</sup>、千葉大院工<sup>C</sup>)
18. 水・グリセロール混合系における液体・液体転移 村田 憲一郎、田中 肇 (東大生研)
19. ガラス転移点近傍における線形・非線形誘電応答  
加藤 英明、小田垣 孝、猿山 靖夫<sup>A</sup> (東電大理工、京工繊大<sup>A</sup>)
20. 一成分ソフトコア系のガラス状態への複数の経路 巾崎 潤子<sup>A</sup>、上田 顕 (東工大総理工<sup>A</sup>、京都大学名誉教授)

## ランドスケープ理論 —過去・現在・未来—

小田垣 孝 (東電大理工)

1969年に Goldstein [1] は、粒子の  $3N$  次元空間内の位置エネルギーを考え、1. 低温状態では、ガラスはその極小点付近にある。2. ガラス状態では極めて多くの極小点が存在する。3. 低温でも熱運動でバリアーを越えられる。4. バリアーを越える運動には、ごく少数の原子が関わるだけである。というガラス転移を理解する一つの描像を提案した。この位置エネルギーランドスケープは、実際に計算機シミュレーションで求められ、その局所的な極小点を対象とした熱力学からガラス転移点を求める試みが Sciortino [2] によって行われているが、Kauzmann 温度における転移しか説明できず、観測されるガラス転移温度は説明できていない。一方、レプリカ法を用いて、複雑な構造を持つ自由エネルギーランドスケープが出現することが示され、またその構造に基づいて比熱が求められているが、この場合も Kauzmann 温度とクロスオーバー温度の存在を示すにとどまっている[3]。

本講演では、短時間の運動をアンサンブル理論による統計力学で扱い、長時間の振る舞いを前者で決まる自由エネルギーランドスケープ上のランジュバンダイナミクスで記述する新しい非平衡統計力学の枠組みを提案した。この自由エネルギーランドスケープ描像により、Kauzmann 温度、ガラス転移温度、クロスオーバー温度が統一的に説明できるだけでなく、転移温度の冷却速度依存性や遅い緩和の特徴が完全に説明できることを示した[4]。

今後、モード結合理論で定まる密度場から自由エネルギーランドスケープを求め、さらにランジュバンダイナミクスの繰り込み群に基づく解析によって、ガラス転移の物理学が完全に理解できる可能性を示した。

[1] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 3728.

[2] F.Sciortino, *J. Stat. Mech.* P05015 (2005).

[3] F. Zamponi and G. Parisi, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010) 289.

[4] T. Odagaki and A. Yoshimori, *J. non-Cryst. Solids*, **355** (2009) 681.

## ガラス転移の平均場理論としてのモード結合理論

宮崎 州正、池田 昌司 (筑波大物理)

ガラス転移は古くから研究されているにも関わらず、未だに様々なシナリオが乱立しており、本質的な理解には程遠い状況である。数多いシナリオや理論の中で、モード結合理論 (MCT) とレプリカ理論は、第一原理的かつ定量的な予言ができる点で、特殊な位置を占めている。特に前者の MCT は、転移温度近傍の低温領域では破綻してしまうものの、そこにいたるまでの、複雑なダイナミクスの階層性を見事に説明できる点で強力な理論である。レプリカ理論は、ガラス転移の平均場理論と信じられている。それに対し、MCT は、この平均場理論のダイナミクス版であると言われている。それはスピングラスの平均場モデルの熱力学およびダイナミクスの理論と、数学的構造がほぼ等価であるためである。スピングラスの場合は、熱力学的な準安定状態の発生のために、ダイナミクスが凍結することを自然に記述することができる。つまり、熱力学理論とダイナミクス理論の関係は完全に理解されている。しかし、液体のガラスの場合に同様の整合性があるか否かは証明されていない。そもそも MCT は、レプリカ理論と全く異なる手法を用いて定式化されたものである。我々は、この点をはっきりさせるために、高次元における剛体球系のガラス転移の次元依存性を、レプリカ理論と MCT を用いて解析した。高次元系を調べる理由は、低次元では液体論特有の非自明かつ不正確な近似により結果が影響を受けてしまい、2つの理論の検証ができないためである。高次元においては、液体の構造因子などの熱力学的インプット関数が自明かつ解析的になるため、理論検証には理想的な状況となる。我々は、非エルゴード転移点の次元依存性が、レプリカ理論と MCT で全く異なることを示した。また、その直接の原因が、MCT の解が高次元で非物理的な振舞いを示すことにあることが分かった。このことは、MCT とレプリカ理論はたがいに整合していないことを示している。同時に、我々が得たレプリカ理論と MCT の結果の数学的構造を詳細に検討した結果、両者の間に微妙だが確かな類似性があることも分かった。この類似性は上記の不整合性の問題を解決するための道筋を示教しているように思われる。この不整合問題が解決は、ガラス転移の理論における平均場描像の確立のために不可欠であると考えられる。

[1] P. Charbonneau, A. Ikeda, J. A. van Meel, and K. Miyazaki, *Phys. Rev. E* **81**, 040501(R) (2010).

[2] A. Ikeda and K. Miyazaki, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 255704 (2010).

## 構造ガラスにおけるシアモジュラス —クローン液体論に基づく第一原理計算—

吉野 元 (阪大理)

剛性率(シアモジュラス)は、物質の力学的安定性を表わす。液体では厳密に 0、固体で初めて有限になり、液体と固体を峻別できる鋭利な物理量である。ガラスは、液体が構造を変えずにそのまま固化したものだと言われる。我々はこの素朴なアイディアに愚直に立ったまま、微視的にガラスのシアモジュラスを理論計算できることを見いだした[1]。我々が用いたクローン液体論[2]は、スピニングラスなどランダム系の統計力学で発展したレプリカ法と、伝統的な液体論の方法が融合した理論である。モード結合理論が高温の液体側からのアプローチであるのに対し、クローン液体の方法ではガラスにおける低温展開を行う。我々は、線形粘弾性測定で実測される「プラトームジュラス」に相当する、準安定状態のシアモジュラスが強い温度依存性を持つこと、特にモード結合理論の予想する動的相転移温度に対応する温度  $T_c$  に低温側から向かって行って連続的に 0 になることを見いだした。これは Born が提案していた融解についての仮説[3]を支持している。興味深いことに、結晶の過熱(superheating)でも同様の現象が見いだされている。ただし、このような「スピノダル点」での臨界現象は現実の有限次元の系では熱活性過程によって丸められていると考えるのが自然である。今後、さらに理論を整備し、モード結合理論との整合性の確立すること、実際の線形粘弾性測定実験との定量的比較を行うこと、また金属ガラスなどの物質設計への具体的応用などを行いたい。クローン液体論は、モード結合理論から Adam Gibbs の現象論までを繋ごうとする random first order theory と呼ばれる壮大な構想の根幹を成している。その企ての正否は现阶段でまだわからない。いずれにせよ、「かろうじて動いている」過冷却液体において、粘性と弾性を切り離さずに理解することが今後重要になるのではないだろうか。

[1] Hajime Yoshino and Marc Mezard, Phys. Rev. Lett., **105**, 015504 (2010) .

[2] M. Mezard and G. Parisi, Phys. Rev. Lett. **82**, 747 (1999); J. Chem. Phys. **111**, 1076 (1999).

[3] M. Born, J. Chem. Phys. 591 (1939).

## 多体・多時間相関関数による過冷却液体における動的不均一性の解析

金 鋼、斉藤 真司 (分子研)

これまでガラス転移の遅い動力学の起源を解明するために数多くの研究がなされてきた。最近ではガラス転移点近傍で時空間ともに不均一に発生する協動的な分子運動が見られることが数多く報告され、この「動的不均一性」とよばれる協同運動がガラス転移現象における重要な役割を果たしているのではないかという認識が高まっている。動的不均一性を定量化するためには協同運動の時空間構造を解析すればよく、そのためには分子運動の情報を空間で平均してしまう 2 体相関関数ではなく、高次の多体相関関数を見なくてはならない。そこで最近では 2 点相関関数の揺らぎ、つまり密度場の 4 体相関関数を時間とともにモニターする解析手法が提案され、理論・実験・シミュレーションの各方面から検証されている。しかしこれまでのところ時間について 1 変数しか解析の対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されてきたことを指摘したい。

これまで凝縮相ダイナミクスの研究分野ではすでに多時間相関関数が非常に有効であることが広く知られ、例えば 2 次元赤外分光法などで解析される非線形応答関数は 2 体相関関数では特定できなかった運動モード間の相関を探るのに大きな利点がある。そこで本研究では非線形分光法のフォーマリズムを参照し、これまでガラス転移研究コミュニティで解析された 4 体相関関数では捉えることのできない諸情報を得るために、時刻点について複数の相関を持つ多体かつ多時間相関関数による解析をおこなった。本研究では特にガラス転移に伴う動的不均一性において幅広い時間領域に存在する運動モード間の相関を解析し、さらに動的不均一性を特徴付ける時間スケールを定量化した。

[1] K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E, **79** (2009) 060501(R).

[2] K. Kim and S. Saito, J. Chem. Phys. **133** (2010) 044511.

[3] K. Kim and S. Saito, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 093601.

[4] K. Kim and S. Saito, J. Non-Cryst. Solids, in press.

## 熱電変換物質クラスレートが示すガラス的性質の起源

中山 恒義<sup>A,B</sup>、兼下 英司<sup>C</sup> (北海道大学<sup>A</sup>、JST イノベーションプラザ北海道<sup>B</sup>、仙台高等専門学校<sup>C</sup>)

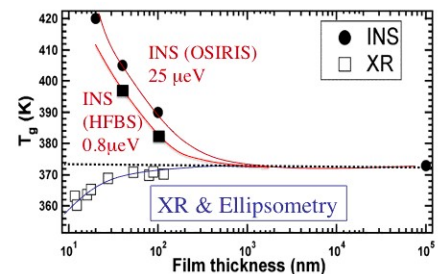
高い熱電変換効率(ZT)を示す再生エネルギー材料探査では「半導体結晶のような電気伝導度  $\sigma$  と構造ガラスのようなフォノン熱伝導率  $\kappa_L$  が同時に成立すること」が有力な指針となる。最近、 $\text{II}_8\text{III}_{16}\text{IV}_{30}$  族クラスレートが、このような性質を示す熱電変換物質として多くの注目を集めている。ここ数年の間に、 $\text{II}_8\text{III}_{16}\text{IV}_{30}$  族クラスレートに関する実験研究は、日本を中心として飛躍的に発展してきた。これらは比熱や熱伝導、ならびに THz 振動数領域での分光実験である。特に、この 1 年間で THz 領域の精緻な知見が、ラーマン散乱、赤外分光、そして非弾性中性子散乱(J-PARC)を通して得られたことは、注目すべきである。中でもゲスト・イオンがカゴの中心からずれた位置をとるものは特に興味深い。これらは空間反転・並進対称性が破れた系を形成し、特異な物性が発現する源となる。これらが示す特異な THz ダイナミクスには、クラスレートばかりでなく構造ガラスやリラクサーなどにも共通する普遍的な現象を含んでおり、これらクラスレートが示す特異な物性の起源と機構が解明されれば、他分野への波及効果も大きい。

これらのクラスレートが示す特異な物性に関する理論研究には、多くの基本的問題が解決されずに残されている。構造ガラスの THz 振動数領域研究にも貢献でき基礎科学的にも興味深い。さらに再生エネルギー材料として期待されている高効率熱電変換物質の探索や開発にも貢献できるものである。これらのクラスレートの THz 領域でのダイナミクスには、非調和性・局在性・配位空間の複雑性・長距離相互作用など、多様な物理が複雑に関連している。講演では、これらの諸問題について、統一的立場からの最近の理論的研究成果を紹介する。

## 高分子薄膜のガラス転移と CRR

金谷 利治、井上 倫太郎 (京大化研)

最近 10~15 年程度の間 X 線・中性子反射率、エリプソメトリー、原子間力顕微鏡(AFM)、誘電分散測定等により高分子薄膜の研究が盛んに行われて、バルク状態では想像もできなかった異常な物性が報告されている[1,2]。例えば、膜厚が数十 nm 以下になると膜厚低下によりガラス転移温度  $T_g$  や熱膨張係数が減少することや、非常に大きなアニール効果や遅い緩和過程が存在することなどが分かってきた。これらは、これまで主に高分子薄膜における表面効果や基板との界面効果として議論されてきた。一方、ガラス転移の観測の周波数を変化させると、非弾性中性子散乱などの高周波数 (THz~GHz) 測定では、エリプソメトリーなどの低周波数測定の結果とは全く反対に、膜厚の減少に伴い  $T_g$  が上昇することが明らかとなった(図,[3])。この現象は、拘束系における協同運動領域(CRR)の増大の制限と界面の存在による運動の自由度の減少により説明でき、CRR に関する情報を得ることができることを示唆した。



- [1] Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films, ed. A. Karim and S. Kumar, (World Scientific, 2000).
- [2] International Workshop on Dynamics in Confinement (CONFIT2006), ed. B. Frick, R. Zorn and H. Buettner (Eur. Phys. J. ST, 141, 2006).
- [3] R. Inoue, T. Kanaya, K. Nishida, I. Tsukushi, M. T. F. Telling, B. J. Gabrys, M. Tyagi, C. Soles and W.-l. Wu, PRE, **80**, 031802 (2009).

## 高分子ガラスへの温度変調法の適用

猿山 靖夫、及川 孝、百田 洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup> (京工織大、立命館大<sup>A</sup>)

温度変調法は平衡熱容量の測定法として開発された方法であるが、その後温度を刺激とする速度論的測定法として大きく発展した。速度論的測定法としては誘電測定、力学測定などがよく知られているが、これらと比較した場合に温度変調法には次のような特徴がある。

(1) ガラス転移では熱力学的平衡量を実験的に想定することには、原理的な困難がある。温度変調法は温度を刺激とする複素感受率の測定法であるから、ガラス転移近傍では物理的意味が分かりやすい測定になっている。

(2) 速度論的測定ではマクロな刺激と応答の関係からミクロな運動の特徴を抽出する。誘電測定、力学測定では $\alpha$ 緩和に関係した大振幅運動の全モードの内、特定のモードの応答を測定している。一方、温度変調法では大振幅運動にとっての熱浴である熱振動が直接に誘起される。大振幅運動は熱振動によって励起されるから、全てのモードが対象になる。

(3) ガラス転移は大振幅運動の速度あるいは緩和時間が、温度変化に伴って急激に変化することが特徴である。従って、温度を刺激とし、緩和時間そのものを応答とするような測定が考えられる。緩和時間の応答が温度変化に対して遅れを示すならば、通常速度論的測定とは異なる階層の緩和が存在することを意味する。

我々は複素熱容量と複素膨張率の温度依存性の同時測定を行い、ガラス転移に伴う変化に僅かながら温度差があることを見出した。この比較は(1)のために信頼性が高く、(2)の観点から大振幅運動全体についての特徴が反映されていると考えられる。また、(3)のために温度変調誘電測定法というあらたな測定法を開発し、実際に緩和時間の温度に対する応答に遅れが存在し、その遅れが顕著な温度依存性を示すことを見出した。詳細は、それぞれのポスター発表で議論している。

## 固体基板界面における高分子のガラス転移

田中 敬二、甲斐 直樹、立石 洋平、藤井 義久、土井 正男<sup>A</sup>、森田 裕史<sup>B</sup> (九大院工、東大院工<sup>A</sup>、産総研<sup>B</sup>)

高分子薄膜のガラス転移温度( $T_g$ )は、高分子の種類や分子量だけでなく、膜厚や支持基板にも依存することが明らかとなっている。これは、高分子ダイナミクスは表面・界面の効果を強く受けることに起因する。ここでは、無機固体界面における高分子の  $T_g$  を直接評価する手法として、時空間分割蛍光分光測定を提案した。得られた結果を、疎視化分子動力学シミュレーション(CGMD)の結果と比較した。単分散ポリスチレン(PS)の一部を蛍光色素でラベルしたPSを合成した。基板として、屈折率の大きな S-LAH79 および  $\text{LiNbO}_3$  ならびにそれらの上に  $\text{SiO}_x$  を蒸着したものを用いた。色素からの蛍光寿命は温度上昇とともに短くなった。この結果は、色素の最低励起状態から基底状態への遷移に関する無放射失活の割合が増加することに起因する。励起パルスを臨界面角以下の角度で入射すると、光は試料を透過する。この場合、得られる情報は試料全体、すなわち、バルクを反映する。蛍光寿命-温度曲線の傾きはバルク試料  $T_g$  で変化した。 $T_g$  での傾きの変化はプローブ色素を取り巻く動的な環境が変化したことに対応する。換言すれば、励起パルスを臨界面角以上の角度で入射することで界面エバネッセント光を発生させ、プローブ色素の蛍光寿命を測定すれば、界面におけるPSの  $T_g$  が決定できる。また、臨界面角を変化させて測定を行えば、異なった深さ領域での  $T_g$  が評価可能となる。Fig. 1は、 $\text{SiO}_x$ 上に調製した試料の界面における  $T_g$  と分析深さ( $d$ )の関係である。 $d$ は実空間にエバネッセント光の電場強度の深さ依存性の重みが畳み込まれている。CGMDでは  $T_g$  と界面からの実空間距離( $z$ )との関係を評価できる。いま、 $T_g$  と  $z$  の関係がガウス関数で表記できると仮定し、エバネッセント光の電場強度の深さ依存性を畳み込むことで図中の実線および波線を得た。ここで、 $\epsilon$ は基板と高分子の相互作用を表すパラメータであり、 $k$ は電場強度の深さ依存性に関する定数である。実験とシミュレーションは良く一致した。

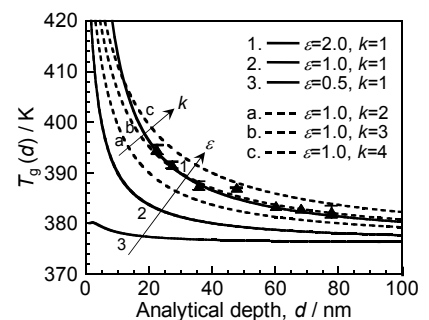


Fig. 1 Analytical depth dependence of interfacial  $T_g$  for PS on  $\text{SiO}_x$ . Solid and dotted curves denote prediction by coarse-grained molecular dynamics simulation. The  $\epsilon$  and  $k$  are, respectively, the Lennard-Jones energy between segments and substrate wall and a constant.

[1] Tanaka *et al.*, J. Phys. Chem. B., 113(14), 4571 (2009).

## 高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクス

深尾 浩次、織田 勇斗、寺澤 岳秀、中村 健二、田原 大輔（立命館大理工）

高分子薄膜ではバルクとは異なるガラス転移ダイナミクスが観測される。このような薄膜を積層することにより作製した高分子積層薄膜のガラス転移ダイナミクスを誘電緩和測定と示差熱量測定により調べた。単層膜厚 10nm の超薄膜 10 層からなる積層薄膜では、水面展開により積層し、ガラス転移温度以下でのアニールを行った直後は単層超薄膜のガラス転移温度よりも低いガラス転移温度が観測された。しかし、ガラス転移温度以上でのアニールにより、バルクのガラス転移挙動を回復することが観測された。このことは、積層薄膜間の界面の相互作用の存在が膜全体としてのガラス転移挙動を支配していることを示唆している。高温でのアニールにより、界面でのコントラストが低下するのに伴って、バルク挙動を回復したと考えられる。このようなアニール過程で、ガラスダイナミクスの時間発展を過程に対応した誘電損失の極大温度  $T_g$  の時間変化として定量化し、その変化率を評価したところ、有効的なアニール温度の低下とともに、より大きな変化率への移行が観測された。ガラス転移温度近傍の十分低温では変化率はゼロに漸近することが期待されるので、この測定結果は変化率が極大になるアニール温度の存在を意味し、高分子鎖の拡散とそれとは逆の温度依存性を示すもう一つの因子との競合により、アニール過程での積層薄膜のガラス転移挙動の変化率が決定されていることになる。

[1] K. Fukao *et al.*, *Eur. Phys. J. Special Topics*, **189**, 165-171 (2010).

