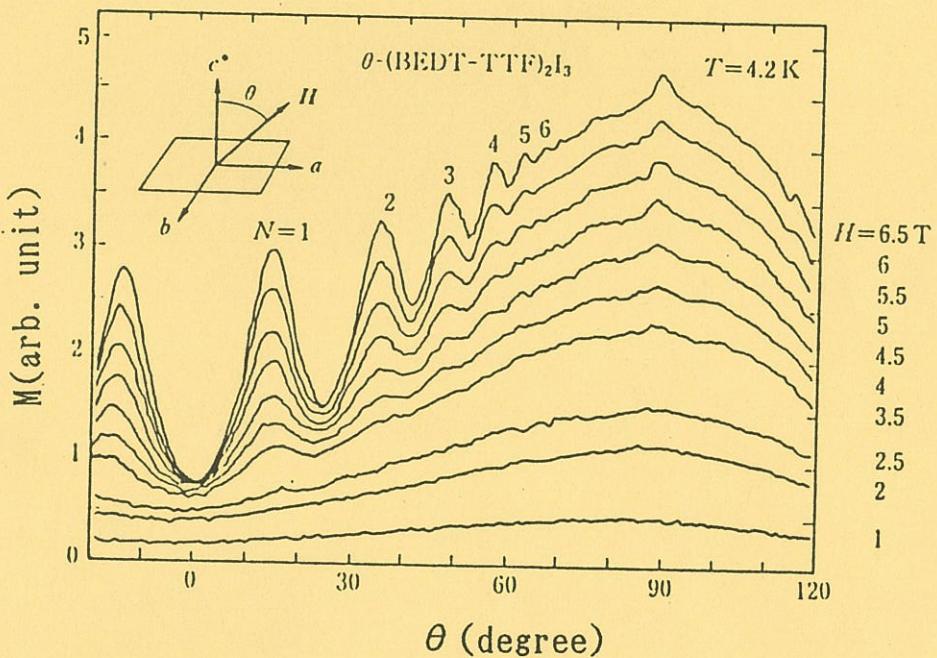


# 低温センターだより

第 12 号

1990 年 12 月



東京大学

低温センター

# 目 次

大阪大学低温センター	
低温センター紹介：大阪大学の巻 ..... 吉田 立	1
綿森道夫	
東邦大学理学部	
有機伝導体の磁気抵抗 ..... 梶田晃示	8
液体ヘリウムを用いた学部学生実験	
理学部物理学科	
理学部物理学科「低温Ⅰ・Ⅱ」 ..... 小森文夫	21
工学部物理工学科	
工学部物理工学科 ..... 内田慎一	25
「酸化物超伝導体の合成と評価」 ..... 高木英典	
実験ノート：圧力と温度、磁場との組み合わせ	
電子技術総合研究所	
実験ノート：圧力と温度、磁場との組み合わせ ..... 村田恵三	28
液体ヘリウムを用いた研究成果リスト（1989年度分）	36

## 低温センター紹介： 大阪大学の巻

豊中分室 吉田 立  
吹田分室 緋森 道夫

全国各大学の低温センターめぐりの第2回は、ここ大阪大学です。「東の筑波」に続いて「西の大阪」というのは、編集長の深い配慮によるのか、ただ花の万博があったからといった單なる気まぐれなのは知りませんが、しばらくお付き合い下さい。

ご存じのように、大阪大学は、教養部と文化系学部及び理学部、基礎工学部のある豊中キャンパスと、本部、工学部及び産業科学研究所はじめ各種研究所の集まった吹田キャンパス、医学部・病院のある中之島キャンパスに分かれています。もっとも現在、医学部・病院は吹田キャンパスへの移転作業中で十数階建ての建物が建築されています。さて、豊中と吹田とは、工事中のモノレールができるともう少しは便利が良くなるのかも知れませんが、なにぶん中国自動車道のインターチェンジ1つ分離れているため、ユーザーの便宜をはかって低温センターもそれぞののキャンパスに置かれていて、豊中分室、吹田分室となっています。それぞれが対等に、という意味があるのか「本室」はありませんし、センター長も2年ごとで両地区交代で選出されています。分室同士も、ある時は緊密に連絡を取りながら、またある時は独自に、厳しいライバル意識を持ちながら運営されてきました。その趣旨を尊重して、この紹介もオムニバス風に分けて担当することとします。

まず、歴史的なことから共通部分のイントロを始めます。「大阪大学では昭和34(1959)年に日本では2台目のヘリウム液化機、及びこれに関連して極低温実験室が理学部に設置されて以来、極低温における様々な研究と共に、液体ヘリウム・水素・窒素の供給が行なわれてきた。その後、吹田地区における需要が急速に増大したために、新たな液化設備が吹田地区に設置された。さらに学内の極低温における研究を円滑に行なうため、全学を一元化した学内共同利用の施設として『低温センター』が昭和46(1971)年度より発足した。」というのが、神代の話です。その後の事は、追い追いと話すこととしましょう。

センターの機構は、上にセンター長伊達宗行(理学部)、副センター長浜口智尋(工学部)と、両地区の16名の委員からなる運営委員会がありますが、実務は豊中分室：助手1名、技術官2名、吹田分室：助手1名、技術官2名、事務補佐員1名の少人数でこなしています。注意していただきたいのは、固有定員は助手2名のみで、技術官(技官)は、それぞれ学部からの兼任だということです。さらに定員削減のあおりで、辞職した技官の後の補充は行なわれていません。従って、一人が休めば液化業務は残り一人でこなさねばならず、「親が死んだのに

ゆっくりと葬式も出でておれない」という悲惨な状況になっています。これが、2キャンパスに分かれている最大の弊害でもあります。

さて、本業の寒剤供給については、昨年度の供給量（表. 1）とヘリウムについてのこれまでの変遷（図. 1）を見ていただくことで、まずは理解していただきましょう。

## 豊中分室

昭和37（1962）年に上陸した第2室戸台風のため、中之島にあった理学部は高潮で大きな被害を受け、このため翌年から現在の待兼山への移転が始まりました。極低温実験室も、理学部に隣接して別棟の2階建ての実験棟（延480 m<sup>2</sup>）と平屋の液化室（224 m<sup>2</sup>）が建てられました。その後（昭和50年）、液体水素用液化室が増設されて、今日に到っています。

実験棟の屋根は、水素の使用を考慮して、普通の屋根と逆で廊下のある中央部分が低くて窓のある外側が反り上がっているという、斬新な（？）構造をしています。おかげで、築後二十数年を経て、雨がどこから漏れ込むのか判らないとか、天井が無いためクーラーが全く効かないとか苦情も多く、維持管理は大変です。その割に実験室の部屋割りは20年近く変わっておらず、構成は、磁性1研究室、半導体2研究室、熱測定2研究室、構造解析1研究室、電気1研究室となっています。超伝導マグネットの横で、中之島から持ってきたという古い電磁石がまだ現役でデータを出しているたりしています。

豊中地区の寒剤利用で最も特徴的なことは、液体水素の製造を行なっていることではないでしょうか。以前よりは供給量は減ってきてはいますが、比熱の精密測定を行なっている根強い利用者があって、蒸発潜熱の大きな水素は20K以上の温度変化の測定には非常に使い勝手がよいとのことです。このための専用液化機（フィリップス PLH-104、液化能力5 l／時）及び液化装置室（88 m<sup>2</sup>）が設けられているために、おいそれと液化業務をやめるわけにもいかず、

表. 1 低温寒剤の供給量（平成 元年度）

	豊中地区	吹田地区	合 計
液体ヘリウム	21507 l	10821 l	32328 l
液 体 水 素	180	0	180
液 体 窒 素	278600	185800	464400

## 液体ヘリウム年度別供給量

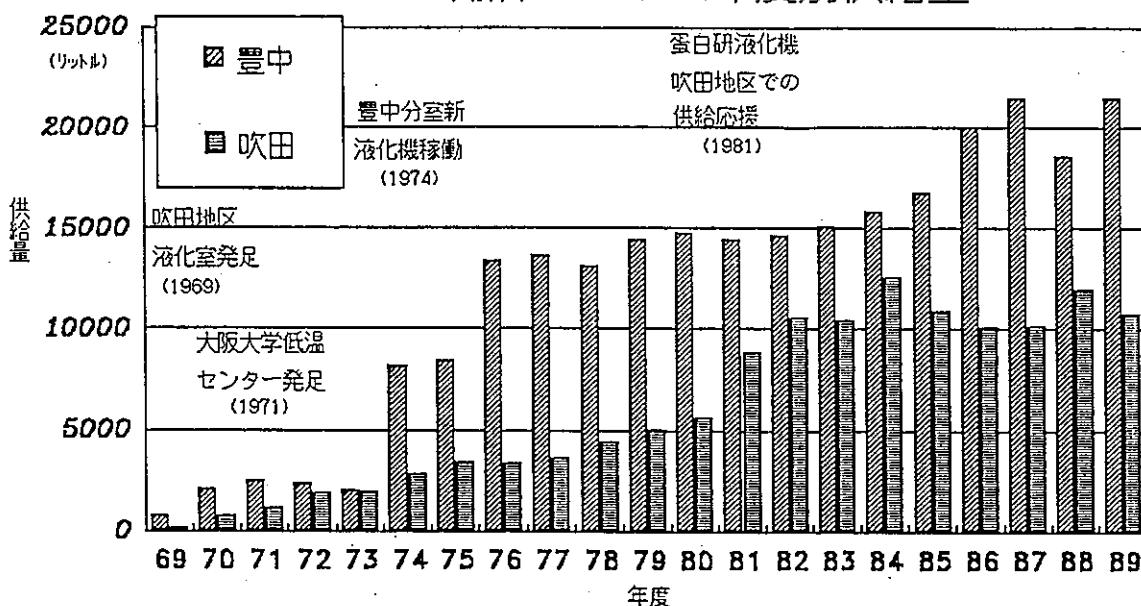


図. 1 年度毎の液体ヘリウム供給量

(大阪大学低温センターだより No. 70 より転載)

月に1回程度のペースで液体を出しています。…と、書けば簡単だが、実際には、真空引きだと予冷だとで4、5日前からいろいろの準備が必要で案外と厄介です。業者から液体を買おうと思っても、ロケット燃料用に何万l単位でしか分けられませんと言われると、これも科学の発展のためかと思って、寒風の吹き抜ける液化室でストーブも付けずに（火気厳禁です！）また今年の冬も孤軍奮闘せざるを得ません。

ヘリウムは、CTI 1400型液化機（液化用圧縮機3台、能力は内部精製運転時で約18l／時）を月～金曜の朝から晩まで動かして液化しています。今の液化機は設置後16年経ち、運転時間も22,000時間を越えていて、あちこちガタが来て能力低下してきています。大型機への設備更新要求が全く望み薄のため、仕方なく、こんな古い機械を調整しては、騙し騙しに文字通り「朝（9時）から晩（7時過ぎ）まで」動かして増え続ける学内需要に対応しています。「故障してから直していくは毎日は出せない。」と、細心の注意を払って作業してくれる浅井攻・株 喜代次両技官に唯々脱帽、感謝です。しかし、現機種では1日110l平均の供給がやっとで、40近い利用研究室の希望に半分も答えておらず、「欲しい時に欲しいだけ」液化供給ができる大型液化機が実現する日が1日でも早いことを祈って、「商い（空き無い、飽きない？）」に励んでいます。

今年も夏休み期間中には3週間ほど液体ヘリウムの供給を休んで、この間に高圧ガス取締り法に定める自主検査や開放検査を行いました。ほとんどの検査は目前でやっています。しかし他間に洩れず、大阪府も検査項目や内容の指導が細かくなっています。圧縮機などは、クラシックシャフトの摩耗度まで見なさいと言われると、次第に我々だけの手に負えなくなつてきました。「安全」に金がどんどんかかる時代になつてきました。