## 架橋高分子-水系におけるガラス転移

村勢 則郎（東電大理工）

高分子ゲル中の水は高分子網目構造によって区画化されており、水分子の拡散運動は制限されている。また、架橋密度によって網目構造の柔軟性は変化し、凍結挙動は架橋密度に依存する。その結果、適度な架橋密度をもった高分子ゲル中の水(含水率:約50%)は、冷却過程で凍らずに、昇温過程で結晶化する。DSC 測定結果を中心に、昇温結晶化の詳細を以下に整理する。凍結による発熱ピークが現れた時点で冷却を止め、直ぐに昇温しても昇温結晶化による発熱ピークは観測される。植氷して凝固点で平衡凍結させると、観測されなくなる。含水率が高くなると観測されなくなるが、急冷するとやはり観測される。架橋デキストランだけでなく、架橋ポリアクリルアミドでも同様な現象が観測される。昇温結晶化現象が観測される場合、冷却過程でサイズの小さな氷晶が生成することが分かっている。以上より、適度な架橋密度の高分子ゲルでは、水は凍結開始時の網目構造の変化により網目内にトラップされてガラス化するものと考えられる。

架橋高分子-少水分系において高分子-水系が一相となる場合、水は可塑剤として機能して高分子のガラス転移温度を制御する。このとき、架橋密度は高分子鎖の柔軟性を介してガラス転移温度を制御する。すなわち、架橋形成は高分子のガラス化を抑制し、架橋密度が高くなるとガラス転移しにくくなり、ガラス転移点が明確でなくなる。また、エンタルピー緩和もみえにくくなる。

架橋密度は、高分子鎖の柔軟性を介して、高分子-水系における水のガラス化や高分子のガラス転移を制御する。

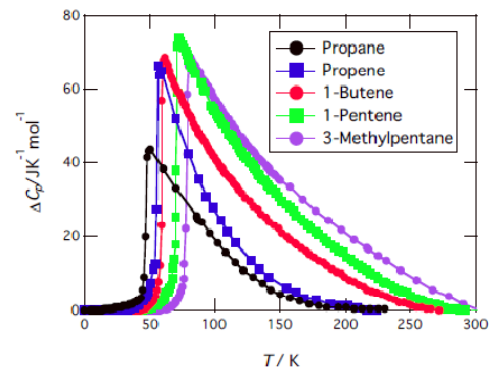
[1] N. Murase *et al.*, "Water properties in food, health, pharmaceutical and biological systems: ISOPOW 10" (David S. Reid *et al.* eds.), Wiley-Blackwell, p. 373, 2009.

## 単純分子ガラスのガラス転移と低エネルギー励起

山室 修、辰己 創一 (東大物性研)

ガラスは一般的な物質の 3 態「気体」、「液体」、「固体」に続く「第 4 の状態」であるが、その物性は未だ謎に包まれている。最も不思議なのは、その形成過程「ガラス転移」である。液体を冷やすと大きな構造変化を伴わず有限の温度で固化するため、「動的転移」と呼ばれることが多いが、これまでの多くの研究にもかかわらず、その機構は未だ明らかにされていない。さらに、固化する前後の状態である過冷却液体とガラスにも、「 $\beta$ 緩和」や「ボゾンピーク」など構造不規則性・不均一性に由来すると考えられる未解明現象が存在する。これらを統一的に理解することが、現在の不規則系物理学の最大の課題である。

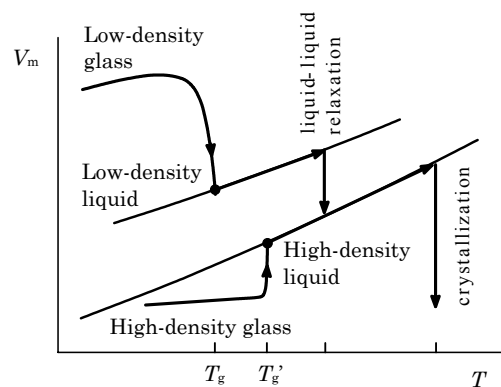
未解明現象を研究するには、できるだけ単純な系を選ぶのが常套手段であるが、単純な分子を普通に冷却すると、ガラス転移の前に結晶化してしまう。我々のグループは、気体分子を 10K 以下に冷えた基板に蒸着することにより超急冷できる断熱型熱量計と中性子散乱用クライオスタットを開発した。これらの装置を用いて、これまでに  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  などの剛体分子、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、プロペン ( $\text{C}_2\text{H}_4=\text{CH}_2$ ) などの極めて単純な有機分子のガラスの作成に成功し、それらの熱容量、中性子回折パターン、中性子非弾性散乱スペクトルを測定した。図に示すのは、蒸着試料を含む単純な有機分子ガラスのガラス転移温度以上での過剰熱容量である。この過剰熱容量は、ガラス転移温度とカウツマン温度 (構造エントロピーが消失する温度) の間の温度を用いてスケーリングできた。Adam-Gibbs 理論に基づく解析を行った結果、ガラス転移温度での協同再配置領域 (CRR) の大きさは、4-8 分子程度で、分子量が小さくなるほど大きくなることが分かった。ガラス特有の低エネルギー励起であるボゾンピークについても、熱容量と中性子非弾性散乱の結果を示し、その起源についての議論を行った。



## 蒸着法により作成した分子性ガラスの挙動 —局所安定構造の役割—

仲山 英之、石井 菊次郎 (学習院大理)

私たちは、蒸着法で作成した分子性ガラスの挙動を、アルキルベンゼン類、エチルシクロヘキサン、*n*-ブタノールを試料とし、反射光強度、ラマン散乱、X 線回折および熱測定などによって調べてきた [1-3]。これまでに得た結果と、我々とは異なる化合物を用いて行った Ediger らの結果 [4,5] を総合すると、蒸着分子性ガラスは蒸着条件に依存した次のような特徴をもつことがわかった。(1) 十分低温で蒸着すると、低密度・高エンタルピーのガラスが生成する。一方、ガラス転移温度  $T_g$  に近い温度 ( $\sim 0.9 T_g$ ) で蒸着すると、高密度・低エンタルピーのガラスが生成する。(2) 蒸着速度が遅いほど高密度・低エンタルピーのガラスが生じる。また、我々の結果から、蒸着ガラスがガラス転移して生じた過冷却液体の性質も元のガラスの蒸着条件に依存する可能性があることがわかった。そのような場合、不安定な過冷却液体からより安定な過冷却液体への緩和現象が観測された。右の図は、これらの挙動をモル体積の変化について模式的に示したものである。このような蒸着分子性ガラスの挙動は、ガラス生成時に生じる局所構造が蒸着条件に依存し、その構造の一部がガラス転移後も維持されることに起因すると考えられる。これらのことについての手がかりを求めるために、量子化学計算やラマン分光を試みている。



- [1] K. Ishii *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **107** (2003) 876.
- [2] K. Ishii *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.
- [3] K. Ishii *et al.*, *Chem. Lett.*, **39** (2010) 958.
- [4] S. F. Swallen *et al.*, *Science*, **315** (2007) 353.
- [5] K. L. Kearns *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 154702.



## 過冷却液体の遅いダイナミクスの構造的要因：ガラス的秩序

田中 肇、川崎 猛史<sup>A</sup>、レオクマック マチュー (東大生研、京大理<sup>A</sup>)

ガラス転移点近傍での急激なダイナミクスのスローダウンの物理的起源は、長年の研究にも関わらずいまだに明らかになっていない。ここでは、この運動の低下の背景に、構造的な起源がある可能性について我々の最近の数値シミュレーション、コロイド実験の結果をもとに議論する[1]。我々は、結晶化に対するフラストレーションがガラス化の理解に重要な鍵を握っていると考えているが[1]、フラストレーションが比較的弱い場合には、ガラス転移点に近づくにつれ、過冷却液体の中にボンド配向秩序が発達し、その相関長が臨界的に増大することを見出した。また、よりフラストレーションの強いバイナリー系においては、静的な構造エントロピーの相関長が臨界的な挙動を示すことを見出した[2,3]。このことは、遅いダイナミクスの背後に、構造エントロピーの小さな動きにくい構造の発達が存在する可能性を強く示唆している[4]。このようなガラス的構造秩序の発達、揺らぎと遅いダイナミクス、動的不均一性との関係について議論する。

- [1] H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L207 (1998); *J. Chem. Phys.* **111**, 3163, 3175 (1999); *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3371, 3385, 3396 (2005).
- [2] H. Shintani, H. Tanaka, *Nature Phys.* **2**, 200 (2006); *Nature Mater.* **7**, 870 (2008) ; T. Kawasaki, T. Araki, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 215701 (2007); K. Watanabe, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 158002 (2008).
- [3] H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, K. Watanabe, *Nature Mater.* **9**, 324 (2010).
- [4] H. Tanaka, *J. Stat. Mech.* P12001 (2010).

## ガラス状態の非平衡性とエントロピーに関する考察

高田 章 (旭硝子)

ガラス材料は結晶と比べて乱れた原子構造を取っているため、エントロピーはその構造の乱れの程度を定量化する指標と考えられてきた。熱量測定とクラウジウスの公式を組み合わせることによりガラス状態は絶対零度付近でもゼロでない残留エントロピーを持つことが知られている[1]。従来の考え方では液体状態からガラス状態に転移する時点で原子構造が凍結するために凍結時の配置エントロピーがそのまま絶対零度付近まで維持されるためと考えられてきた。ところが、最近 Gupta, Mauro は非平衡状態に対してクラウジウスの公式を用いてエントロピーを定義することに異議を唱え、ガラス転移により配置エントロピーがゼロになるという新しいエントロピーの定義を提案している[2]。従来のエントロピーの定義はその時点で取っている可能性がある場合の数をもとにした「アンサンブル基準のエントロピー」とすると、Gupta, Mauro の新しいエントロピーの定義は観測者が重要な役割を果たし、観測している間にいくつの配置を取るかを数え上げていく「時間発展基準のエントロピー」であると言うことができる。今回の報告では 2 準位モデル及びスピングラスモデルを応用して熱的な非平衡系につき、ボルツマン-ギブスの式により統計的に求めたエントロピー値とクラウジウスの公式を用いて熱力学的に求めたエントロピーの値を比較した。非平衡性が大きくなるほど両者の値に違いが生じてくるが、従来のクラウジウスの公式を用いて推算した残留エントロピーの値のオーダーは正しいということがわかった。

- [1] 阿竹徹、「熱力学」、丸善 (2001).
- [2] P.K. Gupta, J.C. Mauro, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 224504.

## スピングラスにおける磁気緩和の逆転現象と自由エネルギーランドスケープ

間宮 広明 (NIMS)

発見以来、スピングラスは、典型的なガラス系として多くの研究の対象となり、その間によく知られた「階層構造模型」や「液滴模型」をはじめ、数多くの理論模型が提案されてきた。一方、実験的には、エイジング現象において若返り効果と記憶効果という極めて特異な振舞が観測されているにもかかわらず、これら理論模型の検証はあまり進展していない。そこで、今回、カノニカルスピングラス：CuMn 合金を用いて記憶効果の本質を明らかとし、理論模型との対比を試みた。

右図は、系を温度 18K 磁場 10e の環境中に長時間保持しスピングラス秩序を成長させた後、磁場を消去した際の熱残留磁化の減衰曲線である。ここで、温度を一時的に 10%低下させると減衰が速まる若返り効果が観測される。この後、温度を元に戻すと零磁場中であるにもかかわらず、磁化が以前の大きさを回復する(記憶)。従来も、交流磁気応答や緩和率にこうした回復が観測されていたが、それらは一時的な冷却前後の動的応答の休眠/目覚めであって応答の母体となる部分のスピニ配列は不変(凍結)だという単純な描像でも説明できた。一方、磁化はスピニ配列の変化を(平均的に)直接反映するので、今回観測した磁化の回復は、一旦壊された元のスピニ配列が温度の復帰によって修復されていることを示している。また、このような修復を示唆する零磁場中での再磁化現象は、一時的な加熱の後などでも観測されるので、温度変化によるスピニ配列の破壊と温度復帰による修復が昇温・降温で定性的に対称な現象であることがわかる。以上の結果は、数多い理論模型のなかでゴーストドメインシナリオとよく一致する。

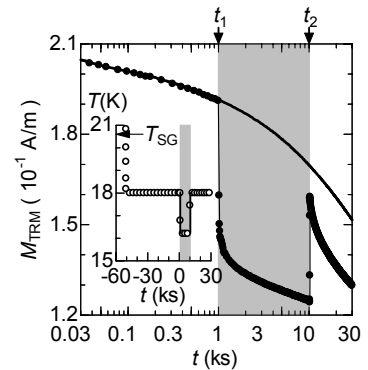


Figure 1. Typical variation in  $M_{TRM}$  for  $Cu_{97}Mn_3$  alloy. After a waiting period  $t_w$  of 50 ks at  $T_0 = 18$  K in  $H = 1.0$  Oe, the field was removed at  $t = 0$ . At the halfway point, the sample was temporarily cooled to  $T_0 - |\Delta T|$ , as shown in the inset.

[1] H. Mamiya and S. Nimori, New J. Phys. 12, (2010) 083007.

## アルカリホウ酸塩ガラスのダイナミクス

小島 誠治、松田 裕、小玉 正雄 (筑波大数理)

ホウ酸ガラスにアルカリ金属を添加すると、ホウ素の配位数や非架橋酸素の数に変化して物理量が顕著な組成依存性を示す。この Borate Anomaly に関連して、ガラスに特有の低エネルギー励起であるボソンプークのアルカリ金属種依存性をラマン散乱により調べた[1,2]。最もイオン半径の小さいリチウムでは、ボソンプーク振動数 $\Omega_{BP}$ はリチウム濃度とともに高振動数側に大きくシフトするが、セシウムではその濃度依存性はきわめて小さいことがわかった。従来の研究では純粋なホウ酸ガラスのボソンプーク $\Omega_{BP} = 28\text{cm}^{-1}$ の起源は、結合した 2 個のホウ酸六員環の libration とされている。また、高濃度アルカリホウ酸塩ガラスの遠赤外吸収からは、ネットワークのボイドにトラップされたアルカリ金属イオンの rattling とされ、リチウムでは約  $100\text{cm}^{-1}$ 、セシウムでは約  $40\text{cm}^{-1}$  である。アルカリホウ酸塩ガラスのボソンプークの起源をホウ酸六員環の libration とアルカリ金属イオンの rattling との結合振動と考えると、リチウムとセシウムホウ酸塩ガラスの $\Omega_{BP}$ の濃度依存性が説明できる。また、ボソンプークの起源を TA モードの Ioffe-Regal 極限とする最近の理論結果に関連して、 $\Omega_{BP}$ とずれ弾性率 $\mu$ には比例関係が成り立つことを実験的に示した。

[1] S. Kojima *et al.*, J. Chem. Phys. 113, 6344 (2000).

[2] S. Kojima *et al.*, J. Non-Cryst. Solids 356, 2524 (2010).

## 多価アルコールにおけるガラス転移の微視的ダイナミクス

藪口 あゆみ、蓬田 美樹、中西 真大、野寄 龍介（北大院理）

我々は、ガラス転移の分子論的理解を目指すために、超広帯域誘電分光法(1 $\mu$ Hz–20GHz)を用いて、糖アルコール系の誘電緩和過程の研究を行ってきた。誘電緩和過程の分子サイズ(分子内炭素数： $N_C$ )依存性、混合比(平均  $N_C$ )依存性、含水量( $X_w$ )依存性を広範囲に系統的に調べた[1]。その結果、 $\alpha$ 過程の緩和マップ(緩和周波数の温度依存性)は、変数に平均  $N_C$  や  $X_w$  をとつても再現できることが分かった[2]。このことにより、 $\alpha$ 緩和過程の起源は粘性溶媒中の一分子の回転拡散といった単純なものではなく、水素結合性ネットワークの揺らぎであることが強く示唆された。その具体的描像を得るために、 $N_C$  と分子内 OH 基数( $N_{OH}$ )が異なる 3 価のアルコールの $\alpha$ 過程の振る舞いについて調べ、糖アルコールの結果と比較検討した。同じ  $N_C=6$  の分子でも、ソルビトール( $N_{OH}=6$ )とヘキサントリオール( $N_{OH}=3$ )では分子間相互作用の自由度が異なる。その結果、 $N_C$  ではなく  $N_{OH}$  が  $\alpha$ 過程の振る舞いを決定するパラメータであることが分かった。ある瞬間に 2 つの水素結合で周囲に参加している分子が CRR の一部であるとすると、多価アルコールの  $\alpha$ 過程のダイナミクスを理論的に再現できることも分かった。

- [1] R.Nozaki *et al.*, J. Non Cryst. Solids, **235-237**, 393-398 (1998)., R.Nozaki *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, **307-310**, 349-355 (2002)., A.Minoguchi *et al.*, Phys. Rev. E., **68** (3), 031501 1-7 (2003)., T. Psurek *et al.*, Phys. Rev. E, **70**, 011503 1-6 (2004)., Y.Yomogida *et al.*, Phys. Rev. E, **73**, 041510 1-6 (2006)., A.Minoguchi *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 4742-4745 (2006).
- [2] R.Nozaki, A.Minoguchi, AIP Conf. Proc., **1027**, 1285-1287 (2008).
- [3] M.Nakanishi, R.Nozaki, Phys. Rev. E, **81**, 041501 1-6 (2010).