ヘリウムガスの回収は、ユーザーのある所へどこまでも延びた回収配管によつています。理学部とラジオアイソトープ研究センター（350m離れてます）からは自然圧により直接に、基礎工学部、教養部、極限物質研究センターからは圧送されてきます。試しに勘定したら、自然回収の主管用の2インチ管が1700m、圧送用配管が1200mにもなつてました。今年もユーザーが増えるのに伴い、配管があちこちで延長されています。今に、配管でネットワークでも組んでやろうかしらん。さて、圧送用圧縮機のお勧め品はベビコンです。これが一番安いし、使い込んでも能力低下が少ない！

もう一つのお勧めは、分離膜によるヘリウムガス精製装置です。これは、薄い高分子膜（一般には中空糸膜と呼ばれる数十 $\mu$ mのパイプ状の形に加工されている）のガスごとの透過性の差を利用してガスを精製するもので、例えば東洋紡（株）の三酢酸セルロース膜の透過量は窒素を1とした場合、酸素は5、水素は6.6、ヘリウムは7.7となっているそうです。人工腎臓や浄水器など液体の精製には馴染みがあるものです。透過量の違いを利用すれば、ヘリウムガス中の空気分がかなり除去でき、しかも従来の低温吸着方式のように液体窒素を必要としない精製器ができる訳です。さらに圧力スイング吸着(PSA)法に見られるような可動部品は無く済むために信頼性が高い。実用には、膜モジュールを多段に設置して精製度を増す方法が取られ、また排出ガス量を減らすために非透過ガスの一部は原料ガス側へ返す措置が必要です。…こんな話を川崎重工業の開発者から聞かされて、最初は半信半疑だったが、簡単なプラントを持ってきますからテストしてみて下さいということになり、1年間テストしてみるとかなり行けた。これで確信が得られたので昨年度にモジュール5個からなる精製装置を購入しました。半年間の運用ではあるが、仕様以上の性能が得られていて、平均99%前後の純度の回収ガスが精製後には酸素濃度で見て200ppm以下になっている。このために内部精製器に入る直前に設けた活性炭トラップ（深冷分離法による）の再生時間が1週間以上に延び（以前はひどい時には1日で飽和てしまっていた）、また内部精製器への熱負担が減ったために液化能力が2割近く向上しているようで、うまいこと液化機老朽による能力低下分を相殺してくれており、なんとか首をつないでいます。

今年のハイテク商品の導入テストは、ヘリウムや水の透過が極めて少ないフィルムで回収用のガスバッグを作ることを準備しています。これだとバッグが軽くできるため、釣合の重りが引っかかるといったトラブルが無くなるし、天井裏へもバッグが置けるので何かと都合がよい。まずはテスト用のバッグが出来てきてからのお楽しみである。上手く行つたら、また報告しましょうということで前編は終りです。

## 吹田分室

大阪大学低温センター吹田分室は、大阪大学の工学部（含む 本部、歯学部、薬学部、人間科学部、産業科学研究所、微生物研究所、蛋白研究所、その他）が理学部や教養部、基礎工学部等とは別のキャンパスに存在することから、主として吹田キャンパスに存在する工学部等の寒剤利用に応えるために設立されたもので、その設立は古く、昭和44年に始まります。当時は2900ℓの液体窒素コールド・エバボレーター（CE容器）で液体窒素の汲み出しを、三菱電機製UL-80H水素液化機で水素の液化及び供給を、三菱電機製UL-150Eヘリウム液化機でヘリウムの液化及び供給を行っていたといいますが、何分私自身が昭和37年生まれなもので、昭和44年と云えば満7才、小学校の2年生という若さ、とてもその頃の状況を知るすべもありません。20年間の年月の中で人も装置も様変わりし、現在に至っては液体水素の供給はもはやなく、設立当時からの原型をとどめているものは2900ℓの液体窒素CE容器（これは現在においても現役で、快調にとばしております。）とUL-150Eヘリウム液化機位（最も、今では圧縮機しか使っておりませんが...）となりました。今使用中のヘリウムの液化機としては、昭和55年に大阪大学の蛋白質研究所で購入したNMR装置に付随して、CTi-Cryogenics社のモデル1410型液化機が導入され、当センターに保守・運用が委されることになりました。モデル1410型液化機は非常にコンパクトな装置で、この装置（CTi-1410）用の圧縮機を用いてヘリウムの液化を行うと、純ガス運転で12ℓ/h程度の液化率しか得られず、従来の三菱電機製液化機UL-150Eの20ℓ/h程度の液化率よりも悪くなり、保守・運用の容易さ以外の利点は得られません。そこで現在ではUL-150E用のMA-42, MB-42圧縮機（こちらの圧縮機のほうが処理量が多い。すなわち、CTi-1410用圧縮機の約3倍の処理量を持つ）及びヘリウムガス純化槽を利用して純ガス運転で30ℓ/h, 不純ガス運転で24ℓ/h程度の液化率を得ています。これらの装置を使って、低温センター吹田分室では昨年1989年度は液体ヘリウムを約11000ℓ供給いたしました。この供給量は工学部全体の需要としては多少不足気味というところですが、やはり理学部という大口の需要者を抱えた大阪大学低温センター豊中分室に比べると、逼迫の度合いは少ないといえるでしょう。しかしながら、吹田分室には豊中分室にはない業務も存在し（これを後で述べますが、この業務があるために吹田分室の個性が生かされて、それはそれで面白いと言えるでしょう）、その上工学部においてもこれから液体ヘリウムの需要が増加するであろうことを考えると、現在の液化機及び、この装置を技官2人（脇坂義美、牧山博美）で担当していることに対して、豊中分室同様、危機感を持たずにはおれません。

しかしそこはそれ、ないものねだりをしても仕方ありませんので、当センターとしてはできるだけユーザーの希望に沿って考え、より一層サービスの質及び量を向上していくように心がけております。

次に低温センター吹田分室の寒剤供給以外の業務についてお話ししましょう。

皆様は低温の実験を行っているとき、低温センターはどうあって欲しいと期待しますか？一番大きい期待は低コストで安定した寒剤供給（実はこれが一番難しかったりする）でしょうが、実際に寒剤供給が行われるとそれ以上は何も期待しないものなのでしょうか？低温センターに有する低温に対する技術力と知識を生かして、それぞれの研究に対して助言なりサポートなりを行ってもらいたいとは思いませんか？多少前置きが長くなりましたが、当低温センター吹田分室におきましては、低温センター内の部屋を2部屋、共同実験用のスペースとして貸し出し（もちろん部屋代はいただきません。それどころかこの共同実験室内で使う電気・ガス・水道の代金は全て低温センター持ちです）、広く学内の低温実験を行う研究室に開放しております。低温実験を行いたい研究室は年1回の運営委員会で申し込みを済ませれば、あとは装置を低温センターに運んでくるだけ、何の心配もいりません。自分の研究室に回収用の配管がついているかどうかを気にする必要もなく（吹田キャンパスでは、全ての研究室には回収配管は通っていません。比較的新しく低温実験を始めた研究室はガスバックで回収してもらっています。）、雨の日にコンテナを運ぶ必要もありません。そしてこうすることによる最も大きな利点は、センターの職員がすぐ近くにいて、いつでも相談に乗り、その技術力をほとんど無限に使用できることでしょう。実際、新しく実験に参加される4年生の方には多少ヘリウム移送の技術がおぼつかない方も見られますが、センターの職員がつきっきりで指導してくれます。その結果、短期間にそして正確に手順を覚えることができます。更に、当低温センターには低温実験で必要とされるであろう部品類を常時多数揃えております。低温実験中に部品が破損したら大騒ぎして走り回ることはありません。その場で実費程度でおわけしています。中には単品で買うとコストが高くつくものもあり、最初から低温センターを通して部品を購入する研究室も見られます。この様にセンターの建物内に共同の実験場所を持つことは非常に大きなメリットを持ち、センターとしても業務は多少増えますが、ここを利用して巣立っていく学生の成長を見守ることは大きな喜びでもあります。現在、共同実験場所を利用して研究を行っている研究室としては、超伝導コイルを用いて強磁場下での物性（マグネット・フォノンの振る舞いなど）を測るところが多いようですが、特筆すべきこととしては、最近いくつかの研究室が共同で購入したS Q U I D 装置（超伝導量子干渉計）があります。高温超伝導物質のブームの中で、比較的手軽にしかも高感度にマイスター効果を測定できる装置として、まさに時代のもうしご、ひっぱりだこの様相を示しています。この様な装置に低温センターが全面的に協力して（他の装置と区別するわけではありませんが...）低成本に抑えられることは大きな喜びでもあります。

学内共同利用場所の提供の話はこれ位にしまして、低温センター吹田分室が有している低温脆性試験機室の話に移りたいと思います。吹田分室では昭和53年度に、基礎研究として、低温における材料の性質を調べる目的（主として低温脆性の問題）でインストロン社の1125型万能試験機（特別仕様型）を購入し、広く学内での利用を呼びかけております。この装置を利用して研究していただく方々には（もちろん、利用するためには年1回の審議があります。その審議で許可された研究室が利用できます）、装置自身はもちろんのこと、この装置にかかる維持費、改良費等を全て低温センターで負担し、ガス・電気・水道等もセンターの費用で賄われ、極めて低コストで実験ができるようになっております。ヘリウムの移送等でもセンターの職員が相談に乗り、実際に参加されている研究室の方々にはかなりおいしい話もあると思います。低温センターにとりましても低温に対してより深い知識が得られるなどの利点もありますので、今後この様にセンターが装置を有して（もちろんお金の問題がありますが...）広く学内の研究機関を集め、多種多様な低温の研究をあるいは指導し、あるいは応援することで、効率よく研究成果の発展を促す立場に立ちたいと思っております。

最後になりますが、かのカマリン・オンネスはヘリウムガスを液化するために20年の歳月をかけ、計画的に研究者と技術者を育て、20世紀の研究室のあり方を示しました。私達低温センターの職員も、同じ低温の世界に生きるものとして、技術とサービスを提供し続け、多くの利用者の皆様とともに進んでいきたいと考えております。

# 有機伝導体の磁気抵抗

東邦大理学部 梶田晃示

## はじめに

有機物でありながら電気をとおす物質、「有機金属」、の研究は長い歴史をもっているにもかかわらず、この分野の研究者の数がそれほど多くないのは、結晶を構成している有機分子が複雑で取っつきにくく見えるせいであろうか。しかし、見かけの複雑さに驚きさえしなければ、有機金属はそれほどつき合いにくい物質ではない。見方によっては、ある種の無機金属よりむしろ単純だといえるかもしれない。すなわち、有機金属は、従来の金属の概念からかけ離れた存在ではなく、その範囲内でかなりの部分が理解できる物質群なのである。しかし一方では、有機金属としての特徴をちゃんと持っている。従って、有機金属は金属物理の次の一步を踏み出す研究に適した系であるというのが私の感想である。

有機金属の特徴を生かしたこれまでの研究としては、CDW, SDWが知られている。今後、この系を舞台に展開することが期待できる物理学として、例えば、相関の強い電子の研究、あるいはS-波以外の超伝導の探索などがある。

さて、ここ2、3年の間に有機金属の磁気伝導現象についていくつかの発見があって、電子（正孔）のフェルミ面に関する理解が少し進んだ。それについて、述べるのがこの小文の目的である。