## 放射光核共鳴散乱を用いた o-terphenyl のダイナミクス研究

齋藤 真器名<sup>AC</sup>、瀬戸 誠<sup>BC</sup>、北尾 真司<sup>BC</sup>、小林 康浩<sup>BC</sup>、黒葛 真行<sup>AC</sup>、依田 芳卓<sup>CD</sup>  
(京大院理<sup>A</sup>、京大原子炉<sup>B</sup>、CREST<sup>C</sup>、JASRI<sup>D</sup>)

<sup>57</sup>Fe の放射光核共鳴散乱を用いた時間領域干渉計法は、4.6neV の線幅を持つ 14.4keV の核共鳴散乱(X線)をプローブ光とする準弾性散乱実験である。試料により散乱されることで準弾性広がり誘起された散乱光と 4.6neV の線幅の参照光を時間領域上で干渉させ、干渉ビートの振幅の時間変化を調べることでいわゆる中間散乱関数を得ることができる。この手法により、試料の微視的な空間スケール(nm $\sim$ Å)の散乱体の空間相関のうち、比較的遅い時間スケール(10 $\mu$ s $\sim$ ns)の緩和ダイナミクスを調べることができる。

我々はこの時間領域干渉計を開発し、ガラス形成分子液体 o-terphenyl に対して、緩和時間 $\tau$ の運動量移行依存性  $q$ 、温度  $T$  依存性の情報を持つ緩和マップを得ることができた。ここで中間散乱関数の時間緩和形状としては全  $T$ 、 $q$  範囲でストレッチパラメーター  $\beta$  が 0.6 の Kohlrausch 関数を用いており、この  $\beta$  の値はいくつかの  $T$ 、 $q$  で実験精度の範囲内で確認された。この緩和マップより得られた結果として、まず  $\tau$  の  $q$  依存性を  $\tau \propto q^{-n}$  で解析すると、温度を下げるにつれて  $T \sim 290$ K 付近から  $n$  が 2 から増え始める様子が観測された。これは、比較的高温で分子の拡散が拡散方程式に従うような液体的な拡散が成立している  $n=2$  の状態から、温度を下げると 290K 付近で徐々に拡散の振幅が制限され始め、低温ほど大きな振幅の拡散が起りにくくなっている様子を捉えていると考えられる。また $\tau$ の温度変化に着目すると、静的構造因子の第一ピークより大きな  $q$  の領域では、温度を下げると 278K 付近で $\tau(T)$ が、Vogel-Fulcher-Tammann 則から Arrhenius 則に移り変わる様子を準弾性散乱実験では初めて観測した。また測定  $q$  範囲内でこの slow- $\beta$  の生じはじめる温度に明確な  $q$  依存性は観測されなかった。これより比較的高温では緩和ダイナミクスは(緩和に支配されているが、温度を下げると 278K 程度で slow- $\beta$ 緩和過程が十分な頻度で起こりはじめていると考えている。さらに、 $q$  の大きな領域でこのような変化が生じるため、少なくとも o-terphenyl では slow- $\beta$ 緩和はローカルな緩和で、また少数でない分子が slow- $\beta$ 緩和に関与していることがわかった。

このように、本実験手法は過冷却液体のダイナミクス研究に対し有効であることが実証され、上記の様な新たな微視的な知見を与えた。今後の更なる装置開発により、slow- $\beta$ 緩和の緩和形状などのより詳細な測定を行いたいと考えている。

## イオン液体におけるガラス転移の分子動力学

中崎 潤子 (東工大総理工)

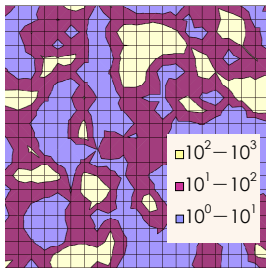


図 1 イオン液体 EMIM-NO<sub>3</sub> の EMIM<sup>+</sup>イオンの積算密度分布の例。MD セルの厚み L/20 のスライス。370K、2ns。

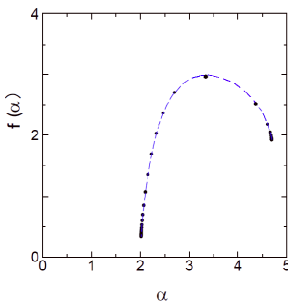


図 2 図 1 と同条件での EMIM<sup>+</sup>イオンのシンギュラリティスペクトル。上に凸な形はマルチフラクタル性を意味する。

イオン液体は、高イオン伝導性、不揮発性の溶媒としての有用性などから注目されている。更に、ガラス転移の研究分野とガラス中のイオンのダイナミクス分野の研究を繋ぐ意味でも重要である。代表的なイオン液体である 1-ethyl-3-methyl-imidazolium nitrate (EMIM-NO<sub>3</sub>) に関して、ダイナミクスの詳細を分子動力学(MD)で調べた[1,2]。イオン液体の複雑な動的不均一性を構造と運動の両方にみられる系のマルチフラクタル性で特徴づけ、ガラス転移との関係を議論した。全粒子モデル系でイオンの拡散係数を調べると、410K 付近にダイナミクスの変化点があり、これが長距離運動から短距離運動への移り変わりによることを、ランダムウォークのフラクタル次元解析で示すことができた。イオン液体のフラジイルな挙動(アレニウス則からのずれ)はこれによって説明できる。短距離領域の運動と長距離領域の運動は、異なったランダムウォークのフラクタル次元を持ち複数の次元が混合するので、運動がマルチフラクタル性を示すことが期待できるが、これをシンギュラリティスペクトルで定量的に示した。この運動に対応したイオンの積算密度分布は、やはりマルチフラクタル性を示した。(図 1、図 2 参照)つまり、濃い(薄い)密度の領域がその上でのイオンの運動が局在化(非局在化)していることに対応している。ガラス転移に関する運動の変化についても、特定の特性長の運動だけではなく、複数の特性長の存在と混合、その間の移り変わりを考慮する必要がある。このような運動は、ガラス中のイオンの運動とも多くの共通点を持つ普遍的なものである。

[1] J. Habasaki and K. L. Ngai, J. Chem. Phys., 129 (2008) 194501.

[2] J. Habasaki and K. L. Ngai, J. Non. Cryst. Solids, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.047

## ガラス形成液体シリカおよびシリケートの構造緩和におけるスケーリング

竹内 靖 ((独)物質・材料研究機構)

無機ガラス形成酸化物であるシリカ(SiO<sub>2</sub>)およびシリケート(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> など)は、熔融状態にあっても、数十ナノ秒もしくはそれ以上という非常に長い構造緩和時間を有し、従って大きな粘性係数を有する。これらの性質は、SiO<sub>4</sub>四面体が頂点酸素原子共有により連結したネットワーク構造に起因し、その連結度に依存する。ネットワーク連結度は、ネットワーク構成原子(Si, O)数のネットワーク修飾陽イオン(Na, Mg など)数に対する比率により決まる。液体シリカおよびシリケートの分子動力学(MD)シミュレーションでは、ネットワーク構造は再現されるものの、構造緩和時間をカバーすることはできない。従って、これらガラス形成液体の粘性係数を、MDシミュレーションから揺動散逸定理に基づき求めると、有限時間(有限周波数)へと一般化し、カットオフされた粘性係数が得られる[1]。一般化粘性係数は、液体アルゴンなど通常液体の粘性係数に近い値を有し、ネットワーク構造全般にわたる長波長-長寿命モードの緩和ではなく、有限波長-有限時間モードの緩和を表す。

本研究[1]では、液体シリカおよびシリケートの MDシミュレーションから、横速度場の記憶関数  $K_T(k, \omega)$  を求め、半値幅  $\Gamma$  の周波数領域ローレンツ・ウィンドウをそれに作用させることにより、有限時間  $1/\Gamma$  にてカットオフされた一般化粘性係数  $K_T(k, \omega = 0; \Gamma)$  をまず得る。構造緩和時間が発散しているのと同様であるため、 $K_T(k, \omega = 0; \Gamma)$  の  $\Gamma \rightarrow 0$  に対する振舞いは  $\Gamma$  の

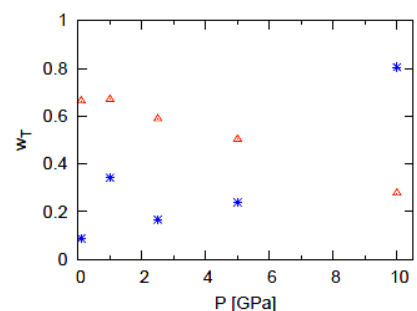


図 1 SiO<sub>2</sub>(三角)および Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(星印)の流体力学的指数  $w_T$

冪乗則に従う。故に、無限大カットオフ時間  $1/\Gamma \rightarrow \infty$  に相当する長時間構造緩和の振舞いを、冪乗則指数(流体力学的指数)  $w_T$  の振舞いから推測できる。図 1 に例を示すように、組成、圧力変化によるネットワーク構造の変化に伴い、 $w_T$  も変化し、ユニヴァーサルティーを示さない。また図 1 の結果は、高連結度ネットワーク液体  $\text{SiO}_2$ 、低連結度ネットワーク液体  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  の粘性係数が圧力上昇とともにそれぞれ減少、増加することを示し、実験結果[2]と整合的である。これらの変化を誘起する構造変化は、酸素原子パッキングの変化に支配されることが、配位数変化から示される。

[1] Y. Takéuchi, Prog. Theor. Phys. Suppl. **178** (2009) 181.

[2] P. F. McMillan and M. C. Wilding, J. Non-Cryst. Solids **355** (2009) 722.

## 2次元単成分系におけるガラス化と結晶化の動的性質

水口 朋子<sup>A,B</sup>、小田垣 孝<sup>B</sup> (九大院理<sup>A</sup>、東電大理工<sup>B</sup>)

Lennard-Jones-Gauss (LJG) ポテンシャルを用いた分子シミュレーションにより、2次元1成分系で結晶、準結晶、ガラスの3固体相が得られることが分かっている[1,2]。ガラスの安定性はいかに結晶化を抑えられるかにかかっているため、結晶化のメカニズムを詳細に調べることによって、物質がガラス状態として存在する理由に迫れると考える。そこで、LJG ポテンシャルを用いて結晶化過程とガラス状態における動的性質の特徴を調べて比較した。その際、自己中間散乱関数を変形し、計算に用いる初期状態からの変化だけでなく、用意した状態に向かう過程の運動も同時に調べた。そのほか、通常の自己中間散乱関数や粒子の軌跡などを用いて、固化過程を観測した。その結果、結晶化の過程において2段階の緩和が見られ、自己中間散乱関数の長時間部分は stretched exponential 関数でフィットできることが分かった。また、ガラス状態においては、複数の粒子が協同して広い範囲で一斉に流れるような運動が、長い待ち時間の後で起こる様子が観測された。この緩和過程も同じく stretched exponential 関数でフィットできる(指数は異なる)。さらに、結晶化の際の粒子の動きを高温側と低温側で調べた。低温側では粒子の動きが制限されているため、局所的に結晶構造が生成される様子が見られた。この構造形成が系の至る所で起こり、全体を結晶化させたものと考えられる。一方、高温側では一か所(あるいはそれ以上)に結晶核ができると、その核を成長させて系全体が結晶化していく様子が見られた。結晶化時間の温度依存性とガラス転移温度の関係を調べると、本系では結晶化時間が最短となる温度領域とガラス転移温度がほぼ一致する。この傾向は、他のガラス形成物質のシミュレーション研究でもみられている。このことから、異なる結晶化メカニズムの競合とガラス転移の間に関係性があると想像される。今後、より詳細な解析を通してその点を明らかにしていきたい。

[1] M. Engel and H.-R. Trebin, Phys. Rev. Lett. **98**, 225505 (2007)

[2] T. Mizuguchi and T. Odagaki, Phys. Rev. E **79**, 051501 (2009)

## 剪断流下の過冷却液体における異方的な構造緩和

古川 亮、田中 肇 (東大生産研)

他のソフトマター系や複雑流体系と同様に剪断流下の過冷却液体は非線形領域で著しいシアニング現象を示す。このような非線形領域においてさえ、剪断流下の過冷却液体の構造緩和は、ほぼ等方的に進展すると考えられてきた。これは、剪断流下の非線形・非平衡現象が顕著な構造変化や非等方性によって特徴づけられるソフトマター系に対して著しい対照を成す。このような従来の理解に対して、我々は分子動力学シミュレーションにより、シアニングを示す非線形領域での構造緩和が異方的に生じることを見出した[1]。可動領域が流れ方向と剪断方向に協同的に成長し、シアバンドを形成する。この可動領域に剪断が集中する一方、非可動領域に応力が集中する。

さらに、このような非線形現象が発現する機構についても、研究を行った。これまでの理解では、シアニングのオンセットを与える剪断率は伝統的に $\alpha$ 緩和時間(=最長緩和時間)の逆数で与えられるとされていた。ところが、最近、我々はガラス状物質、過冷却液体のレオロジーにおいて、重要となりうるより長い時間スケール(粘性の圧力微分の逆数)の存在を予測した[2]。この時間スケールの逆数を超える剪断率で、液体の様状態は力学的に不安定化される。我々のシミ

シミュレーションによる臨界剪断率の測定は、このような機構の存在を強く示唆する[3]。

[1] A. Furukawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 016001.

[2] A. Furukawa and H. Tanaka, Nature **443** (2006) 434.

[3] A. Furukawa and H. Tanaka, submitted.

## 高密度ガウスコア液体のガラス転移

池田 昌司、宮崎 州正（筑波大数理物質）

ガラス転移研究の大目標は「動力学が何故遅くなるのか」を明らかにすることであるが、未だ満足な解答は存在しない。Adam-Gibbs 理論やモード結合理論(MCT)をはじめとして、際立って異なるシナリオが多数提案されているが、大筋としてどれが正しいのかもわからず、提案されてきたシナリオ間の相互関係すらもわからないのが現状である。一方で、研究対象とされてきたモデル系に目を転じてみると、従来の理論・シミュレーション研究は剛体球系やレナードジョーンズ系等に限られてきた事がわかる。今もこれらのモデルを用いた活発な研究が続いているが、ガラス転移の謎は深まり続けている。この状況にブレイクスルーを生み出すには、斬新なモデルを導入し、新しい視点からガラス転移を考察することが有効だろう。本研究では、1つの粒子が大多数の粒子と相互作用する極端なモデルを通して、ガラス転移動力学の理解を深めることを考えた。具体的には、高密度のガウスコア系に注目した。ガウスコア系とは、ガウス型相互作用を持つ粒子系であり、樹状高分子( dendrogram )のモデルとしても知られている。高密度ガウスコア系において、分子動力学シミュレーションと MCT による解析を行った。このモデルでは、標準的な二段階緩和や引き延ばされた指数緩和などの過冷却液体に特徴的な現象が見られる一方で、Stokes-Einstein 則の破れや、非ガウスパラメータの増大が強く抑えられることが明らかになった。さらに従来系と比べて、この系では MCT による予測が格段に改善することを見出した。これら全ての結果は、高密度ガウスコア系の動力学が極めて MCT 的な特徴を持つことを意味する。大多数の粒子が一つの粒子に影響を与えるという高密度ガウスコア系の性格から、この結果は MCT の平均場理論としての解釈と矛盾しない。MCT はこれまで、現実の対応物と関係づけて理解することが困難だと考えられてきた。しかし本研究は、斬新なモデルに注目することで、実際に三次元系で MCT 的な動力学を示す液体モデルが実在することを初めて示した。

[1] A.Ikeda and K. Miyazaki, submitted. (arXiv:1008.2597)

## 過冷却液体における動的不均一性の寿命

水野 英如、山本 量一（京大化工）

近年、ガラス転移点近傍における劇的なスローダイナミクスの解明に繋がる可能性として、“動的不均一性”に注目が集まっている。動的不均一性とはダイナミクスが速い領域と遅い領域が空間中に不均一に分布する現象であり、ガラス転移点近傍において顕著にみられる。動的不均一性は 3 つの量によって特徴付けられる：感受率  $\chi$ 、相関長  $\xi$ 、及び寿命  $\tau_{\text{hetero}}$  である。このうち、感受率、相関長は動的不均一性の静的な構造を特徴付ける量である。文献[1]では、平衡状態に加えて、剪断がかかった非平衡状態において、動的不均一性の感受率、相関長が定量的に調べられ、これら 2 つの量が

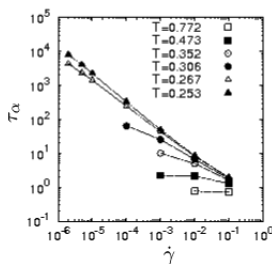


図 1：構造緩和時間  $\tau_\alpha$

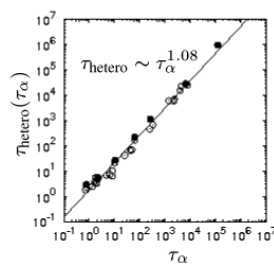


図 2：寿命  $\tau_{\text{hetero}}$

構造緩和時間  $\tau_\alpha$  によってスケールできることが示された。本研究では、残る 1 つの量、動的不均一性の寿命  $\tau_{\text{hetero}}$  について調べた。寿命は、ダイナミクスの速い領域・遅い領域が時間とともに空間中を移動するときの時間スケールを表しており、動的不均一性の動的な性質を特徴付ける量である。平衡状態、及び剪断をかけた非平衡状態について、寿命を定量的に求め、寿命もまた、感受率や相関長と同様に構造緩和時間によってスケールできることを示した。

図 1 に構造緩和時間  $\tau_\alpha$  の計算結果を示す。過冷却液体に剪断

をかけると、シェアニングが発生し、構造緩和時間は減少する。本研究では、このような非ニュートン的な振る舞いが現れる領域を調べている。図 2 には、動的不均一性の寿命を  $\tau_\alpha$  でスケールした結果を示す。寿命は多時間相関関数(時間間隔は  $\tau_\alpha$ )を用いて計算を行った(文献[2]、[3]参照)。図には、平衡状態の値を●で、非平衡状態の値を○で示している。図より、平衡状態、非平衡状態に関わらず、寿命と構造緩和時間の間と同じスケール関係が成り立つことが分かる。従って、寿命もまた、感受率や相関長と同様に構造緩和時間によってのみ決まる量である。これは、動的不均一性の性質(静的・動的な性質ともに)が構造緩和時間によってのみ決まることを示しており、“effective temperature”の考え方が動的不均一性にも適用できることを示唆している。

[1] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **58**, 3515(1998).

[2] K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E **79**, 060501(R) (2009); K. Kim and S. Saito, J. Chem. Phys. **133**, 044511 (2010).

[3] H. Mizuno and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **82**, 030501(R) (2010); H. Mizuno and R. Yamamoto, (unpublished).

## 高分子におけるガラス転移近傍での動的不均一性の起源

浅井 誠、小池 康博<sup>A</sup> (慶大理工、KPRIA)

一般に過冷却液体をさらに冷却すると、液体の秩序構造を有しながらも、固体のような剛直さを兼ね備えたガラス状態に相変化が生じる(ガラス転移)。ガラス転移では、相転移に特徴的な秩序パラメータが明確には観測されないままに、粘性係数などの輸送係数は数桁の増大を示す。つまり、ガラス転移前後において静的構造はほとんど変化しないにも関わらず、ダイナミクスの急激な緩慢化が生じていることになる。ガラス転移の背後に隠された転移機構については、未だに満足のいく理論は存在せず、ガラス転移は物性物理学に残された最も難解な未解決問題の一つとされている<sup>[1]</sup>。

近年、ガラス転移近傍において、ダイナミクスの不均一性(動的不均一性と呼ばれている)が発見され、ガラス転移を説明する上で、重要な役割を担っているとして注目が集まっている。さらに最近、結晶化へのフラストレーションの結果としてガラス転移が生じているというモデルが提唱された<sup>[2]</sup>。この理論は二秩序変数モデルと呼ばれており、特殊な LJ 液体や多分散コロイドにおいて、局所的なエネルギーを最小化する構造と密度を最大化しようとする構造が競合するフラストレーションが発生し、ガラス転移が生じていることが分子動力学計算を用いた研究によって示されている<sup>[3]</sup>。そこで私は、上記のようなフラストレーションが最も一般的なガラス形成物質である高分子においても存在しうるかを検討した。何百万種類とある高分子のそれぞれの諸特性は、その化学構造に依存するところが大きいにも関わらず、大抵の高分子が容易にガラス化するのはいかにも不自然である。そこで私は、ガラス転移の最も本質的な機構が、高分子の普遍的性質の中に隠されていると考えた。高分子の普遍的な特徴とは粘弾性であり、この粘弾性だけを抽出するには、高分子をガウス統計に基づいて粗視化することが有効である。本研究では、高分子の粗視化モデルである Kremer-Grest モデル<sup>[4]</sup>を用いた粗視化分子動力学計算を行い、ガラス転移点近傍で生じている秩序構造の探索、および動的不均一性との関連を調べた。本研究で独自に考案した配向ボンド秩序関数を用いて高分子の構造を探索した結果、ローカルな配向秩序が高分子ガラスに存在していることを発見した。さらにこれらの構造は、ガラス転移に伴う動的不均一性の起源であることが示された。また、速度自己相関関数のパワースペクトルを解析した結果、これらの配向秩序は Adam-Gibbs 理論で想定されている協同再配置領域である可能性を示した。

[1] A. Angel, Science, **267** (1995) 1924.

[2] H. Tanaka, J. Chem. Phys., **111** (1999) 3163.

[3] H. Shintani *et al.*, Nature Phys., **2** (2006) 200.

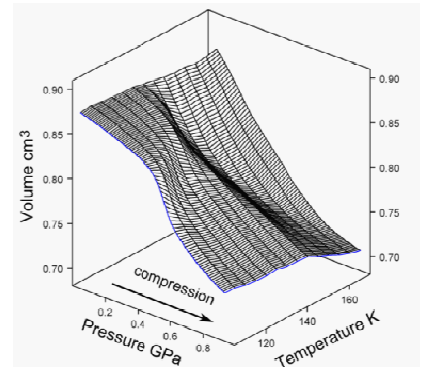
[4] K. Kremer *et al.*, J. Chem. Phys., **92** (1990) 5057.