## 有機金属の電気伝導

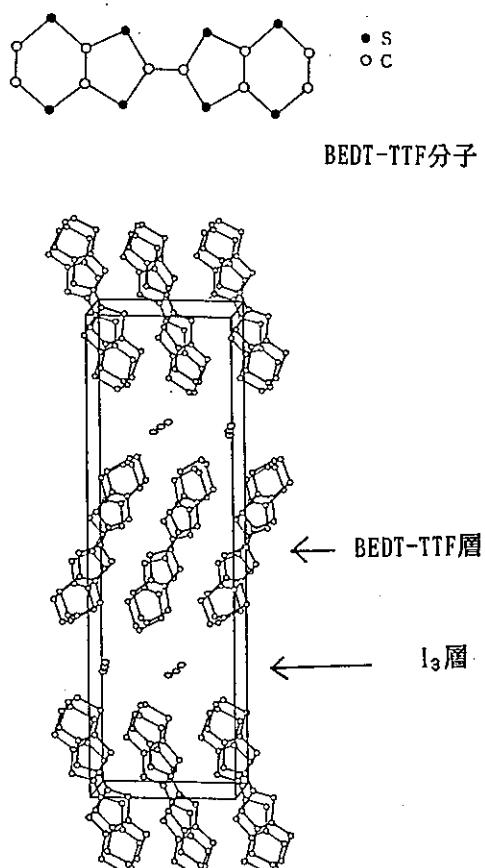
有機金属（ここではポリアセチレンのような鎖状金属は除いて有機金属錯体と呼ばれる物質に話を限る）についての大まかな概念をつかんでいただくために私達の扱った $\theta-(BEDT-TTF)_2I_3$ という物質を例に取ってその性質をみてみよう。この結晶にはBEDT-TTFという有機分子（1図）と $I_3$ という分子が2対1の割合で含まれている。 $I_3$ 分子がBEDT-TTF分子から電子をとって閉殻構造をつくるために、BEDT-TTF二分子に一個の割合で電子の空き（正孔）ができ、これによって電気が流れることが可能になる。

結晶は、BEDT-TTF分子の層と $I_3$ の層が交互に積み重なった積層構造をしている。

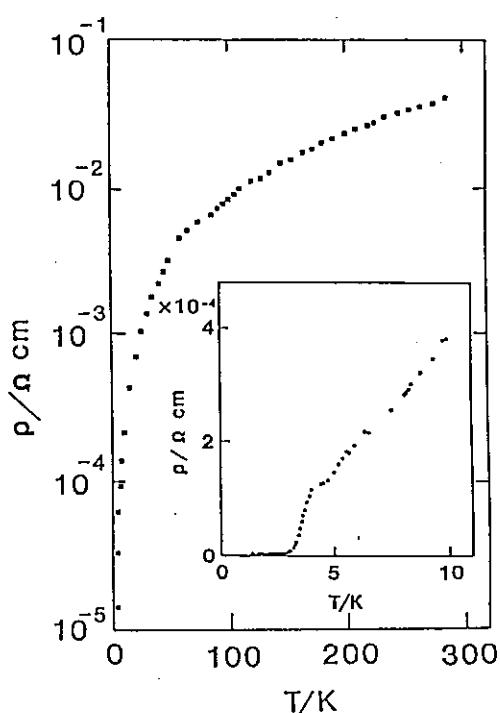
正孔はBEDT-TTF層内では自由に動けるが、積層方向に動くためには、閉殻構造のI<sub>3</sub>分子が並んだ層を飛び越す（トンネルする）必要があり、従って、この方向の電流は流れにくい。積層構造は多くの有機金属に共通していて、このため有機金属には1次元ないし2次元的な伝導性を示す物質が多い。 $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の場合は二次元的である。

$\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の室温の電気伝導度は二次元面内方向で $10^2 \text{ S/cm}$ 程度で、これは有機金属錯体の標準的な値である。一方、積層方向にはその1000分の1程度である。温度を下げるとき、2図のように金属的に変化する抵抗が観測される。室温から液体ヘリウム温度まで下がる間に伝導度は $10^2\text{-}10^4$ 倍増加する。

こうした、金属的な、なんの変哲もない抵抗の振舞いは、二次元的な有機伝導体で広範にみられる。しかし、変哲がないのは見かけだけで、実は少々変な点がある



1図 BEDT-TTF分子と  
 $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の結晶構造



2図  $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ の抵抗の温度変化

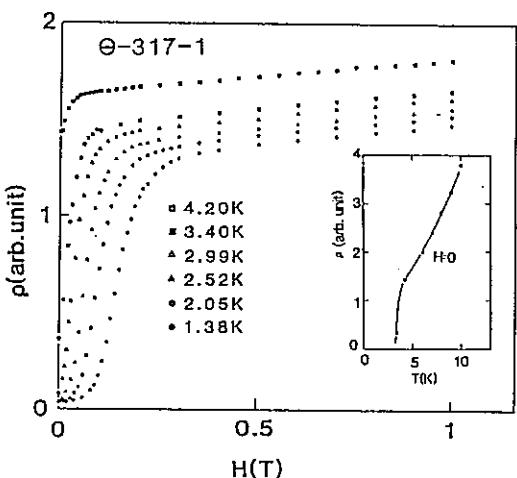
のである。それについて簡単に述べておきたい。

室温の電気伝導度を、例えば銅の伝導度 ( $5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ ) と比較してみよう。すると  $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の値は銅に比べて 4 衍ほど小さいことがわかる。そのうちの 2 衍は塙体濃度の差で説明ができる。一般に、大きな分子を含むために、有機金属の単位格子は非常に大きく、従って、単位体積あたりの伝導塙体の数は少ない。 $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の場合、塙体濃度 ( $10^{21}/\text{cm}^3$ ) は銅 ( $10^{23}/\text{cm}^3$ ) にくらべて 2 衍小さいのである。

しかし、それを考慮しても、 $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の伝導度は銅に比べて、まだ 2 衍小さい。この分は、正孔の移動度に押しつけなければならない。すなわち、室温での  $\theta-(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$  の正孔の移動度は、銅の電子の移動度より約 2 衍程低いということになる。しかし、ここに一つ問題がある。室温の移動度  $\mu$  から電子の平均自由行程を見積ってみると、その値が格子間隔より小さくなってしまうのである。この事は電気抵抗が電子の散乱で決まっていると言った描象がこの系では適切でないことを示している。

従って、有機金属は少なくとも室温では通常の金属とは異なった状態にあると考えられる。にもかかわらず、2 図のように電気抵抗が普通の金属のような変哲もない温度変化をするのはなぜなのであろうか。これに対する解答はまだない。有機金属錯体の室温の伝導度の値は似通っており、この問題は広範な有機金属に共通に存在するのである。

さて、低温領域に目をうつそう。ここでは正孔の平均自由行程が格子間隔より十分長くなっているので、室温領域で問題になったようなことは考える必要がない。



3 図 超伝導の第二臨界磁場の測定  
磁場は二次元面に垂直

2 図は約 3.6K でこの物質が超伝導に転移したことを示している。有機結晶の超伝導体は 1980 年に第 1 号が発見されてから現在までに 20-30 種類見つかっている。現在の超伝導転移温度の最高記録は 12K である ( $\kappa-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ )。

3 図は超伝導の臨界磁場を求めた実験である。磁場の関数として抵抗を示してあるが、ある臨界的な磁場で急激に電気抵抗が現れる。有機伝導体は第 2 種超伝導体に分類され、従って  $H_c$  は第二臨界磁場である。特徴的なことは、磁場が二次元伝導面に垂直な場合と平行な場合で  $H_c$  に大きな差があることである。これは超伝導を担っ

ている正孔の二次元性を反映している。Hc から超伝導のコヒーレンス長を見積ることができる。その結果によれば、二次元伝導面内では 2、300 オングストロームであるが、それに垂直な方向では 10-20 オングストロームといった非常に短い値をもつ。これは、二次元層の間隔と同程度である。

所で、有機超伝導体は正孔の濃度が低いのに転移温度が比較的高い (12 K) のはなぜであろうか。これにたいする解答を得ることは有機金属の今後の研究課題の一つであるが、解明されれば、高い転移温度を持つ超伝導体の探索にも役立つ重要な問題である。

電総研の山地氏は有機分子の分子内振動と電子との相互作用が高い転移温度を可能にしていると考えている。もしそうであるなら、内部自由度を持った分子の上を電子が走っていることと高い超伝導転移温度とが関連していることになり、さらに高い転移温度の超伝導体が有機金属の中から発見されることが期待される。学習院大学の高橋氏は有機超伝導体は“型破り”であると主張している。いわゆる BCS 超伝導ではないというのである。それと、高い転移温度は関係があるのであろうか。これも、今後に残された興味深い話題である。

### 有機金属の磁気抵抗

さて、有機金属の紹介はこの程度にして、本題である磁気抵抗に話を移したい。これから述べる磁気伝導現象はこれまで述べてきたような性質を持つ有機金属を液体ヘリウム温度領域にまで冷やして磁場をかけたときに観測される現象である。磁場によって電気抵抗が変化する現象を一括して磁気抵抗と呼ぶがその原因是非常に多岐にわたっている。前節で述べた、超伝導状態が壊れるときに観測される抵抗の変化も磁気抵抗の一種である。

以下では、常伝導状態の金属の示す磁気抵抗効果について紹介する。最初の話題はシュブニコフード ハース効果である。磁場の強さを変えたときに抵抗が振動するこの現象は、磁場によってできた電子のランダウ準位がフェルミ面を通過することによって起る。振動の周期の解析などから電子のフェルミ面の情報がえられることは良く知られている。

最近まで、有機金属のフェルミ面は理論計算で推測するしかなかった。複雑な分子で構成された有機金属結晶のバンド計算はなかなか難しい。そこで、格子点にある分子を単純化して一つの点と考え、次に、格子点間の電子の遷移確率を与えて、タイトバインディング近似で電子のエネルギーを計算すると言う方法が取られてきた。しかし、余りに単純化された計算であるために、その結果を受け入れることを躊躇する空気も強かったのである。

ところが、3年前に、現在岡山大学におられる大島氏が $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$ という物質のシュブニコフード ハース効果を観測することに成功してから事情が一変した。現在では二次元的な性質を持つ有機伝導体のかなりな物質でシュブニコフード ハース効果が観測されており、フェルミ面について議論ができるようになった。その結果、有機伝導体のエネルギー帯は比較的単純な構造をしているらしいこと、また、簡単なバンド計算がそれほど悪くはなさそうであることがわかつってきた。

4図に $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$ のシュブニコフード ハース効果とそれと比べるべきフェルミ面を示す。磁気抵抗の振動の周期から、閉じたフェルミ面（図では縦長の楕円部分）の面積が求められる。図のフェルミ面はタイトバインディング近似によって計算された結果であるが、実験結果とよく合うと言う。

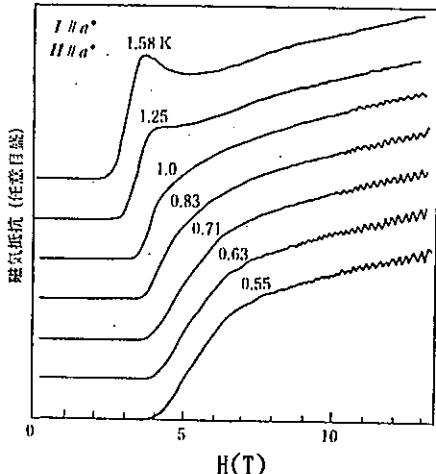
ところで、4図は二次元面内のフェルミ面を表わしていて、もう一つの軸方向に関する情報はない。そもそも、この計算では二次元面に垂直な方向には電子は動かないと仮定されているのである。しかし、現実には二次元面に垂直な方向への電子の遷移確率は有限であるから、その方向にも電子エネルギーの分散があるはずである。実際、最近、二次元面に垂直な方向のフェルミ面のうねりが原因となって現れる磁気抵抗効果が観測された。次に、その現象について紹介しよう。