## 高圧下で緩和した高密度非晶質氷 —VHDA は存在するか？—

鈴木 芳治 (物質・材料研究機構)

T. Loerting 等のグループが提唱した VHDA (very high density amorphous ice) の存在[1]を確かめるため、高密度非晶質氷 (HDA) を高圧下で緩和させ、その状態変化を調べた。一般的なガラスには加圧により大きな体積減少を引き起こす現象として、構造緩和に関係した「緻密化」(図)と相転移に関係した「ポリアモルフィック転移」がある。HDA の等温加圧実験により、HDA にも緻密化現象と同様な体積変化が観測された[2]。一方、1.5GPa 以下の圧力領域で HDA を結晶化温度直前でアニールした時、緩和した HDA の圧力に対する体積変化は滑らかに且つ連続的に変化した[3]。今回の実験結果は、VHDA は HDA が構造緩和した状態であり、HDA と同じグループに含まれることを示唆している。結論として、77K 以上 1.5GPa 以下の領域には VHDA は存在しないと考えられる[3]。



図：11mol%の LiCl 水溶液とそのガラスの等温加圧による体積変化

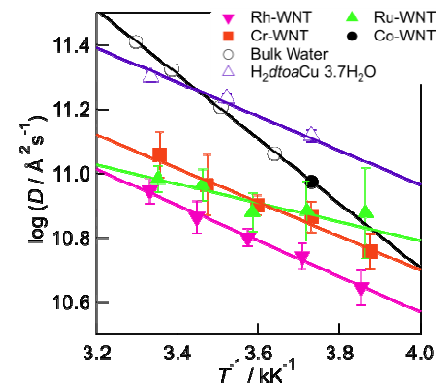
- [1] T. Loerting *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **3** (2001) 5355, T. Loerting *et al.*, Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 025702, C.G. Salzmann *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8** (2006) 386.  
[2] Y. Suzuki and O. Mishima, J. Phys.: Condens. Matter, **21** (2009) 155105.  
[3] Y. Suzuki and Y. Tominaga, J. Chem. Phys., **133** (2010) 164508.

## 中性子準弾性散乱による多孔性金属錯体中の水のダイナミクス

山田 武<sup>A,D</sup>、山田 鉄兵<sup>B,D</sup>、北川 宏<sup>B,D</sup>、田所 誠<sup>C</sup>、山室 修<sup>A,D</sup>  
(東大物性研<sup>A</sup>、京大院理<sup>B</sup>、東理大理<sup>C</sup>、JST-CREST<sup>D</sup>)

制限空間中に閉じ込められた水はバルクとは異なる相転移やダイナミクスを示すと言われている。本研究では制限空間中の水のダイナミクスの普遍性を理解するためにメソポーラスシリカやカーボンナノチューブとは異なる親水性の多孔性金属錯体中の水のダイナミクスを中性子準弾性散乱により調べた。用いた試料はアモルファス性のルベアン酸銅水和物 ( $\text{H}_2\text{dtoaCu} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 1.3, 2.1, 3.7$ ) と結晶性のピイミダゾール型金属錯体水和物 (M-WNT,  $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Rh}, \text{Ru}$ ) である。熱容量測定の結果、 $\text{H}_2\text{dtoaCu} \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$  は 150, 260 K にそれぞれガラス転移、一次相転移が起こることが分かった[1]。中性子準弾性散乱測定の結果、一次転移温度以上で  $\text{H}_2\text{dtoaCu}$  中の水にはバルク水と同程度の拡散運動 (Fast-Mode) とそれより一桁程度遅い拡散運動 (Slow-Mode) が存在することが分かった。冷却していくと Fast-Mode は一次転移で消失し、Slow-Mode の割合が増えたことから、この一次転移は細孔中の水が細孔内で細孔壁に凝集する転移であることが示唆された。

$\text{H}_2\text{dtoaCu} \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$  の Fast-Mode を水の並進運動を跳躍拡散モデルとし、回転運動を考慮したモデルで解析した。M-WNT とバルク水についても同様の解析を行い、得られた拡散係数のアレニウスプロットを図に示した。その結果、制限空間に閉じ込められた水はバルク水よりも活性化エネルギーが小さくなることが分かった。



- [1] T. Yamada *et al.*, J. Phys. Chem. B., **114** (2010) 8405.

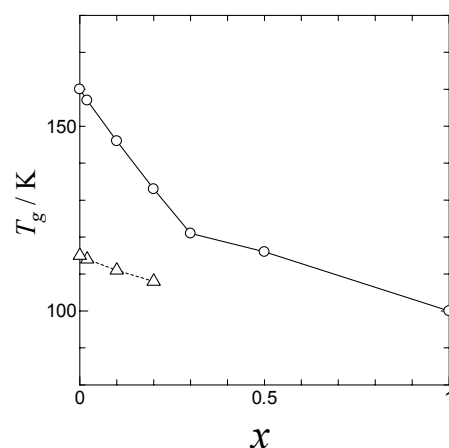


## メソシリカ細孔水のガラス転移挙動への第二成分添加効果

名越 篤史、菅家 康弘、小國 正晴（東工大理工）

水は特異な性質を持ち、その特異性は過冷却状態でより顕著になるが、結晶化のためにその挙動を観察することは難しい。特にバルクで水のガラス転移を直接観察することは不可能である。しかしながら我々はメソシリカ細孔内に水を封入することで水を不凍化しガラス転移温度を測定できた。実験結果は、壁の影響の大きい細孔壁近傍の界面水は  $T_g=115$  K で、壁の影響の小さい内部水は  $T_g=165$  K となることを示している。ここで内部水の  $T_g=165$  K という値はそれまで混合系からの外挿として得られた一般的に考えられている水のガラス転移温度 ( $T_g=136$  K) よりはるかに高く、また、1.1 nm という非常に小さな細孔径が問題となって、いまだに両者を統一的に理解することは出来ていない。本研究では、シリカゲル細孔にメタノール水溶液を封入してガラス転移の測定を行っている。その結果、バルク状態でもガラス化する高組成では、 $T_g$  がバルクとシリカ細孔中で同じ値をとること、そして、バルクでは結晶化してしまうメタノール組成  $x < 0.2$  の領域での組成変化に対し、 $T_g$  が急激に上昇し、純水でのガラス転移温度 165 K につながることを示した(右下図: ○)。このような  $T_g$  の上昇は、希薄領域では水溶液中に水素結合ネットワークが発達したためであると考えられる。

また、希薄な組成において、ネットワークと壁の構造の不連続性を緩和するために、水素結合の影響を余り受けない界面水が形成され、そのガラス転移温度も観察することができた(△) [1]。



[1] A. Nagoe et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 365105 (2010).

## 広帯域誘電分光法によるフルクトース水溶液の主緩和、副緩和の濃度および温度依存性

山本 航、藁谷 大和、岩田 由紀乃、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋（東海大理）

糖水溶液における濃度変化による液体からガラスに至る過程での分子ダイナミクスを明らかにする為、室温下でガラス状態を形成するフルクトースを 5-94.6wt% の水溶液に調製し、25°C、0°C で複素誘電率測定を行い、温度変化による液体からガラスに至る過程におけるフルクトース水溶液の分子ダイナミクス[1]の特徴と比較を行った。

その結果、ガラス転移濃度より充分離れた低濃度溶液ではβ緩和のみ観測された。ガラスに近い状態ではβ緩和とその低周波にα緩和が観測された。α緩和は溶液のガラス転移と関係し、水分子とフルクトース分子の協動的な運動が寄与する緩和、β緩和は低濃度溶液では水分子、フルクトース分子の局所的な運動、高濃度溶液では水の Johari-Goldstein (JG) 緩和であると考えた。α緩和の緩和時間はガラス状態に近づくにつれ 100s に近づいた。濃度増加に伴いα緩和の緩和強度は増加、β緩和の緩和強度は減少した。つまり、濃度増加に伴い協同運動性が増加した。

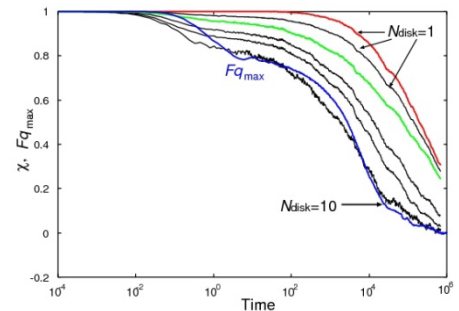
液体からガラスに至るまでの協同運動性増加のメカニズムは、温度を変化させた場合、温度低下に伴いフルクトース分子、水分子の再配列が協動的に変化する事により溶液の協同運動性が増加する。一方、濃度を変化させた場合、フルクトース分子の密度が増加することによりフルクトース分子同士がぶつかり合う事でフルクトース分子同士および水分子との協同運動が可能になると考えた。

[1] N. Shinyashiki et al., *J. Phys. Chem. B* 2008, **112**, 15470-15477

## 二次元剛体円盤系における 2-step relaxation の幾何学的起源

城野 信一 (名大環境学)

様々なガラス構成物質と同様に二次元剛体円盤系においても **2-step relaxation** が観察される。本研究では、円盤の配置の変化を rigidity matrix [1] を用いて解析した。Cage effect の強さを rigidity matrix の行列式で表現することができ、 $\chi$  と定義した。 $\chi$  は Cage に含まれる円盤の数に依存し、その緩和過程が右図である。Cage に含まれる円盤の数が 1 から 10 の場合について示されている。 $\chi$  も二段階で緩和していることが見て取れる。円盤の数が 1 の Cage の緩和が極端に遅く、その緩和の開始が中間関数の二段階目の緩和を引き起こしていることが分かる。これは、局所的に密にパックされている三個の円盤の配置が変化することが困難である、ということが原因である。一方で、中間関数の一段階目の緩和は  $\chi$  の一段階目の緩和に遅れて進行している。これは、円盤数の多きな Cage は外れやすく、その外れた Cage を使って系の配置がある程度緩和することを示している。ここから、局所的に密に Pack されている円盤と、そうでない円盤が共存していることが二段階緩和の原因であることが分かる。



[1] J. E. Graver, 2001, Counting on Frameworks (Math. Soc. Am.)

## 超イオン導電体 $\alpha$ -AgI, $\alpha$ -CuBr の非調和熱振動の第一原理計算

下地 伸明、友寄 友造<sup>A</sup> (琉大工、琉大理<sup>A</sup>)

超イオン導電相のヨウ化銀( $\alpha$ -AgI)の結晶構造は Cava 等により I イオンが bcc サイト(2(a)-site)に位置し、Ag イオンはその隙間の四面体サイト(12(d)-site)に統計的に分布している構造であることが報告されている[1]。さらに星埜等の中性子回折実験によれば Ag イオンは 12(d)-site のまわりの 48(j)-site に非調和熱振動をして分布していると報告されている[2]。

我々はこの非調和熱振動を調べるため  $\alpha$ -AgI の結晶構造モデルを再現し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行った。さらに、臭化銅(CuBr)も AgI と同じ構造を持つことから  $\alpha$ -CuBr についても同様に計算を行った。

計算の結果から、 $\alpha$ -AgI と  $\alpha$ -CuBr の内部では Ag イオンと Cu イオンはそれぞれ 0.102eV と 0.089eV のエネルギーを持って運動していることが分かった。このエネルギーを持って可動イオンは運動していることから、このエネルギー値が非調和熱振動のエネルギーであると予測できる。

[1] R. J. Cava, F. Reidinger, and B. J. Wuensch, Solid State Commun. **24** (1977) 411.

[2] S. Hoshino, T. Sakuma and Y. Fujii, Solid State Commun. **22** (1977) 763.

## 固形粉体の破壊パターン変化とガラス転移との類似性について

津留崎 恭一、松井 俊樹<sup>A</sup>、白崎 良演<sup>A</sup> (神奈川産技セ、横国院工<sup>A</sup>)

本研究では、付着性の粉体を固めた固体(固形粉体)がどのような破壊パターンで壊れるかを 2 次元の DEM シミュレーションによって調べた[1,2]。付着性粉体は、付着力  $\chi$  と粒度分布幅  $\sigma$  の 2 つのパラメータで特徴付ける。 $\chi$  は大きいほど付着力が強くなる。図 1 に、様々な  $\sigma$  を持つ粉体を固めた固形粉体を剪断力で破壊したときに生じる亀裂のフラクタル次元  $D$  を  $\sigma$  を変えて調べた結果を示す。図 1 より、ある  $\sigma$  の値を境として、急激に  $D$  が上昇することが分かる。これは、破壊パターンが亀裂から粉砕と変わるの、 $\sigma$  に対して連続的ではなく転移的に起こることを示唆している。自由体積分率や自己中間散乱関数の  $\sigma$  依存性を調べると、この破壊パターン変化がガラス転移と類似した性質があることが分かった。さらに、平均接触数  $Z$  と体積分率)との間にジャミング転移と類似したスケーリング則が成り立ち、ここで現れるスケーリングパラメータ  $Z_c^*$  を用いると、図 1 の曲線はマスターカーブにのることが示された[3]。このことから、破壊パターンが変化する理由は、粒度分布を持つ粉体の詰まり方がある点を境にして変わり、これによって粉体の微視的な動き易さが変化するためと推測できる。

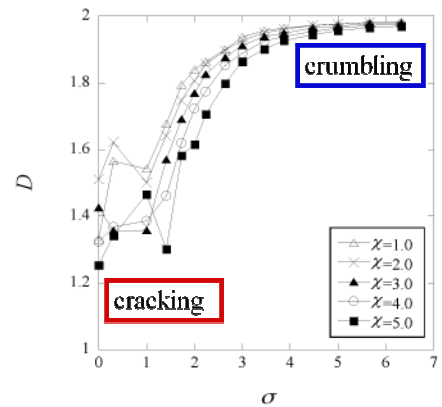


図 1 亀裂のフラクタル次元  $D$  の  $\sigma$  依存性

[1] 津留崎他、粉体工学会誌 44 (2007) 212.

[2] K. Tsurusaki *et al.*, Plasma and Fusion Research, 5 (2010) S2116.

[3] 津留崎他、日本物理学会秋期大会予稿集(2010) 発表番号 24aTG-5.

## サイズ比の大きい 2 成分系における異常な緩和 —モード結合理論による解析—

黒岩 健、宮崎 州正 (筑波大数物)

安定した過冷却状態を実現し、そのスローダイナミクスを調べるためには、結晶化を阻害するフラストレーションの導入が不可欠である。Kob-Anderson 液体に代表される 2 成分液体は理想的なガラス形成物質で、シミュレーションなどでよく調べられている。この 2 成分系において、大粒子と小粒子のサイズ比を大きくしていくと、2 成分性はフラストレーション以上の役割を果たすようになる。それが、小粒子の理想気体極限でよく知られている朝倉-大澤相互作用に代表される枯渇力の出現である。これによりサイズ比の大きい 2 成分系のスローダイナミクスはサイズ比が 1 に近い場合と比べて非常に多様になると考えられる。我々は剛体球 2 成分系のスローダイナミクスを、過冷却液体のモード結合理論を用いて解析した。その結果、サイズ比が 0.4 の 2 成分系において密度相関関数が対数的な緩和を示唆する結果を見出した。また、サイズ比が 0.3 になると、モード結合理論が何らかの理由で破綻することを突き止めた。これは 2 成分系に特有の、モード結合理論の記憶関数の赤外発散が原因であると考えている。この問題を通して、これまでのモード結合理論が抱えてきたいくつかの問題点にアプローチできる可能性がある。

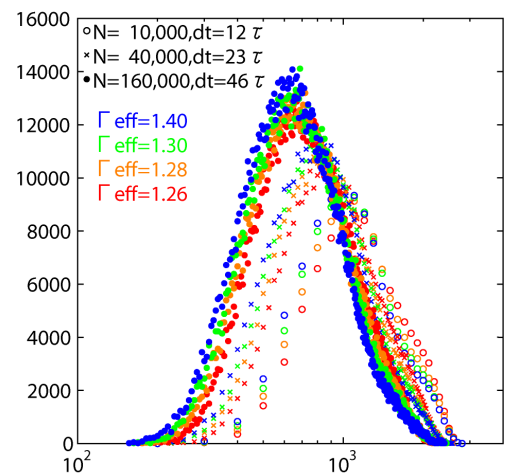
## 協同運動のシステムサイズ依存性

村中 正、松井 淳<sup>A</sup>、樋渡 保秋<sup>B</sup> (愛知工大基礎、九大理<sup>A</sup>、(財)豊田理研<sup>B</sup>)

2次元のモデルガラス系の分子動力学(MD)シミュレーションの結果を報告する。このモデルガラスでは、短時間側での原子の熱振動と長時間側での原子の拡散の間で中間時間で、原子が周辺の原子を伴って同じ向きへ動く原子の協同運動が物理量に影響を及ぼしている。端的な例が、平均2乗変位である。1万粒子系から4万や16万粒子系へとMD計算の系を拡大するのに従い、この協同運動領域も拡大するのであるが、低温の過冷却液体やガラスでは中間時間帯においてシステムサイズによる差異が生じる。いずれは協同運動の分析を終えて、この動きの模倣を系に加えて、システムサイズ依存のない物理量の計算結果を報告したいのであるが、現状は系の大きさに応じて結果は異なるとご理解頂きたい。

協同運動の強い(上位3割)原子の塊をクラスターと呼び、そのクラスター解析を行った。系を拡大するに従い、クラスターの大きさも拡大するのであるが、その割合が同じであるか否かに関心がある。系をどこまで拡大すれば、本物の協同運動を実現していると言えるのかに関わると考えるからである。結果的には1万粒子系や4万粒子系ではシステムサイズが不十分であり、16万粒子系になると、ようやく協同運動領域のスケールされた最大クラスターの頻度分布が左右対称の形になる(右図参照)。スケールとは、1万から4万に系を拡大すると横軸を1/4倍し、頻度分布の幅を100粒子で刻んでいるため縦軸を4倍している。

このことから1万粒子系や4万粒子系では、協同運動領域を本物らしく模倣していないことがわかる。つまり、1粒子の大きさに比べてシステムの大きさが十分ではなく、系が小さいと本物の協同運動領域よりも大きくなってしまっているという結論が得られた。システムが小さいと協同運動領域がより広がろうとすることがわかった。



協同運動領域の最大クラスター(scaled)

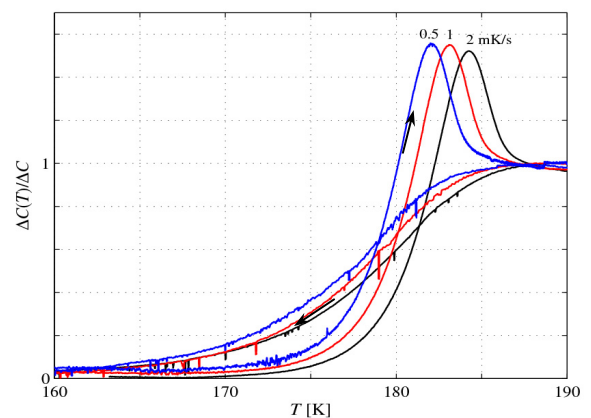
## 温度走査熱測定によるグリセリンのガラス転移の研究

SOU Kalyan、東崎 健一 (千葉大)

グリセリンの温度  $T$  を融点より高い温度(293K)からガラス転移温度  $T_g$  以下まで掃引速度  $\beta$  で冷却し、保持時間なしに同一の  $\beta$  で293Kまで昇温させる過程を1サイクルとし、熱の出入りを測定した。 $\beta$  の範囲は4~0.05mK/sである。

・  $T_g$  と  $\beta$  の関係は  $\beta \propto \exp(-E_g/T_g)$ , ( $E_g = 2.005 \times 10^4$  K)となった。 $E_g$  は粘性係数の活性化エネルギーの約3倍であり、ガラス転移には粘性の3乗の効果が発現しているのかもしれない。

・ 比熱の差分:  $\Delta C(T, \beta) \equiv C(\text{過冷却液体/ガラス}) - C(\text{結晶})$  を考える。 $T \gg T_g$  での値を  $\Delta C$  とし、 $\Delta C(T, \beta)/\Delta C$  のグラフを図に示す( $\beta$  は2, 1, 0.5mK/s)。冷却時に  $\Delta C(T, \beta)/\Delta C$  は減少し、ガラス状態(160K付近)ではほぼゼロになった。この曲線は  $\beta$  が減少するに従い低温側に平行にシフトしている。このシフトは図の横軸を温度  $T$  の代わりに  $\ln(|\beta|) + \ln(E_g/T^2) + (E_g/T)$ , [ $=\ln(dt/dt)$ ] をとることによって1本のマスター曲線に重ねることができる。ここで  $\tau$  は活性化エネルギーが  $E_g$  の特徴的時間である。冷却時のマスター曲線は  $dt/dt$  (デボラ数)が増加するときの物質中の追従自由度数の減少とみることができる。



## 高分子のガラス転移温度近傍における複素熱容量と複素膨張率の同時測定

百田 洋、河本 洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、猿山 靖夫（京工繊大高分子、立命館大理工<sup>A</sup>）

ガラス転移を特徴付けるダイナミクスは、測定する物性によって異なる振る舞いをする事が知られている。本研究では複素熱容量と複素膨張率という二つの動的物性を同時に測定し、結果を詳細に比較した。その結果を Fig.1 に示す。これより、ポリスチレンのガラス転移温度近傍における特徴的な変化は、複素熱容量のほうが約 1°C 高温側で起こることが分かった。この結果は、膨張率よりも熱容量の方が緩和時間のより長いモードの影響を受けることを示している。これを説明するために、エネルギー障壁の高さがガラス転移点付近で温度に強く依存するような、2 状態系のモデルを考えた。さらに、安定状態間のエネルギー差と障壁の高さに分布があり、「安定状態間のエネルギー差が大きいものほど障壁が高い」と仮定した。この仮定に基づいてモデル計算を行うと、その結果は実部、虚部ともに熱容量が約 1°C 高温側で変化する点で実験結果と一致した。しかし、緩和時間分布、2 つの安定状態間の温度依存性などは考慮しておらず、曲線の形の一致はまだ不十分であり、今後の検討が必要である。

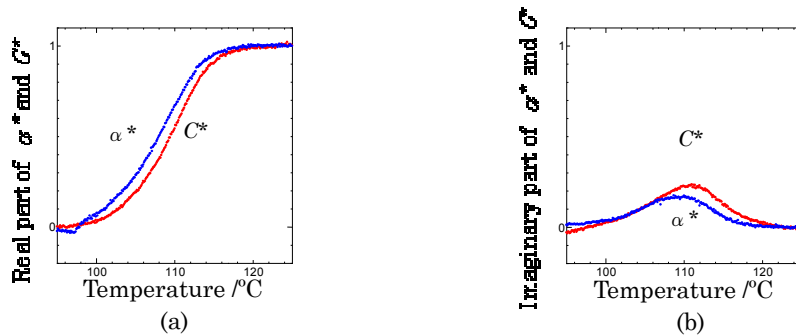


Fig.1 Temperature dependence of (a) real and (b) imaginary parts of the complex linear expansion coefficient and the complex heat capacity .