5図は $\theta - (\text{BEDT-TTF})_2 \text{I}_3$ の磁気抵抗（磁気抵抗Mは $M = (\rho(H) - \rho(0)) / \rho(0)$ で定義される）を磁場をかける方向を変化させながら測定した結果である。二次元面に垂直な方向（ $\theta = 0$ ）から平行な方向（ $\theta = 90^\circ$ ）に磁場を回転するにつれて磁気抵抗が増えたり減ったりするのが見える。磁気抵抗の山が $\tan \theta$ に対して等間隔に現れることが6図のように書き直してみると分かる。

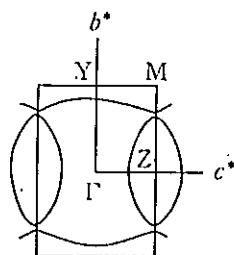
二年前に発見されたこの現象は、二次元面に垂直な方向にフェルミ面がわずかに波打っていることが原因となって現れるものと解釈されている。

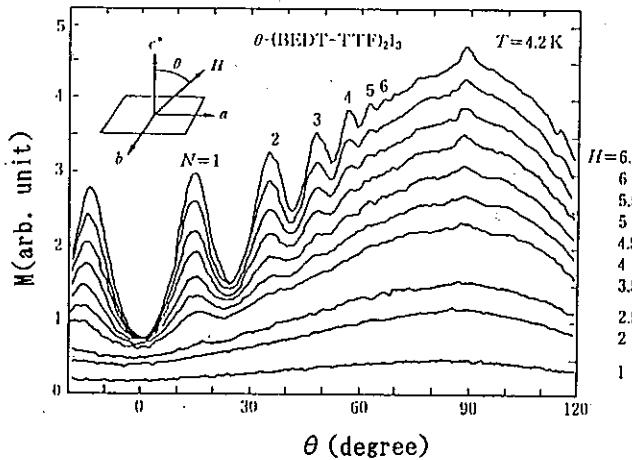
擬二次元的な電子のエネルギーを

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) - 2t \cos(c k_z) \quad (1)$$

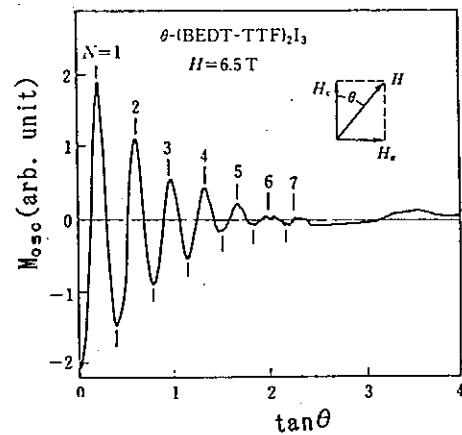


4図  $\kappa - (\text{BEDT-TTF})_2 \text{Cu}(\text{NCS})_2$  のシュブニコフード ハース振動とフェルミ面(バンド計算による)





5図  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の抵抗の磁場方向依存性



6図 5図の抵抗の振動部分を抽出してそれを  $\tan\theta$  にたいして示した図

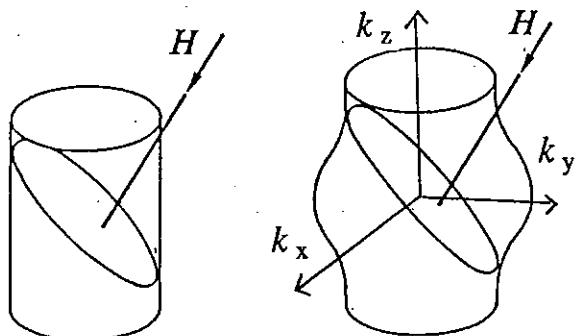
としよう。電子は二次元面内では質量  $m$  の自由電子として振舞い、 $k_z$  方向にはトランスマートで弱く結合している。 $c$  は  $k_z$  方向の格子定数である。

(1) 式は、二次元面内では円形で、それに垂直な方向に少し波打ったフェルミ面を与える。フェルミ面の波打ちの大きさは、 $t$  の大きさが決める。(7図)

さてこうした電子系に、Z-方向に電流を流して、Z-方向の抵抗  $\rho_{zz}$  を測定するものとする。完全な二次元系では Z-方向の質量が無限大であるので電流は流れられない。すなわち  $\rho_{zz}=\infty$  である。しかし、図のような波打ちがある場合には Z-方向に電流が流れることができ、従って  $\rho_{zz}$  は有限になっている。

次にこの状態の電子に磁場をかける。磁場はある程度強くて、電子は散乱をうけことなくフェルミ面上を何回か回転できるものとしよう(いわゆる  $n \tau > 1$  が成り立っている)。このとき、磁場をかける方向によっては  $\rho_{zz}$  が非常に大きくなり得ることを示すことができる。(これは、電総研山地氏、東大物性研八木氏による) 5図の磁気抵抗の振動は、この様な磁場の方向がいくつもあって、それが  $\tan\theta$  に対して等間隔になっているために起るのである。

磁場の方向が Z-軸から角度  $\theta$  だけ傾いている場合について、電場を磁場に垂直な方向と平行な方向の成分に分割して、各々の成分に対する電流を考える。まず、磁場に垂直な



7図 二次元電子のフェルミ面(左)。  
(1)式で与えられる擬二次元系の  
フェルミ面(右)。

電場はいわゆるホール電流を惹起するが、 $\omega\tau > 1$  であれば  $\rho_{zz}$  に対する影響は少ない。そこで、この電場のことは一旦忘れて、磁場方向に平行な電場がある場合の電子の運動を調べてみよう。