## 延伸ポリイソプレンのガラス状態における複屈折とエイジング効果

田中 康裕、真下 倫子、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、宮本 嘉久<sup>B</sup>、猿山 靖夫（京工繊大高分子、立命館大理工<sup>A</sup>、京大人環<sup>B</sup>）

Physical aging は複雑な現象であるため、測定する物性によって異なる振る舞いをする事は十分考えられる。これまでで密度測定、力学緩和、誘電緩和などの検討は多くの報告があるが、その機構については未だ十分に解明されていない。

本研究では、分子配向の観点からエイジングに伴う構造緩和の機構を明らかにすることを目的とし、延伸ポリイソプレンのガラス状態における複屈折度  $\Delta n$  の温度・時間依存性について調べた。

Fig.1 は室温で 2 倍に延伸したポリイソプレン ( $T_g \sim -60^\circ\text{C}$ ) を定長で冷却し、ガラス状態で等温エイジングを 15h 行った際の、複屈折度  $\Delta n$  の時間依存性である。図の曲線は、エイジング温度  $-68^\circ\text{C}$  を基準に y 軸方向に平行移動してある。エイジング温度  $-68^\circ\text{C}$ 、 $-70^\circ\text{C}$  では時間経過と共に複屈折度  $\Delta n$  は減少を示し、エイジング温度  $-75^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$  では増加後に減少を示すことが明らかになった。この結果から  $-75^\circ\text{C}$  以下では複数の緩和課程が存在することが分かるが、 $-70^\circ\text{C}$  以上でも緩和の時間依存性を詳細に解析すると、緩和時間が 100s 以下の速い成分と、1000s 以上の遅い成分からなっていることが分かる。このうち、速い成分は  $-70^\circ\text{C}$  温度低下に伴って短くなる傾向を示しており、ガラス転移でよく見られる温度に対する単調増加にはなっていない。これらの複雑な振る舞いは、架橋点を持つゴムの構造的特徴の反映であると予想されるが、その詳細については更に検討が必要である。

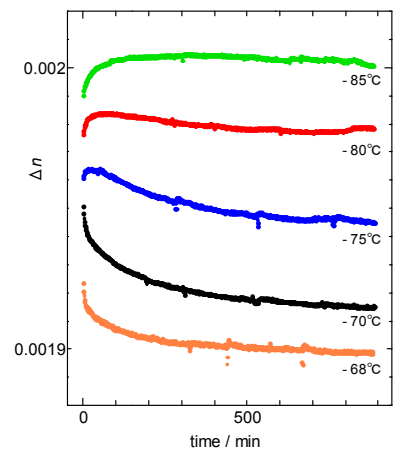


Fig.1 Time dependence of the degree of birefringence during the aging at  $-68^\circ\text{C} \sim -85^\circ\text{C}$ .

## ガラス転移における緩和時間の温度依存性の速度論

及川 孝、原田 彰洋、八尾 晴彦、深尾 浩次<sup>A</sup>、猿山 靖夫 (京工織大、立命館大<sup>A</sup>)

ガラス転移温度域において、 $\alpha$  過程緩和時間  $\tau_\alpha$  は顕著な温度依存性を示す。最近の研究により、 $\tau_\alpha$  そのものが温度変化に対して遅れを示すことが見出された。今回の発表では、新たな解析方法を用いて求めた  $\tau_\alpha$  の複素感受率  $\sigma_\tau^*$  を求め、より詳細に  $\tau_\alpha$  の速度論について考察した。

実験では本研究のために開発した温度変調誘電緩和測定装置を用いた。試料の温度を周波数  $f_T$  で正弦波的に変化させながら、周波数  $f_E$  の電場を印加した。このとき試料の両端には周波数  $f_E, f_E + f_T, f_E - f_T$  の応答が表われる。 $f_E + f_T, f_E - f_T$  の成分に、次式で定義される  $\tau_\alpha$  の複素感受率  $\sigma_\tau^*$  (温度変化に対する  $\tau_\alpha$  の応答) についての情報が含まれる。

$$\tau_\alpha(t) = \bar{\tau}_\alpha - \sigma_\tau^* A_T \exp(i\omega_T t)$$

ここで、 $\omega_T = 2\pi f_T$ ,  $A_T$ : 温度振幅、 $\bar{\tau}_\alpha$ :  $\tau_\alpha$  の平均値である。 $f_E = 10\text{Hz}$ ,  $f_T = 0.05 \sim 0.30\text{Hz}$  とした。試料にはポリ酢酸ビニル ( $M_w = 260,000$ , 厚さ  $40\mu\text{m}$ ,  $T_g \sim 40^\circ\text{C}$ ) を用いた。 $\sigma_\tau^*$  の温度変調周波数依存性には、次式で示される円弧則を仮定して、 $\tau_\alpha$  の温度変化に対する緩和時間  $\tau_\tau$  を評価した。

$$\sigma_\tau^* = \sigma_{\text{eg}} + \frac{\Delta\sigma_\tau}{1 + (i\omega_T \tau_\tau)^\beta}$$

Fig.1 に  $\tau_\alpha$  及び  $\tau_\tau$  の温度依存性の結果を示す。図中の曲線は、 $\tau_\tau$  と  $\tau_\alpha$  の温度依存性に Vogel-Fulcher 側を仮定した場合のそれぞれの Fitting 曲線である。この結果より、 $\tau_\tau$  も温度変化に伴い大きく変化するが、 $\tau_\alpha$  ほど顕著ではないことが解かる。現在  $\tau_\alpha$  は構造の緩和にかかる時間として認識されていることから  $\tau_\tau$  はそれとは別の原因に起因する緩和時間であると思われるが、詳細は明らかではない。

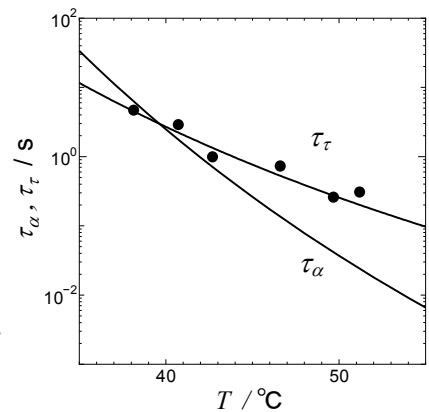


Fig.1  $\tau_\alpha, \tau_\tau$  の温度依存性

## 広帯域誘電分光法による Poly(Vinyl Pyrrolidone) ークロロフォルム溶液の主緩和とガラス転移

山本 航、南部 絵梨、米田 馨、喜多 理王、新屋敷 直木、八木原 晋、Spanoudaki Anna<sup>A</sup>,  
Kyritsis Apostolos<sup>A</sup>, Pissis Polycarpos<sup>A</sup>  
(東海大理, Nat. Tech. Univ. Athens, Dept. Appl. Math. Phys. <sup>A</sup>)

水溶性高分子の分子運動を明らかにする為、Poly(Vinyl Pyrrolidone)(PVP) 濃度 5-40wt%のクロロフォルム溶液を融解点以上の温度域 298K-210K、周波数域 10mHz-1.8GHz で広帯域誘電緩和測定を行った。

その結果、PVP のセグメント運動による緩和が観測された。観測された緩和のより詳しい特徴を調べるため、観測データから直流電気伝導成分の差し引き処理を行なった。溶液の電気伝導率は観測した複素誘電率の虚数部のピーク周波数から低周波側 2-3 桁の周波数域で決定した。

各溶液のフラジリティーは PVP 濃度の増加に伴い増加した。10wt%以下の溶液では対照的で幅広い緩和、20wt%以上では 10wt%以下に比べ鋭く非対称的な緩和であった。緩和の幅広さは溶液の濃度揺らぎ、非対称性は PVP のセグメント運動の協同運動性に起因すると考えた。つまり、10wt%以下では PVP のセグメント運動の協同運動性が小さく、濃度揺らぎが大きいと解釈でき、20wt%以上では PVP のセグメント運動の協同運動性が大きく、濃度揺らぎが小さいと解釈できる。また、20wt%以上の溶液では、緩和の形は温度依存性を持たなかった。つまり、温度 - 時間換算側が成り立った。その原因は PVP-クロロフォルム溶液の濃度揺らぎが小さいことであると解釈できる。

以上の結果より、10wt%以下の溶液では、クロロフォルム分子の数が多く、高分子鎖間の相互作用が小さい為、協同運動性が小さく、また、濃度揺らぎも存在すると考えられる。一方、20wt%以上の溶液では PVP 密度の増加により高分子鎖間の相互作用が大きくなり、協同運動性が増加していると考えた。PVP 鎖間の反発力が PVP の良溶媒であるクロロフォルム中で均一な溶液を作るように作用していると考えた。



# 示差走査熱量測定と誘電緩和測定を用いた高分子積層薄膜のダイナミクスの研究

寺澤 岳秀、織田 勇人、深尾 浩次（立命館大理工）

高分子積層薄膜のガラス転移温度  $T_g$  は単層膜厚の低下に伴い、単層薄膜の  $T_g$  の膜厚依存性と似た性質を示す[1,2]。バルクと異なる点の1つとして、積層薄膜には界面があるので、その相互作用がガラス転移に影響を与えているという可能性が挙げられる。この研究では、高分子積層薄膜の界面相互作用がガラス転移ダイナミクスに対してどのような影響を与えるかを調べるため、ポリスチレン(PS)とポリ2クロロスチレン(P2CS)の積層薄膜を示差走査熱量測定(DSC)と誘電緩和測定(DRS)を使用して調べた。

DSCにより測定したPS積層薄膜での熱流束の温度依存性の結果を図1に示す。図1(a)より、単層膜厚の低下によりガラス転移領域が低温側へシフト、つまりPS積層薄膜のガラス転移温度が単層膜厚の低下と共に低下することがわかる。さらに図1(b)より、高温で熱処理(250°C, 12h)を施した積層薄膜ではガラス転移領域がバルク値近傍へ回復したことがわかる。P2CS積層薄膜でのDRS測定により、 $\alpha$ -ダイナミクスに対して同様の結果が得られている。以上の挙動はアニールにより、積層薄膜に存在する界面のコントラストが低下し、バルク状態へと変化したことに起因すると考えられる。

[1] K. Fukao, Y. Miyamoto, Phys Rev E, **61**, 1743 (2000).

[2] Yung P.Koh, G. B. McKenna, and S. L. Simon, J. Polym Sci: Part B: Polym Phys, **44**, 3518 (2006).

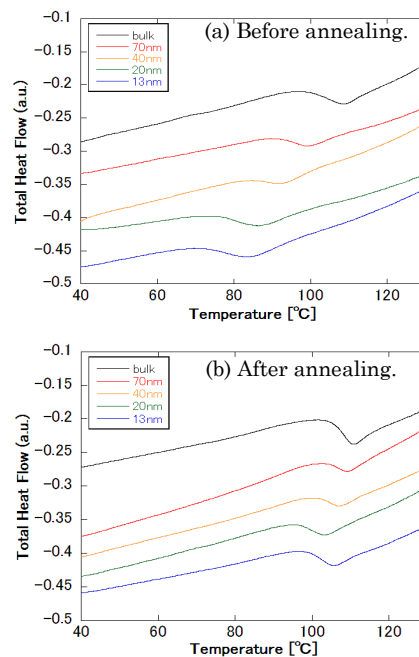


Fig.1 Temperature dependence of the total heat flow measured for stacked PS thin films with various film thicknesses. The measurements were done during the heating process at a rate of 10 K/min.

## 塩化リチウム水溶液のガラス形成能とフラジリティ

小林 美加、田中 肇（東大生研）

水は結晶化しやすく、通常の冷却方法でガラスにすることは困難であるが、塩を添加していくと容易にガラス状態を得ることができる。また、氷が生成するときの体積膨脹など、水の特異性も塩の添加によって変化することがわかっている。塩の添加は水の局所安定構造とされる「5つの水分子からなる四面体構造」を壊すことに相当する。われわれは、ガラス形成能やフラジリティは、塩濃度や圧力など局所安定構造の数を制御する変数についての相図から予測できると考えている[1]。塩化リチウム水溶液においては塩濃度を変えることで水の局所安定構造の数を制御できることから、本研究では、 $\text{LiCl} \cdot R \text{H}_2\text{O}$ 系の相図を作成し、ガラス形成能やフラジリティとの関係を調べた。

$\text{LiCl} \cdot R \text{H}_2\text{O}$ 系では共晶点を境に安定な結晶構造が変化し、低濃度側では氷Ih相が析出するのに対し、共晶点より高濃度側では水和物を生成する。高濃度側では、通常の液体のように結晶生成時に体積が減少することを観測した。ガラス形成能は共晶点での結晶構造の変化にもなって高くなり、高濃度側では再び低くなることがわかった。一方、フラジリティは塩濃度の増加とともに単調に増加する(より弱いガラスになる)ことがわかった。

この結果は、塩化リチウム水溶液だけでなく、純粋な水に圧力を加えた場合や、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ガラスなど相図に共晶点をもつ物質に対して普遍的に適用できると考えている。

[1] H. Tanaka, J. Phys.:Condens. Matter **15**, L703 (2003).



## 誘電測定による部分的に氷結したウシ血清アルブミン水溶液のガラス転移の研究

吉成 豪夫、山本 航、新屋敷 直木、喜多 理王、八木原 晋（東海大理）

20w/w%BSA 水溶液で断熱型熱量計により三つのガラス転移が観測された[1]。そのガラス転移に関わる運動を誘電測定により明らかにする事が本研究の目的である。断熱型熱量計と同じ濃度の試料を周波数域が 2mHz-1.8GHz で温度域は 80K-298K で誘電測定を行った。その結果、主に三つの緩和を観測した。その三つの緩和について緩和時間が 100 秒のガラス転移温度を求めたところ、断熱型熱量計の結果とよく一致した。それらの結果から、高周波の緩和から順に不凍水、氷、水和したタンパク質の運動と解釈された[2]。さらに、BSA 濃度が 5-40wt%で濃度依存性を調べたところ、それぞれの濃度で不凍水、氷、水和したタンパク質の緩和を観測することが出来た。また、それら三つの緩和から求めたガラス転移温度に濃度依存性が見られなかった。これは、凍結することにより、氷の層と凍らずに濃縮された BSA 水溶液の層ができて、その濃縮された BSA 水溶液の層は一定濃度であると考えられる。

[1] K. Kawai, T. Suzuki, and M. Oguni, *Biophysical. J* **90**, 3272-3748 (2006). [2] N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli, *J. Phys Chem. B* **113**, 14448-14456 (2009).

## 液体・液体転移の臨界点近傍における結晶化挙動

栗田 玲、田中 肇（東大生産研）

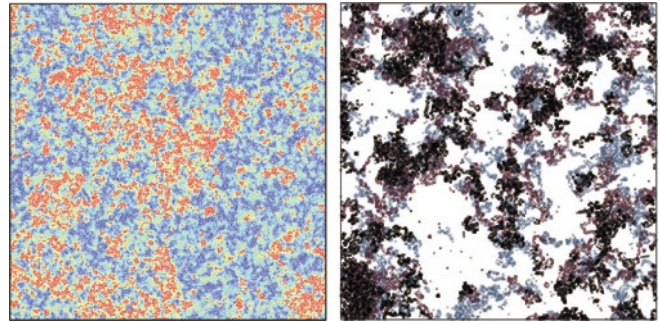
過冷却液体からの結晶化挙動は、これまで科学のみならず工業にも大きく関わってきた相転移挙動である。この結晶化挙動は古典的なモデルによって説明がなされてきたが、多くの系でこの古典モデルが成り立たないことがわかっている。Frenkel らはシミュレーションを用いて、過冷却に存在する臨界点近傍において、結晶化バリアーが大きく小さくなることを見出した[1]。タンパク質溶液系において実験がなされてきたが、予想と反しスピノーダル温度よりも数度高い温度で核形成頻度が最大になった。これは、粘性の温度依存性などによって、核形成頻度が抑えられているからだと考えられている。そこで、我々は液体・液体転移のスピノーダル温度が融点以下にあることに注目し、このスピノーダル温度近傍の結晶化挙動を調べた。タンパク質溶液系の実験と異なり、パラメータの温度依存性を排除するため、我々は一定の結晶化温度で実験を行った。その代り、スピノーダル温度を閉じ込め系によって変調し、スピノーダル温度からの距離を制御パラメータとして、実験を行った。その結果、結晶化へのエネルギーバリアがスピノーダル温度近傍で最小になることを見出した。

[1] P.R. ten Wolde and D. Frenkel, *Science* **277**, (1997) 1975.

## 2次元融解における構造とダイナミクスの不均一性

芝 隼人、小貫 明<sup>A</sup>、荒木 武昭<sup>A</sup> (東大物性研、京大理<sup>A</sup>)

2次元単成分 Lennard-Jones 粒子系における、構造およびダイナミクスの不均一性を調べた。Halperin-Nelson により導入された 6 回対称秩序の空間グラジエントに相当するスカラー場「乱れ変数」を導入し、結晶相と液体相に現れる中間相である Hexatic 相を、結晶的秩序領域と液体的無秩序領域が臨界熱ゆらぎとして散漫に共存する状態であることを示し、可視化した(図左側)。また、結晶方位の相関のみならず、密度の相関も相関長が系のサイズを超えて成長しつづけており、等温圧縮率が微弱な発散を示していることも示した。この領域では圧力-密度曲線は密度に対して負の傾きを示すためここから得られる圧縮率は見かけ上負となり整合せず、Hexatic 相が極めて強い熱ゆらぎに曝された熱力学的に不安定な状態であることを示唆されている。



また、結晶状態でも欠陥は散漫に発生しており、伴って密度の不均一性の成長が見られる。この欠陥(=自由体積)が拡散運動することにより、構造ガラスと同様の動的不均一が起こる。破断した結合の空間分布を抽出し可視化すると、図右側のように変形活性な領域が不均一、臨界ゆらぎ的な様相で出現する。また、Hexatic 相における結晶液体間の臨界ゆらぎの長波長ゆらぎの slow down も、密度場の中間散乱関数を取得することで示した。

また、結晶状態でも欠陥は散漫に発生しており、伴って密度の不均一性の成長が見られる。この欠陥(=自由体積)が拡散運動することにより、構造ガラスと同様の動的不均一が起こる。破断した結合の空間分布を抽出し可視化すると、図右側のように変形活性な領域が不均一、臨界ゆらぎ的な様相で出現する。また、Hexatic 相における結晶液体間の臨界ゆらぎの長波長ゆらぎの slow down も、密度場の中間散乱関数を取得することで示した。

[1] H. Shiba, A. Onuki, and T. Araki, EPL **86** (2009) 66004.

## 低温蒸着法で作成した単純分子ガラスの低エネルギー励起

辰己創一、古府 麻衣子<sup>A</sup>、菊地 龍弥<sup>B</sup>、山室 修<sup>A</sup> (東工大院理工、東大物性研<sup>A</sup>、原子力機構 J-PARK<sup>B</sup>)

ガラス転移の起源は何か？ガラス性物質特有の低エネルギー励起はどのように理解されるのか？こうした一連の疑問に際して常に障害となって来たのはガラス性物質が常に複雑な構造を持ち、単純な原理(本質)を抜き出すのが難しい、という事実である。ここで私たちが取り組んで来た低温蒸着法は急速冷却により単純な分子をガラス化することが出来、実際

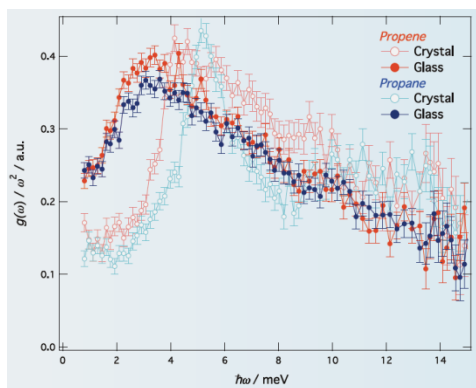


Figure 1 中性子散乱によって求めたプロペン、及びプロパンのガラスと結晶の状態密度

その方法を用いることでプロペンやプロパン、四塩化炭素のような単純な分子をガラス化させその熱容量を測定することに成功している。こうして得られた一連の単純分子ガラスの熱容量はガラス転移点での大きな熱容量の飛びや、大きな低エネルギー励起等、顕著な特徴を示している<sup>[1]</sup>。

本講演では、プロペン、及びプロパンを低温蒸着法によりガラス化させ、それを中性子散乱法によって観察した結果について報告した。その結果、プロペンガラスの弾性散乱における、ガラス転移温度近傍での平均自乗変位が立ち上がりや、非弾性散乱を通じた低エネルギー励起の直接観察に成功した。特にプロパンガラスの 30K と 40K の動的構造因子 がボーズスケールされることがわかり、低エネルギー励起がいわゆるボゾンピークに相当することがわかる。また、左図に示すように、低エネルギー励起から求めた状態密度の振る舞いは、熱容量から求めたものと定性的に一致し、ガラスと結晶の状態密度に大きな違いが存在することがわかった。

[1] S. Tatsumi *et al.*, in preparation

## アルキルイミダゾリウム系イオン液体のイオン拡散とガラス転移

古府 麻衣子、Madhusudan Tyagi<sup>A</sup>、長尾 道弘<sup>A</sup>、山室 修（東大物性研、NCNR NIST(USA)<sup>A</sup>）

イオン液体は、室温付近で液体状態をとる塩の総称である。低蒸気圧、難燃性、高イオン導電性など優れた熱力学的・電気化学的特性を有しており、機能性液体として注目されている。しかしながら、基礎物性の観点では未解明な部分が多い。イオン液体の謎の一つとして、非ストークス・アインシュタイン(SE)性、つまり、巨視的な物理量である粘度と微視的な粒子の拡散運動が単純には繋がらないことが挙げられる。本研究の目的は、中性子準弾性散乱という微視的手法を用いて、イオン液体のダイナミクスを明らかにし、さらにはガラス形成液体としてのイオン液体の性質を理解することである。イオン液体の一番の特徴は、その階層的な構造である。カチオンのアルキル鎖からなる非極性ドメインとカチオンの極性部分およびアニオンからなる極性ドメインが存在することが分子動力学シミュレーションや散乱実験から示唆されている。中性子散乱では、この階層構造のダイナミクスを分離して測定することが可能である。今回の測定では、米国 NIST に設置された後方散乱装置 HFBS を用い、イオン拡散の緩和過程を詳しく調べた。図 1 はイオン拡散の緩和時間のアレニウスプロットである。このプロットの傾きに相当する活性化エネルギーはアルキル鎖長を変えてもあまり変化しないが、アニオンを変えると大きく変化することがわかった。また、今回の測定から求めた緩和時間の温度依存性と粘度の温度依存性はほぼ同じであった。つまり、イオン液体のガラス転移を支配しているのはイオン拡散である。また、このことは本測定の時間スケール(0.1~10ns)の運動に関しては SE 則が成立していることを示唆している。しかし、ガラス転移温度に近づくと、イオン拡散と粘度の振る舞いがずれる傾向が見られた。これは、低温でより遅い緩和、おそらくドメインに関連した運動が別にあることを示唆している。イオン液体では、イオン運動が JG- $\beta$ 緩和に対応し、ドメイン運動が $\alpha$ 緩和に対応するのかもしれない。また fragility を評価したところ、 $m=81$  という大きな値が得られ、イオン液体はフラジール液体であることが明らかになった。

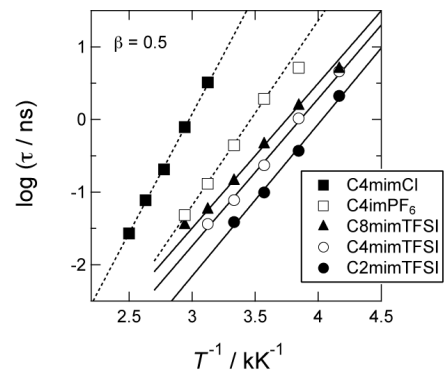


図 1: イオン拡散の緩和時間のアレニウスプロット。

## 原子レベルで超平坦なガラス表面を創出するためのナノインプリントプロセスの検討

宮宅 ゆみ子、吉本 護（東工大物創）

ナノインプリント法は単純な工程で安価にナノスケール加工を行える技術として注目されている。我々はこれまでに、自己組織化現象を利用して作製されたナノ溝構造(深さ約 20 nm)を有する酸化物薄膜や 0.2 nm 高さの原子ステップをもつサファイア( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶)基板[1]をモールド(鋳型)として用い、ガラス基板上に非常に微細なナノパターンが転写できることを報告してきた[2, 3]。0.2 nm 高さの原子ステップ形状をガラス基板上に転写できたことは、原子レベルでのパターンニング以外に、ナノインプリント法によるこれまでにない超平坦ガラス表面の創出の可能性も示唆した。本研究では、原子ステップを有するサファイア基板をモールドとして用い、様々なインプリント条件(圧力、温度など)で 0.2 nm 高さの原子ステップガラス基板を作製し、その表面性状を測定することで、原子ステップ超平坦ガラス基板の作製条件の最適化を行った。その結果、真空中においてインプリント温度 610 °C、荷重 3 MPa、保持時間 5 min でインプリントを行った場合、作製した原子ステップガラス基板のステップ高さが 0.20 ( $\pm 0.02$ ) nm、ステップテラスの RMS 粗さが 0.04 ( $\pm 0.01$ ) nm となり、サファイア基板モールドのステップ高さと同様とほぼ一致した。さらに作製した原子ステップガラスをガラス転移

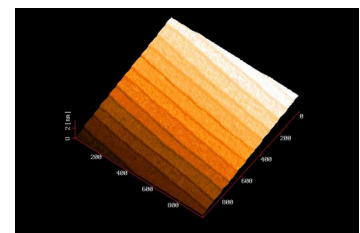


Fig.1 AFM image of 0.2 nm-atomically stepped sapphire mold. ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )

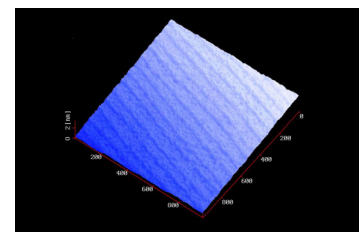


Fig.2 AFM image of 0.2 nm-atomically stepped glass substrate. ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ )

温度(521°C)よりも低い 490 °C でアニールを行うことで、ガラス基板上のステップ構造が徐々に消失しアニール前よりもさらに平坦な表面が得られることを見出した。

- [1] M. Yoshimoto *et al.*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2615, 特許第 3015261 (JST)
- [2] Y. Akita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L342
- [3] Y. Akita *et al.*, Journal of Laser Micro / Nanoengineering **4** (2009) 202

## ポリスチレンのエンタルピー緩和とエイジング効果

阪辻 和希、小西 隆士、宮本 嘉久 (京大院人環)

ガラス転移では、試料の履歴に依存した緩和が観測され、記憶効果と呼ばれている。エンタルピー緩和はその一例である。エンタルピー緩和を記述するモデルとして、これまでに NM(Narayanaswamy-Moynihan)モデルが提案され、実験結果をよく再現すると報告されている。しかし、このモデルで用いられている、緩和時間を決めるパラメータの物理的意味が不明瞭であった。

本研究では、実験によって緩和時間と比熱の温度依存性および緩和パラメータを求め、提案した現象論モデル[1]をエンタルピー緩和に適用して比熱を計算する。さまざまな温度履歴に対してエンタルピー緩和を測定し、実験結果と計算結果を比較し、エンタルピー緩和における記憶効果について検討する。

本研究では、ポリスチレンを試料とし、示差走査熱量計を用いて実験を行った。①温度  $T_0$  のまわりで温度を振幅 0.5°C、周期  $P$  で正弦的に変化させ、温度に対する熱の応答を観測した。 $P=10\sim 200$  sec、 $T_0=40\sim 160^\circ\text{C}$  の値を選んだ。②試料を 200°C から温度  $T_a$  まで一定速度で冷却し、 $t_a$  の時間保った後、30°C まで冷却し、180°C まで加熱した。 $T_a=40\sim 160^\circ\text{C}$ 、 $t_a=0\sim 10000$  min の値を選んだ。

実験①の結果より、緩和時間の温度依存性、低温部と高温部の比熱の温度依存性、緩和関数を求めた。現象論モデルをエンタルピー緩和に適用し、実験②と同じ温度履歴を与えて、次の 2 種類の方法で比熱を計算した。計算 1：緩和時間は温度のみで決まるとした。計算 2：緩和時間は各時刻におけるエントロピーと仮想的なガラスのエントロピーの差である、配置エントロピーで決まるとした。計算 1 では、エイジング時間の増加に伴うピークの極大値の増加は再現できたが、位置が低温側から高温側に戻る傾向は再現できなかった。計算 2 では、ピークの立ち上がり温度、極大位置、極大値などの定量的な一致は得られなかった。計算 2 において、計算結果が実験結果と定量的に一致しない原因を、配置エントロピーの評価が不十分であるためと考え、仮想的なガラスのエントロピーを再評価して計算をおこなったところ、ピークの極大位置がエイジング時間の増加とともに、初めは低温側に移動し、その後高温側に戻る傾向が再現できた。

- [1] Y. Miyamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 255504

## 陽電子消滅法を用いたシリカガラスの構造の研究

小野 円佳<sup>A,B</sup>、伊藤 節郎<sup>B</sup>、原 憲太<sup>C</sup>、藤浪 真紀<sup>C</sup> (東工大応セラ研<sup>A</sup>、旭硝子中研<sup>B</sup>、千葉大院工<sup>C</sup>)

ガラスの特性を左右する要因に組成と構造がある。このうち組成依存性に関しては、ガラスの諸特性に加成性が成り立つ場合が多いため、これまでに蓄積された膨大なデータを用いて、試料を作製せずに特性を予測することさえ可能である。一方でガラスの構造についても、光学的手法を主とした研究が行われている。ところがこれらの方法は、原子が形作る構造そのものを見ることを目的としている。ガラスにおいて原子の占有する体積は全体の 4~5 割程度であることを考えると、ガラスの構造の半分以上は空間が占めていることになる。このため、ガラスの空間部分の構造の理解がガラスの特性を理解する際に有用であると考えられるが、これまでほとんど研究が行われていなかった。そこで本研究では、近年注目されている陽電子消滅法を用いて物質の空間構造を調べた。過去の研究から、陽電子消滅法によって各種商用ガラスの平均空隙サイズがガラスの  $\text{SiO}_2$  の成分割合と相関があることが指摘されている[1]。そこで今回、 $\text{SiO}_2$  のみからなる、シリカガラスを対象とし、仮想温度を変えたときのシリカガラス中の空隙を調べた。その結果、シリカガラスに存在する空隙の平均半径は 2.5 Å 程度であり、仮想温度(Fictive temperature : $T_f$ )が低くなると空隙サイズが減少することがわかった。

また、シリカガラス中の空隙の数は多成分系ガラスのそれより大きく、シリカガラス中にサブ nm スケールの空隙が多数存在することが示唆された。一方、各試料の密度をアルキメデス法によって測定し、今回の陽電子消滅法による測定結果と比較した。よく知られているように、シリカガラスでは  $T_g$  が下がると密度が減少した。密度の減少は、空間占有率の増大を意味している。 $T_g$  の低下に伴って空間占有率が増加し、空隙サイズが減少するという実験結果を矛盾なく説明するため、シリカガラスには  $T_g$  が低下すると環構造の重合度が増加し、PAS の測定限界以上のサイズ(大よそ半径 0.1 nm 以上と言われている)の空隙が減少すると考えている。講演では、シリカガラスの空隙の構造や量について、分子動力学に基づいて計算した結果も交えて議論する。

[1] Y.Sasaki *et.al.* Rad. Phys. Chem. 2003, **68**, 569

## 水・グリセロール混合系における液体・液体転移

村田 憲一郎、田中 肇 (東大生研)

水は、生命にとって必要不可欠であると同時に、日常生活において最も身近な液体である。しかし、その物理的・化学的性質は、通常の液体とは大きく異なり、極めて特異的な液体と言える。例えば、4°C における密度の最大化をはじめ、比熱、圧縮率、粘性率などに通常の液体には見られない異常挙動が観測される。更に、過冷却液体の水には 2 種類の液体状態、及びその状態間の転移—「液体・液体転移」—が存在する可能性も実験的に示唆されている。液体・液体転移自体の物理的重要性もさることながら、この転移の臨界点と上記の異常挙動の関連については、その真偽が今もなお活発に議論されており、水の液体・液体転移を実験的に観測することは、水の物理的・化学的性質を理解する上でも極めて重要である。しかし、予想される転移点は結晶化に対する絶対不安定領域(通称 no man's land)に存在し、この領域において液体状態の水の実験を行うことは容易ではない。このような厳しい実験的制約から、水を巡る諸問題は未だに解決されておらず、実験結果に立脚した統一的モデルを得ることは凝縮系物理学における一つの試金石と言っても過言ではない。そこで我々は、水に結晶化に対するフラストレーションとしてグリセロールを加えることにより結晶化を阻害し、水に起因した液体・液体転移を観察できるとの着想に至った。結晶化を阻害するという点では、この手法自体は極めて一般的であり、現在、血液や精子などの凍結保護剤やタンパク質の安定剤として幅広く利用されている。それ故に膨大な研究の蓄積もあるが、「水の液体・液体転移」という観点からのアプローチはこれまで全くなされていなかった。我々は、水・グリセロール混合系において、他の分子性液体の液体・液体転移と全く同様の、核生成・成長型、及びスピノーダル分解型の 2 種類の相転移ダイナミクスの直接観察に成功し、転移の前後の状態が、互いに異なる密度、エントロピー、ガラス転移温度をもつ 2 種類の液体状態であり、この転移が液体・液体転移であることも確認した。本研究により、純粋な水の液体・液体転移の機構の一端が明らかになるのではないかと考えている。

## ガラス転移点近傍における線形・非線形誘電応答

加藤 英明、小田垣 孝、猿山 靖夫<sup>A</sup> (東京電機大学、京都工芸繊維大学<sup>A</sup>)

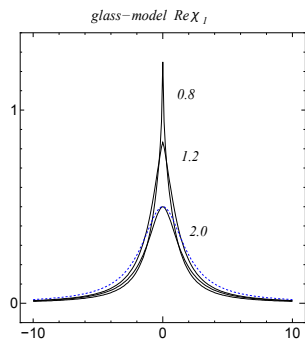
ガラス転移点近傍における線形及び非線形誘電応答の振舞を調べるために、電場  $E(t)$  の下で、 $\mu E(t)$  または  $-\mu E(t)$  をとる独立な電気双極子モーメントの集団を考える。二準位間の遷移はストキャステイクに起こるものとし、二準位間のバリアーの高さにガラス転移が生じるような分布を仮定する。すなわち、バリアーの高さを  $\Delta$  としたとき、 $w = w_0 e^{-\beta \Delta}$  が次の分布関数に従うものとする。

$$\Phi(w) = \begin{cases} \frac{\rho+1}{w_0} \left(\frac{w}{w_0}\right)^\rho & 0 \leq w \leq w_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \text{ただし、} \rho = (T - T_g)/(T_g - T_0)$$

$T_0$ (VF 温度)、 $T_g$ (ガラス転移温度)は、クロスオーバー温度  $T_x$  と  $T_g = (T_0 + T_x)/2$  の関係にあることが知られている。静的な外場の場合、電気分極  $\langle P(t) \rangle$  の緩和関数  $\phi(t) = [\langle P(t) \rangle - P_{eq}] / [P(0) - P_{eq}]$  から三つの緩和時間を、 $1/e$  に減衰する時間、回転拡散係数の逆数、1次モーメントで定義することができる、これらの緩和時間は、それぞれ  $T_0$ 、 $T_g$ 、 $T_x$  で発散する。

外場が正弦関数に従う時間依存性をもつ場合、電気分極は外場のべき関数に展開でき、展開係数から感受率が定義される。1 次の感受率  $\chi_1$  の実部の振動数  $\omega=0$  にあるピークは、 $T_0$  から  $T_x$  にかけて大きく変化する。高温から温度を下げた場合、 $T_x$  において曲率に跳びが生じ、さらに  $T_g$  以下の温度でカスプになる。すなわち、感受率のピークの振舞から、これらの温度を決定できる。3 次の感受率  $\chi_3$  も同様の振舞をする事が示される。

今後は、温度変調のある場合の誘電応答とガラス転移との関係を明らかにする。



## 一成分ソフトコア系のガラス状態への複数の経路

巾崎 潤子 A、上田 顕 (東工大総理工 A、京都大学名誉教授)

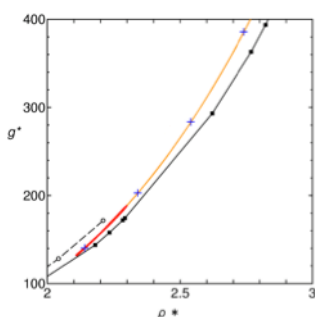


図 1  $\rho^*$  が大きい領域での NVE 非平衡緩和過程の例。トラップ状態が観測されるが、より長時間のシミュレーションでガラス分枝に向かう。(+は式(1),(2)による計算値。)

ソフトコア系は、動的スケールリング則が成立し、非平衡緩和過程が、圧縮因子  $PV/Nk_B T = \tilde{P}(\rho^*)$  を用いて作った相図にマッピングできるという著しい特徴をもつ [1] ので、ガラス転移の研究に有用である。スケール密度  $\rho^*$  が 1.3 より大きい系では、NVE アンサンブルでの MD シミュレーションで系の非平衡緩和が起こる。周期境界条件を課した一成分系でも、2048 粒子の系などでは、多くが準安定とみなせる状態に長時間留まっているのが観測された。NVE 緩和に伴い、著しい拡散係数の減少が認められた。この準安定状態は、二体相関関数  $g(r)$  などの構造の特徴から、長周期の構造は乱れており、ガラスとみなせることが分かった。この状態での  $g(r)$  では互いに逆格子の関係にある bcc、fcc の両方に特徴的なピーク位置にピークが見られ、これらの部分構造が混合している。相図上では結晶 (fcc) 分枝よりも少し手前に、このような状態の集合(これをガラス分枝と呼ぶ)がある。

一方、超急冷により液相線に沿って、系を冷却した場合に、 $g(r)$  の第二ピークの分裂した構造の生成や急激な拡散係数の低下がみられることが知られている。では、この超急冷ガラスと、ガラス分枝とはどういう関係にあるのであろうか? 図 1 には、 $\rho^*$  が大きい領域での NVE 緩和の例を示す。圧縮因子は、時間依存のものを含めて、 $g^*$  で記述している。この例では、液相ブランチの延長線上に近いところで、一旦  $g^*$  が一定になるのが認められたが、長時間の MD でさらに緩和が進み、ガラス分枝に到達することが分かった。この緩和過程は式(1),(2)で表すことができ、超急冷ガラスは、非平衡緩和の途中に、液相分枝に近いところに系がトラップされたものとみなすことができる。

$$g(\rho_0^*) = (n/3)(E/\varepsilon N)(\rho_0^*/\rho)^{n/3} - (n/2 - 1) \quad (1)$$

$$g(\rho_t^*) = [g(\rho_0^*) + (n/2 - 1)](\rho_t^*/\rho_0^*)^{n/3} - (n/2 - 1) \quad (2)$$

[1] 上田顕、日本物理学会誌、62(2007) 769.



# 物性研究所談話会

**標題：**物性研究所客員所員講演会

**日時：**2011年4月21日(木) 午前10時30～午後0時

**場所：**物性研究所本館6階 大講義室(A632)

**要旨：**

平成23年度前期客員所員の講演会を開催しますので、奮ってご参加ください。

新任の客員の先生方におきましては、所内はもちろん所外を含め広くかつ活発な共同研究を展開されることを期待し、自己紹介及び物性研究所での研究目標等をご説明いただきます。

10:30-10:40 所長挨拶 (家 泰弘：物性研所長)

10:40-11:00 大谷 実 (産業技術総合研究所)

「固液界面における電気化学反応ダイナミクスの第一原理シミュレーション」

11:00-11:20 塚本 史郎 (阿南工業高等専門学校)

「STM/BE (MBE 成長その場 STM 観察) による単一量子ドット形成」

11:20-11:40 小嗣 真人 (高輝度光科学研究センター)

「光電子顕微鏡による鉄隕石の磁区構造解析—惑星科学とナノサイエンスの邂逅—」

11:40-12:00 吉村 一良 (京都大学)

「低次元遍歴電子系化合物の合成と NMR」

**標題：**Attempts at magnetism on the kagome lattice

**日時：**2011年5月12日(木) 午後4時～午後5時

**場所：**物性研究所本館6階 大講義室(A632)

**講師：**Collin Broholm

**所属：**Johns Hopkins University

**要旨：**

While no ideal model system has yet been identified, kagome related spin systems consistently show interesting strongly correlated physics associated with frustration, weak connectivity, and quantum fluctuations. Here I compare and contrast several different kagome systems as I review the corresponding neutron scattering experiments.

The spin-3/2 systems SCGO and QS-ferrite, which do have quenched disorder, achieve a curious short range ordered state of frozen antiferromagnetic clusters that support coherent linearly dispersive modes [1]. In  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  buckling of the kagome lattice produces incommensurate long-range order with concomitant ferroelectricity [2]. In  $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{SnF}_{12}$  dimerization yields a singlet ground state with excited state singlets and doublets due to DM interactions [3]. In synthetic Herbert Smithite, which contains spin-1/2 copper on the vertices of an ideal kagome lattice, we find lines of scattering in momentum space [4] consistent with expectations for de-confined spinons [5].



The experiments expose a wide range of unconventional magnetism while protecting the mystique surrounding the ground state of the ideal spin-1/2 kagome antiferromagnet.

- [1] “Antiferromagnetic Fluctuations and Short Range Order in a Kagomé Lattice”, C. Broholm, et al., Phys. Rev. Lett., 65, 3173 (1990).
- [2] “Magnetically Driven Ferroelectric Order in  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ”, G. Lawes et al., Phys. Rev. Lett. 95, 087205 (2005).
- [3] “Pinwheel valence-bond solid and triplet excitations in the two-dimensional deformed kagome lattice”, K. Matan, et al., Nature Physics 6 865-9 (2010).
- [4] Work done in collaboration with Tianheng Han, Joel S. Helton, Jose A. Rodriguez-Rivera, and Young S. Lee (2011).
- [5] “Fermionic Spin Excitations in Two- and Three-Dimensional Antiferromagnets,” Zhihao Hao and Oleg Tchernyshyov, Phys. Rev. Lett. 103, 187203 (2009)

#### 【講師紹介】

Broholm 教授は、中性子散乱などの実験的手法で数多くの磁性体の興味深いふるまいを世界をリードして明らかにしてきました。今回は、注目の集まっているカゴメ格子系の研究の最前線をご紹介します。

**標題：地球と惑星内部を化学の目で見る**

**日時：2011年7月14日(木) 午後4時30分～午後5時30分**

**場所：物性研究所本館6階 大講義室(A632)**

**講師：鍵 裕之**

**所属：東京大学大学院 理学系研究科**

**要旨：**

地球内部がどのような物質で構成され、どのような状態にあるかは、地震波の観測、高温高压実験、地球深部の岩石や隕石などの天然試料の観察などから明らかにされてきた。私たちの研究グループでは、室内での高压実験と天然試料の観察の両面から、地球内部物質の成因や物性を探る研究を進めている。宝石として知られるダイヤモンドは地球深部物質の代表選手であるが、しばしば地球深部を構成する鉱物が包有物として取り込まれている。現在は大気圧条件にあるダイヤモンド試料であるが、ダイヤモンドの内部にある包有物周辺には 1GPa オーダーの圧力が残されている。この残留圧力を顕微分光法で決定すると、ダイヤモンドの深さ起源がわかり、包有物からはその深さに対応する地球内部環境を推測することが可能となる。なぜならば、ダイヤモンドは物理的にも化学的にもきわめて安定なカプセルだからである。

講演では私たちのグループが進めてきた、地球深部起源の天然試料の観察に基づいた地球内部化学の研究、宇宙空間に存在する強誘電体氷の成長過程の研究などを紹介する予定である。我々高压コミュニティが進めている J-PARC パルス中性子源でのビームライン立ち上げと周辺技術の開発についても紹介したい。

#### 【講師紹介】

鍵先生は、化学、鉱物学、地球物理学、環境科学、材料科学等多くの分野が交錯する魅力的な問題である、地球を構成する物質とその変化の過程について化学の立場から研究を進めています。先生の業績は 2009 年日本鉱物科学会賞受賞、Mineralogical Society of America フェロー認定など、国内外で高く評価されています。

# 物性研究所セミナー

**標題：**理論インフォーマルセミナー：バランス制御から集団追跡と逃避：「ゆらぎ」と「遅れ」の織りなす数理と現象

**日時：**2011年3月1日(火) 午後4時～午後5時

**場所：**物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

**講師：**大平 徹

**所属：**ソニーコンピュータサイエンス研究所

**要旨：**

「ノイズ」や「ゆらぎ」と情報伝達や相互作用の「遅れ」を伴うシステムとその影響は、生体の制御から金融市場まで、幅広く見受けられます。ここではこれらの二つの要素があいまって生み出す様々な現象についての紹介を行うとともに、数理的な側面についても議論します。現象としては姿勢制御や倒立棒制御、符号化システム、衝突歩行流などを紹介します。数理的には「遅れ確率微分方程式」と、対応する「遅れランダムウォーク」についての関係を議論し、また確率共鳴の概念も取り上げます。あわせて最近、「追跡と逃避」と人や動物などの「群れ」の二つの研究の流れを融合する視点で提案をした、集団対集団による「おにごっこ」の数理モデルである「集団追跡と逃避」を紹介し、ここでもゆらぎと遅れの影響を議論します。これらを通じて、「ゆらぎ」と「遅れ」の織りなす多様な側面への関心をいただけるようにと願います。

**関連文献**

「ノイズと遅れの数理」(大平徹著、共立出版、2006年1月)。

“Group Chase and Escape”, A. Kamimura and T. Ohira, *New Journal of Physics*, vol. 12, 053013 (2010).

「時間軸上の非局所性とゆらぎ」大平徹、*日本物理学会誌* vol. 60, 260 (2007/4).

“Stochasticity and Non-locality of Time”, T. Ohira, *Physica A*, vol. 379, 483 (2007).

“Resonance with Noise and Delay”, T. Ohira and Y. Sato, *Physical Review Letters*, vol. 82, 2811 (1999).

“Delayed Stochastic Systems”, T. Ohira and T. Yamane, *Physical Review E*, vol. 61, 1247 (2000).

**標題：**理論インフォーマルセミナー：3次元イジングスピングラス相転移の動的相関長スケーリング

**日時：**2011年3月10日(木) 午後4時～午後5時

**場所：**物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

**講師：**中村 統太

**所属：**芝浦工業大学工学部

**要旨：**

スピングラス相転移の研究は長く古い問題で、大体のコンセンサスが得られている、と多くの人が考えている。なかでも、 $\pm J$  イジングスピングラスは2次相転移で転移温度と臨界指数がさまざまな計算で求められており、ほぼ収束したとみられている。しかし、細かく見ると、転移温度は1.2に近いのか1.1に近いのかの違いがあり、それらの違いは単に数値計算の精度の問題なのか、それとも特別な理由があるのか、まだ明らかにはなっていない。

最近、Hukushima&Campbell(arXiv:0903.5026)によって、有限サイズ効果がこれまで考えられているより大きいことが示唆され、従来の有限サイズスケーリングによる計算結果に疑問を投げかけることとなった。また、Campbell et al.(PRL 97, 117202)による $\beta$ スケーリング法では、スケーリング変数の変更によって臨界指数が著しく変化することも報告された。

そこで、我々はこれらの問題を解決するために、有限サイズと有限時間の関係を完全にコントロールして相転移の解析ができる新たなスケーリング法を開発した。それが、「動的相関長スケーリング法」である。(Nakamura, PRB 82,014427)そこでは、系の中に生まれる凍結クラスターのサイズ (SG 相関長) の増大とともに SG 帯磁率がどのように増大していくかを、有限サイズ有限時間でスケーリングし、臨界指数と相転移温度を求める。スケーリングプロットはサイズ無限大の非平衡状態から有限サイズの平衡状態までが繋がるように行うこともできる。

本セミナーでは、この解析による最新の結果を報告する。それによると、3次元イジングスピニングラスは通常の2次転移とは少し異なる性質をもっていることがわかった。転移温度は1.2に近く、それ以下の温度では常に臨界的である。また、この性質は  $L=100$  以上の大きな系になって初めて見え始める。

**標題：理論セミナー：Superconductivity in a ferromagnetic heavy fermion system UCoGe**

**日時：2011年4月15日(金) 午後4時～午後5時**

**場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)**

**講師：多田 靖啓**

**所属：物性研究所**

**要旨：**

Ferromagnetic superconductors, such as UGe<sub>2</sub> and URhGe, have been extensively studied with emphasis on relations between the superconductivity and the ferromagnetism. However, in spite of these efforts, there has been a small number of direct evidence which suggests that these two are strongly related.

In this study, we discuss the pairing mechanism of superconductivity in a recently discovered ferromagnetic heavy fermion system UCoGe.

With the help of NMR experimental data, we theoretically explain the experimentally observed unusual upper critical fields, and find clear-cut evidence for the spin-fluctuation-mediated superconductivity with triplet pairing in UCoGe. Some future studies and remaining problems will also be discussed.

**標題：国際超強磁場科学研究施設セミナー：超伝導体薄膜のテラヘルツ伝導度測定**

**日時：2011年4月25日(月) 午前10時～午前11時30分**

**場所：物性研究所本館6階 第3セミナー室 (A613)**

**講師：中村 大輔**

**所属：東京大学物性研究所**

**要旨：**

テラヘルツ (THz) 波はマイクロ波と可視光の中間に位置する周波数帯の電磁波であり、多くの固体中の素励起に近いエネルギースケールを持つ。そのため、この周波数領域で電気伝導度スペクトロスコピーを行うことで、物質の基底状態の性質を明らかにすることができると考えられる。本セミナーでは、私が超伝導体薄膜を対象として行ったテラヘルツ伝導度測定の研究のうち、2つのトピックスについて紹介する。1つ目は、銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  薄膜の常伝導状態において、どの程度高温から有限の超流体 (超伝導のゆらぎ) が観測されるかを調べた結果を紹介する。2つ目は、最適ドーピング領域および不足ドーピング領域の鉄系超伝導体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  薄膜について、超伝導ギャップエネルギーや反強磁性状態における特異な伝導度スペクトルを調べた結果について紹介したい。

**標題：理論インフォーマルセミナー：ソフトマターシミュレーションにおける3次元可視化手法の高度化検討**

**日時：2011年5月6日(金) 午後2時～午後4時**

**場所：物性研究所本館6階 第3セミナー室 (A613)**

**要旨：**

フェーズフィールド法や粗視化粒子動力学などのメソスケールシミュレーションをその基軸としているソフトマター系のシミュレーションにおいては、数値解析の手段としての3次元可視化手法の高度化が避けて通ることのできない課題となっている。

本セミナーでは萩田克美氏（防衛大）とサイバネット社の技術者を招き、1メガ粒子数程度の大規模分子動力学の高分子や膜系の可視化のデモンストレーション、東大情報基盤センターのAVS/Expressの利用サービスを通じた可視化処理の並列化の実演、CAVEを利用した没入型可視化の概要紹介をする予定である。

本セミナーは東京大学情報基盤センターによる学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点プロジェクト「粗視化分子動力学法による高分子系シミュレーション基盤の計算機科学的高度化検討」の一環として行われる。

**標題：理論セミナー：Bose-Einstein 凝縮理論の基礎を再考する**

**日時：2011年5月6日(金) 午後4時～午後5時**

**場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)**

**講師：北 孝文**

**所属：北海道大学理学部物理学科**

**要旨：**

相互作用するBEC相の微視的理論は、1947年のBogoliubov理論を突破口とし、1960年代中盤までに場の量子論を用いてその基礎が築かれた。摂動展開により得られた一般的結果は以下のようにまとめられる。

① 一粒子グリーン関数の極がBogoliubov励起で、長波長極限で無限の寿命をもち励起エネルギーが0となる(Beliaev, 1958; Hugenholtz and Pines, 1959)。

② 二粒子グリーン関数は一粒子グリーン関数と共通の極を持つ(Gavoret and Nozières, 1964)。

③によりBogoliubov励起は伝搬波であることになり、BEC相の南部-Goldstoneモードであるとみなされている。

④はBogoliubov励起が密度揺らぎ(=音波)であることを意味し、中性子非弾性散乱による超流動4Heのフォノン-ロトン曲線がBogoliubov励起に他ならないことを表している。一方、BEC相の場の量子論には固有の難しさがあり、⑤ Goldstoneの定理と保存則を同時に満たす自己無撞着理論が構成できないことが知られてきた(Hohenberg and Martin, 1965; Griffin, 1996)。

最近、⑤の問題を解決し、二つの要請を満たす自己無撞着摂動展開理論を構成することができた[1]。この理論はLuttingerとWardによる正常状態の自己無撞着理論(1960)をBEC系へ拡張したものとなっており、以前に提出したBEC相の平均場理論[2]を最低次の近似として再現するものである。さらに、この理論的枠組みを用いて、二粒子グリーン関数の一般的性質も調べた[3]。その結果、上記の①および②とは異なる次の結果を得た。

①' Bogoliubov励起は長波長極限でも有限の寿命を持つ。

②' 二粒子グリーン関数の極は一粒子グリーン関数の極とは異なる。

そして、③'と④'の両モードが南部-Goldstoneモードとみなせることも明らかになった。このように、Bose-Einstein凝縮(BEC)理論の基礎に関して、いくつかの発展があり、また通説とは異なる結果も得られたので本講演で報告する。

**標題：中性子セミナー：希土類を基盤とする単分子磁石の最近の話題について**

**日時：2011年5月10日(火) 午後4時～午後5時**

**場所：物性研究所本館6階 第2セミナー室 (A612)**

**講師：梶原 孝志**

**所属：奈良女子大学理学部化学科**

**要旨：**

個々の分子が遅い磁化緩和（ミリ秒程度）を示す化合物を単分子磁石(Single Molecule Magnet, SMM)と呼んでいる。Ising 的な磁気異方性の強い常磁性金属クラスター錯体で遅い磁化緩和が観測され、「単分子磁石」と命名されてからほぼ 20 年が経っている。この間、転移温度の向上や分子デバイスへの応用を目指し、合成化学と物性解明の両面から研究が展開されてきたが、ここ数年間は対象とする金属イオンが希土類金属へとシフトしてきた。希土類金属では金属イオン一個で遷移金属クラスターを超える磁気異方性が発現すること、孤立した電子系として希土類金属イオンの理論的な取り扱いが容易なことがその要因であるが、一方で磁気異方性の記述が複雑であり、遷移金属では無視できたトンネル過程による磁化緩和が支配的であるなど、これまでとは違った取り扱い方法の確立が必要である。今回は講演者の研究成果をもとに、希土類系単分子磁石における最近の話題、問題点を紹介する。

**標題：理論セミナー：鉄系超伝導体の第一原理電子状態計算**

**日時：2011年5月10日(火) 午後4時～午後5時**

**場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)**

**講師：三宅 隆**

**所属：産業技術総合研究所ナノシステム研究部門**

**要旨：**

LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> における超伝導の発見以来、鉄系超伝導の機構解明と転移温度向上に向けて集中的な研究が展開されている。研究の初期の段階より、転移温度と構造に強い相関があり、鉄-陰イオンの結合角( $\alpha$ )が正四面体の値に近づくにつれて転移温度が上昇することが知られている。また構造パラメータは、ブロック層の種類によって変化させることができる。

私たちは制限 RPA 法とワニエ関数を用いて 6 種類の鉄系超伝導体に対する第一原理有効パラメータを求めた。その結果、バンド構造が似ているにもかかわらず、電子相関の強さに大きな物質依存性があり、特に FeSe では相関が強いことがわかった [1]。得られた有効模型に対する LDA+DMFT 計算は、FeSe が軌道選択的な非フェルミ液体であることを示唆する [2]。

あわせてペロフスカイト型ブロック層を含んだ鉄ヒ素系のバンド計算も報告する。2010 年に合成された Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、鉄ヒ素系の中で最も小さな $\alpha$ をもつ。この物質の電子構造は LaFeAsO と大きく異なり、 $\Gamma$  点まわりのフェルミ面が 1 枚少ないことがわかった [3]。ワニエ関数を用いた解析を紹介し、超伝導への影響を議論する。

[1] T. Miyake et al., JPSJ 79, 044705 (2010).

[2] M. Aichhorn et al., PRB 82, 064504 (2010).

[3] T. Miyake et al., JPSJ79, 123713 (2010).

標題：理論セミナー：First principles band calculation + model Hamiltonian analysis on the lattice structure sensitivity of the iron pnictide and cuprate superconductors

日時：2011年5月27日(金) 午後4時～午後5時

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：黒木 和彦

所属：電気通信大学 先進理工学専攻

要旨：

In recent years, accelerating amount of study on correlated electron systems has been performed by taking into account accurately the band structure obtained from first principles calculation.

As for unconventional superconductivity in correlated electron systems, although there remains some ambiguity concerning the pairing mechanism itself, theoretical studies on, e.g, lattice structure and/or element dependence with certain reliability is now becoming possible.

In the present talk, we first show for the iron pnictide superconductors that by adopting a five orbital model that takes into account all the Fe 3d bands, the strong lattice structure sensitivity of the  $T_c$  and the superconducting gap observed experimentally can be understood within the spin fluctuation mediated pairing scenario.

It is also interesting to give a fresh look at the material dependence of  $T_c$  in the cuprates from the viewpoint of constructing a model Hamiltonian from first principles.

In fact, we find that a slight change in the lattice structure leads to an important difference in the band structure, thereby affecting superconductivity.

標題：理論セミナー：URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>における高次多極子秩序の可能性

日時：2011年6月10日(金) 午後4時～午後5時

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：楠瀬 博明

所属：愛媛大学理学部物理

要旨：

代表的な重い電子超伝導体 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> は、 $T_0=17.5\text{K}$  で明白な比熱異常をとまなう 2 次相転移を示し、さらに  $T_0=1.2\text{K}$  で超伝導相にはいる。1985 年の発見以来、膨大な実験的努力と様々な理論提案が行われたものの、この  $T_0$  における相転移の秩序変数について明確な結論は得られておらず、「隠れた秩序」の代表格として現在に至っている。

この物質の明確な実験事実として、(1) 300K 以下で磁化率が非常に異方的、(2) 高圧下で Ising 的反強磁性相へ一次転移、(3) 隠れた秩序相で秩序ベクトル  $\mathbf{Q}=(100)$  に観測される中性子非弾性ピークが高圧反強磁性相で消失、の 3 点が挙げられる[1]。

最近、空間群の考察による秩序変数の絞り込み(xy 型四極子が有力)[2]や遍歴描像に立脚したバンド計算と動的平均場近似による反強 16 極子秩序[3]の理論提案があるが、主な実験事実をどの程度統一的に理解できるか定かでない。

本講演では、局在模型の立場から反強 16 極子秩序が主な実験事実(1)-(3)を自然に説明できること、また、秩序変数の同定に向けた実験提案について、最近の成果をご報告したい。また、この描像から推測される超伝導の機構についても簡単に触れる予定である。

[1] 総合報告: Y. Kuramoto, H. Kusunose, A. Kiss, JPSJ **78** 072001 (2009).

[2] H. Harima, K. Miyake, J. Flouquet, JPSJ **79** 033705 (2010).

[3] K. Haule, G. Kotliar, Nature Phys. **5** 796 (2009); EPL **89** 57006 (2010).

[4] H. Kusunose and H. Harima, arXiv:1104.2374.

標題：超流動ヘリウムの表面と2次元電子

日時：2011年6月28日(火) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：池上 弘樹

所属：理化学研究所 基幹研究所

要旨：

液体ヘリウムは高純度の物質であり、その表面に形成される2次元電子系も不純物の影響を全く受けない。この表面電子は低温でWigner結晶に転移し、ヘリウム表面に「へこみ」を形成することにより表面と強く結合する。この強結合によりWigner結晶の移動度はヘリウム表面の性質を研究する良いプローブになり得る。また強結合に起因する特異な非線形伝導特性も示す。本セミナーでは、Wigner結晶の伝導に関する最近の研究のうち2つのトピックスについて紹介する。

#### 1. 表面電子をプローブとした超流動 $^3\text{He}$ の自由表面の研究

超流動 $^3\text{He}$ はp波超流動状態であり、その表面ではAndreev反射や表面束縛状態に代表される量子現象が起こると考えられている。さらにトポロジカル超流動体との関連から表面束縛状態がマヨラナ粒子的である事が指摘され、ここ数年で大いに注目を集めている。自由表面は滑らかで不純物の無い表面であり、これらの量子現象を研究する最高の舞台である。本セミナーでは、自由表面で起こる現象を研究することを目的として行った超流動 $^3\text{He}$ 表面上のWigner結晶の移動度の研究について紹介する。特に、表面付近で実現される秩序変数の空間変化(テクスチャー)を明確に捉えた研究を中心に説明する[1]。また、未だ観測されていない表面束縛状態の観測に向けた新たな試みについても紹介したい。

#### 2. 準1次元チャンネルでの表面電子の非線形伝導とWigner結晶の融解

表面電子はWigner結晶化に伴うヘリウム表面の「へこみ」の形成により表面と強く結合するため、特異な非線形伝導特性を示す。特に低周波数では、表面波との共鳴現象に起因するBragg-Cherenkov散乱や、へこみから電子が飛び出すdecoupling転移が起こる。これらの非線形現象は、準1次元チャンネルを用いることで明確に観測できるようになり、詳しいメカニズムが明らかとなった[2]。また、電子が数個しか入らないような $1\mu\text{m}$ 程度の幅のチャンネルでは、電子列が1列増えるごとにWigner結晶の融解温度が振動することが、非線形伝導特性を通して明らかとなった。この様な微小領域に電子を閉じ込める技術はヘリウム表面電子を利用した量子計算機実現のための基礎技術としても重要であり、この事も含めて紹介したい。

[1] H. Ikegami and K. Kono, Phys. Rev. Lett. 97, 165303 (2006).

[2] H. Ikegami et al., Phys. Rev. Lett. 102, 046807 (2009).

標題：ナノスケール・ヘリウムの量子相転移

日時：2011年6月29日(水) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：白濱 圭也

所属：慶應義塾大学理工学部

要旨：

液体・固体ヘリウム( $^4\text{He}$ )は強い原子相関を持つボース粒子系であり、物性物理学における最も基本的な物質のひとつである。我々は $^4\text{He}$ をナノメートルサイズの空間に閉じこめることで、通常のヘリウムには見られない新しい量子現象が現れることを見出してきた。この講演では、「ナノスケール・ヘリウム」が示す物性を「量子相転移」という側面から追求することで、凝縮系物理学の発展に寄与できる可能性を論じたい。具体的には、(1)ナノ空間中ヘリウムの超流動相が、密度(圧力)が大きく異なる2つの量子臨界点で閉じられること、(2)高密度側の量子相転移は、ボース凝縮しているが超流動を示さない「局在BEC状態」の発現と密接に関連していること、さらに(3)粒子密度-温度相図が多くの特異な強相関超伝導物質の相図と著しい類似性を持つことを述べ、今後の展望を議論する。



標題：理論セミナー：強磁性体のマグノンの波束ダイナミクスと熱ホール効果

日時：2011年6月29日(水) 午後2時～午後3時

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：村上 修一

所属：東京工業大学

要旨：

In ferromagnetic insulators, magnons are low-energy excitations, and form band structure. In an analogy with electronic systems, band structure of magnons is accompanied with Berry curvature, and correspondingly we expect Hall effect. We calculate transport properties of magnons such as thermal Hall conductivity by two methods, the linear response theory and the semiclassical theory, and obtain identical results from the two methods.

The thermal Hall conductivity has correction terms compared with previous works. As a byproduct, we also predict that the magnon wavepacket should undergo a self-rotational (cyclotron-like) motion, and should also have an anomalous velocity along the edge of the system. These theoretical results apply not only to quantum-mechanical exchange magnons but also to magnetostatic spin waves, e.g. in YIG. We show our numerical results on these examples.

Reference

R. Matsumoto, S. Murakami, Phys. Rev. Lett. 106, 197202 (2011)

標題：New Materials Lectures Neutron Scattering and Solid State Physics

日時：2011年6月30日(木)～2011年7月22日(金)

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：コリン プロホルム教授

所属：ジョンズ・ホプキンス大学

要旨：

Mini Course on Neutron Scattering and Solid State Physics

Dates and location: ISSP A615

June 30(Thurs) 14 : 45～16 : 15, 16 : 30～18 : 00

July 8(Fri) 8 : 30～10 : 00, 10 : 15～11 : 45

July 15(Fri) 8 : 30～10 : 00, 10 : 15～11 : 45

July 22(Fri) 8 : 30～10 : 00, 10 : 15～11 : 45, 13 : 00～14 : 30

Purpose: Provide a solid foundation for understanding the results of neutron scattering experiments and planning for the use of neutrons as one of a broad set of tools in solid-state physics.

Professor: Collin Broholm, Institute for Quantum Matter and Department of Physics and Astronomy, the Johns Hopkins University. Also at the NIST Center for Neutron Research and a visiting fellow at the Institute for Solid State Physics. (email: broholm@jhu.edu, phone: 4-7136-3357)

Syllabus: The course will consist of ten fifty-minute lectures with accompanying homework assignments.

1. Overview of Neutron Scattering in Solid State Physics
2. Basic definitions and formalism of scattering theory
3. Elastic neutron scattering
4. Inelastic neutron scattering

- 5.Modern neutron sources and instrumentation
- 6.Polarized neutrons and spin echo techniques
- 7.Neutron reflectometry and small angle scattering
- 8.Magnetic structure determination
- 9.Understanding spin dynamics through inelastic neutron scattering
- 10.Past and recent influential neutron scattering experiments explained

**標題：**The seminar by Theory Div.: From entanglement entropy to entanglement spectrum:1+1D  
CFT embedded in 2D valence bond solid

**日時：**2011年7月1日(金) 午後4時~午後5時

**場所：**物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

**講師：**Dr. Jie Lou

**所属：**ISSP, university of Tokyo

**要旨：**

We study the Affleck-Kennedy-Lieb-Tasaki (AKLT) model defined on two-dimensional symmetric graphs, whose ground state is known to be in valence bond solid (VBS) order. The entanglement entropy of 2D VBS states can be calculated from the reduced density matrix of the subsystem, defined on the boundary which separates two symmetric parts of the lattice. We investigate both square lattice and hexagonal lattice with various sizes and aspect-ratios. We show that the von Neumann entropies in our systems deviate (is less than)  $\ln 2$  [1]- known result for 1D AKLT model.

We further study the entanglement spectrum of VBS states. We show that the reduced density matrix of the subsystem can be mapped into “entanglement Hamiltonian”, the spectrum of which resembles that of Heisenberg quantum spin chain. We observe that the low-energy entanglement spectrum of our 2D AKLT model reflects the underlying

1+1D conformal field theory with the central charge  $c = 1$ . We further investigate nested entanglement entropy (NEE) of the system to confirm our conjecture. Finite size scaling results of NEE can be well fit by CFT prediction.

References

- [1] H. Katsura, Naoki Kawashima, Anatol N. Kirillov, Vladimir E. Korepin, Shu Tanaka, J. Phys. A: Math. Theor. 43, 255303 (2010)

**標題：**超音波で探る量子界面：超流動<sup>3</sup>Heの表面束縛状態と固体<sup>4</sup>He

**日時：**2011年7月6日(水) 午後4時~

**場所：**物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

**講師：**野村 竜司

**所属：**東京工業大学 大学院理工学研究科 物性物理学専攻

**要旨：**

我々が超音波を用いて研究している、超流動<sup>3</sup>Heの表面アンドレーエフ束縛状態と固体<sup>4</sup>Heの結晶成長についての、二つの話題を発表する。

異方的超伝導体・超流動体では、表面が大きな対破壊効果を持ち、表面近傍に低エネルギー準粒子状態が生じる。これが表面アンドレーエフ束縛状態であり、異方的超伝導体・超流動体に固有な表面準粒子状態である。超伝導体においてはトンネル分光が可能であり、ゼロバイアス・コンダクタンスピークとして観測されていた。電荷を持たない超流動<sup>3</sup>Heの表面状態は、適当な表面プローブが無いためほとんど実験的研究が進んでいなかったが、我々の行った横波音響インピ

ーダンス分光により表面束縛状態の詳細が明らかになってきた。近年 P 波超流動体の表面状態では、粒子と反粒子が等価なマヨラナ粒子と見なすことが出来ると指摘され、その線形分散関係はマヨラナコーンと呼ばれている。音響インピーダンス測定により見出した、表面マヨラナ粒子の特徴の一つである線形分散関係について報告する。

超流動液体から成長する固体  $^4\text{He}$  は非常に速く成長し、高温の古典物質では粘性によって隠されていた新現象が低温極限の量子固体の成長に現れる。我々は音響放射圧を用い  $^4\text{He}$  結晶を自由に成長・融解・核生成させること成功したので紹介する。また乱れた媒質中での結晶成長における動的転移、巨視的量子トンネリング、自己組織化臨界性などについても報告したい。

**標題：**Virasoro 代数の  $q$  差分化、Macdonald 多項式、と quantum group

**日時：**2011 年 7 月 8 日(金) 午後 4 時~午後 5 時

**場所：**物性研究所本館 6 階 第 5 セミナー室 (A615)

**講師：**白石 潤一

**所属：**東京大学 大学院数理科学研究科

**要旨：**

Macdonald 多項式全体の成すベクトル空間の上には、無限個の互いに可換なハミルトニアンが作用している。(例えば、Macdonald 多項式や Jack 多項式は量子ホール効果の理解のためにも用いられる。)その可換なハミルトニアンの背後には、ある quantum group の構造が存在することを示す。

Macdonald 多項式の理論と、この quantum group の構造を用いると、ある種 coherent 状態を定めることが出来る。この coherent 状態の構造は、Alday-Gaiotto-Tachikawa(AGT) によって発見されたものの類似と見なすことができる。時間が許せば、Virasoro 代数の primary 場の  $q$  差分化についても言及するつもりである。

**標題：**理論インフォーマルセミナー：非クラマース 2 重項基底状態を持つ f 電子系の新しい秩序状態と近藤効果

**日時：**2011 年 7 月 14 日(木) 午後 3 時~午後 4 時

**場所：**物性研究所本館 6 階 第 5 セミナー室 (A615)

**講師：**星野 晋太郎

**所属：**東北大学理学研究科

**要旨：**

偶数 f 電子配置を持つ系ではクラマース縮退のない結晶場基底状態が実現する。この系が伝導電子と強く相互作用すると、 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  や  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  のように非自明な秩序を形成することで注目を集めている。我々はこれまでの研究で、結晶場一重項系に拡張された近藤格子モデルを用いて結晶場 1 重項と近藤 1 重項が交互に並ぶ秩序を発見し、これによって  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  の秩序相の特徴的物性を説明できることを示した。本セミナーではこれとは異なる、非クラマース 2 重項系における非自明な秩序に関する最近の研究成果を報告する。

伝導電子と相互作用する不純物非クラマース 2 重項系では、伝導電子が縮退したチャンネル自由度を持っているために基底状態で  $0.5\ln 2$  のエントロピーが残ることが知られている(D. L. Cox and A. Zawadowski: Adv. Phys. 47,599)。本研究ではこの残留エントロピーが格子系でどのように解かれるかを明らかにするため、非クラマース 2 重項と伝導電子が相互作用する最もシンプルな格子系モデルである 2 チャンネル近藤格子(M. Jarrell et al.: PRB 78, 1996)を調べる。このモデルに対して動的平均場理論+連続時間量子モンテカルロ法を適用し、高精度の数値解析を行った。

2 チャンネル近藤格子では広いパラメータ領域で秩序が形成される。その中で通常の近藤格子と定性的に異なる振る舞いとして、伝導電子のチャンネル自由度の秩序化がある。この秩序は RKKY 相互作用では理解することができず、近藤効果が秩序化に対して重要な役割を果たしている。このことは局所相関関数の温度変化や 1 粒子スペクトルの振る舞いから理解できる。

**標題：理論セミナー：変形下のガラス状物質の不安定化現象**

**日時：2011年7月15日(金) 午後4時～午後5時**

**場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)**

**講師：古川 亮**

**所属：東京大学 生産技術研究所**

**要旨：**

過冷却状態あるいはアモルファス状態のような極めて高粘性な流体の変形下での挙動を理解することは、材料科学の諸分野における膨大な実験研究の蓄積にも関わらず、非常に困難である。特に、シアバンド形成、疲労、破壊など、本質的に密度(=縦モード)の空間的な不均一化を伴う変形機構を理解することは、基礎研究のみならず、工学や地球物理などの応用的見地からも重要である。

講演者は、粘性の圧力微分の逆数を超える剪断率を与えたとき、正の圧縮率で特徴づけられる熱力学的に安定な液体の一樣状態であっても、力学的に不安定化し、遂にはキャビテーションやシアバンドといった非線形現象に至るという新たな機構を予測した。この機構は粘性(緩和時間)の密度依存性が顕著なガラス形成物質において、広く成立しうるものと考えている。このような物質系では、この不安定化を規定する時間スケール(=粘性の圧力微分)は系の緩和時間よりも遥かに遅いものとなりうる。そのため、我々が予測する不安定化現象は、通常の粘弾性不安定化とは質的に異なるものである。

さらに、最も一般的な粘弾性体モデルを用いることで、上記の不安定化機構を固体領域にまで一般化する試みも紹介したい。系の緩和時間と変形の時間スケールの競合を考慮することで、より広い範囲での不安定化現象の予測が可能になると期待している。

講演では、本メカニズムの連続体レベルから分子論レベルでの理解やソフトマター物理との関連まで、数値シミュレーションの結果も交えて紹介したい。

#### References

- A. Furukawa and H. Tanaka, "Violation of the incompressibility of liquid by simple shear flow" *Nature*, Vol.443, No.7110, p.434 (2006)
- A. Furukawa and H. Tanaka, "Inhomogeneous flow and fracture of glassy materials" *Nature Materials*, Vol.8, No.7, pp.601 (2009)
- 古川亮 田中肇、「剪断流が誘起する液体の不安定化現象」日本物理学会誌(平成22年6月号)

標題：新物質セミナー：極低温における量子液体

日時：2011年7月20日(水) 午後4時～

場所：物性研究所本館6階 第5セミナー室 (A615)

講師：山下 穰

所属：京都大学大学院 理学研究科

要旨：

極低温において現れる量子液体相は、ヘリウム 3, 4 における超流動相など、量子統計性の違いなどの量子力学的効果を顕著にみることで見られる相である。量子液体相は熱揺らぎとの競合によって表れた長距離秩序を量子揺らぎによって融解させた相と見ることができ、2次元スピン系においても幾何学的フラストレーションと量子揺らぎの効果によってスピンの長距離秩序を融解させることで「量子スピン液体」とよばれる新奇な状態が現れる可能性があり、現在までに様々な種類の量子スピン液体が理論的に提案されている。特に近年、理想的な二次元三角格子やカゴメ格子を持つ物質群が発見されており、この問題への実験的取り組みに注目が集まっている。

本講演では量子スピン液体の候補物質である有機物  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  と  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  における我々の研究について紹介したい。二次元三角格子を持つこれらの有機物は圧力によって容易に金属化することからモット転移近傍の絶縁相にあると考えられており、その結果量子スピン液体状態が現れている可能性が指摘されている。量子スピン液体の素励起としてフェルミ面を持つスピノン励起やパイゾン励起などの新奇な励起の存在が指摘されており、その詳細の解明に注目が集まっている。我々はその素励起を明らかにするため、熱伝導率測定、熱ホール測定を行い、二つの有機物が異なる素励起を持つ様子を明らかにした。[1,2] また、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  におけるスピン励起の詳細を探るために 50 mK、32 T までの極低温、強磁場磁気トルク測定も行ったのでその結果も合わせて紹介したい。

また、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  においては三角格子の異方性を正方格子から一次元へと変化させたときの反強磁性秩序と電荷秩序の間の量子臨界点近傍に存在しており、両隣との物質との混晶から量子臨界点近傍の詳細を調べられる可能性がある。量子臨界点における物性の異常は、強相関電子系における非フェルミ液体的振る舞いや異方的超伝導、一次元イジングスピン系における新奇なスピン励起など様々な研究がおこなわれており、これら量子臨界性の研究への展開などの可能性についても議論したい。

[1] M. Yamashita et al., Nature Physics 5, 44-47 (2009).

[2] M. Yamashita et al., Science 328, 1246 (2010).

# 人事異動

## 【研究部門等】

○ 平成23年5月1日付け

(採用)

氏名	所属	職名	備考
藤井 健太	附属中性子科学研究施設	助教	附属中性子科学研究施設特任研究員から

## 【事務部】

○ 平成23年7月1日付け

(転出)

氏名	所属	職名	備考
青木 敦弘	物性研究所	主査	医学部附属病院総務課人事労務チーム専門員へ
高橋 直久	物性研究所	専門職員	工学系・情報理工学系等財務課外部資金チーム係長へ

(転入)

氏名	新所属	職名	旧所属名
佐藤 弘樹	物性研究所	主査	柏地区共通事務センター安全衛生係長から
幸路 秀吉	物性研究所	専門職員	情報・システム研究機構総務部会計課調達チーム係長から

## 編集後記

今回の「物性研だより」には、新しく着任された 4 名の助教の方々と離任された前事務長、客員所員の先生方からご寄稿頂きました。また、8 年目を迎えられた大谷研究室の研究室だよりの他、今年 7 月にかけて開催された物性研究所談話会・セミナー・短期研究会の情報に加え、ISSP 学術奨励賞所感が掲載されております。是非ご一読下さい。本誌中多くの先生方が 3.11 に起きた東日本大震災について触れていらっしゃいます。私自身は早くも助教 5 年目を迎え、一研究者としてどのように貢献していけるのか、(山内先生のお言葉をお借りして)「間口の広い研究」を目指して行きたいと考えています。

鴻池貴子