磁場に平行な電場による電子の運動にはLorentz力が働く。従って、電子は磁場に垂直な面内で等エネルギー線上を周回運動をしながら磁場方向にドリフトしている。ここで、ランダウ周回をしている電子を一つの状態と考えると、問題はランダウ電子の磁場方向への一次元的な運動を調べる問題に帰着する（8図）。

このとき、電子の一次元方向への分散は次のように計算できる。（このパラグラフでは、磁場の方向、すなわち一次元軸の方向が  $k_z$  軸になるように  $k$ -空間の軸を回転して考える。）良く知られているように、一次元電子の質量は

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial V_z}{\partial k_z}$$

で与えられる。ここで、 $v_z$  は電子の群速度であり、電子のエネルギー  $\varepsilon$  から

$$V_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z}$$

と求められる。私達の問題では、ランダウ周回している電子を一つの状態と考えているので、 $v_z$  としては電子の速度のランダウ軌道上での平均値  $\tilde{V}_z$  を使うべきである。

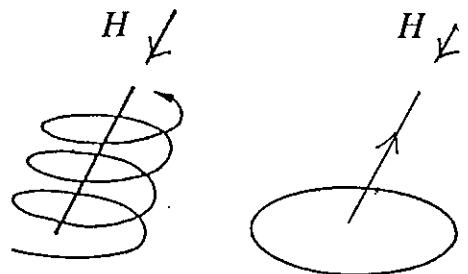
このとき、 $\tilde{V}_z$  の値が  $k$ -空間でのランダウ軌道の囲む領域の面積を  $S$  とすると、

$$\tilde{V}_z = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial S}{\partial k_z} / \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \quad (2)$$

であることが示される。（これについては文末に少し詳しく述べておくので、興味のある方は参照されたい。）

一般には  $S$  は  $k_z$  依存性を持っており、(2)式から求められる  $\tilde{V}_z$  も  $k_z$  依存性を持つ。従って、 $\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial V_z}{\partial k_z}$  から求められる質量  $m$  は有限である。しかし、もしランダウ軌道の囲む面積  $S$  が  $k_z$  によらず一定であるようになると（実際、適当な磁場の方向に対してはこれが成り立つのであるが）、 $\tilde{V}_z$  は  $k_z$  によらず零になる。この場合、もちろん  $\frac{\partial \tilde{V}_z}{\partial k_z} = 0$  であるから、 $\frac{1}{m} = 0$ 、すなわち  $m = \infty$  となって、磁場方向の電流は流れられない。従って、流れるのは電場と磁場に垂直なホール電流のみになり、 $\rho_{zz}$  は無限大になる。

電総研の山地氏は、磁場が  $z$ -方向から  $\theta$  傾いている場合の（ここで再び、 $k$ -



8図 ランダウ周回しながら磁場方向にドリフトする電子（左）。ランダウ周回する電子を一つの状態とみると、円形の波動関数の電子が磁場方向に運動する一次元の問題になる（右）。

空間の軸を元に戻す。)、ランダウ軌道の断面積  $S$  を計算して三次元性を示すパラメーター  $t$  がちいさいものとして、その一次までの範囲で、

$$S = \left[ \pi k_F^2 + 4\pi m t \cos(ck_z^{(0)}) J_0(ck_F \tan \theta) \right] / \cos \theta \quad (3)$$

であることを示した。ここで、 $k_F$  は二次元面内のフェルミ波数、 $k_z^{(0)}$  は前節の  $k_z$  に相当する量である。 $J_0(x)$  はベッセル関数である。この式によれば、ベッセル関数が零、すなわち

$$J_0(ck_F \tan \theta) = 0 \quad (4)$$

であれば、 $S = \pi k_F^2 / \cos \theta$  となって  $S$  の  $k_z$  依存性が消える。この場合、 $\frac{\partial S}{\partial k_z} = 0$  であるから、前に述べたように  $\rho_z \rightarrow \infty$  になる。

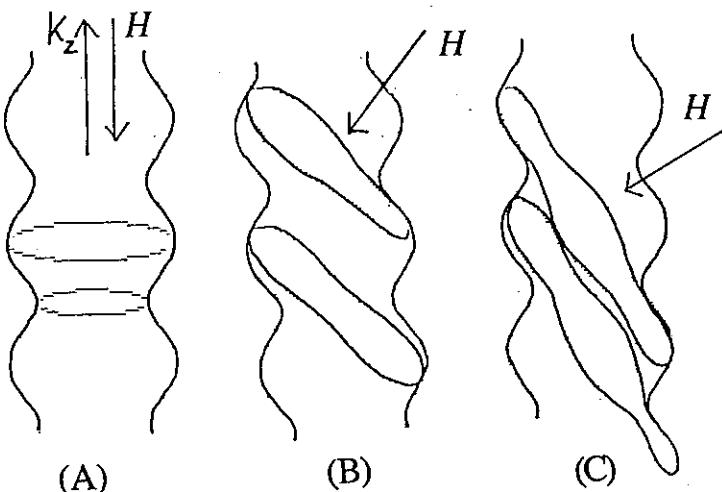
(4) を満足する角度は

$$\tan \theta = \frac{\pi}{ck_F} \left( N - \frac{1}{4} \right) \quad (N=1,2,3,\dots) \quad (5)$$

の時に現われる。こうして、抵抗が大きくなる磁場方向が  $\tan \theta$  に対して周期的に現れることが示される。

特別な角度が離散的原因は  $k$ -空間内での電子の周回軌道を考えれば納得できる。 $\theta = 0$  の場合には、フェルミ面のふくらんだ部分をまわる電子と、くびれた部分をまわる電子では明らかに面積が異なる(9図A)。ところが、9図(B)のような場合には事情が異なる。(B) は(5)の  $N=1$  に相当する場合を示している。

$k_z^{(0)}$  の違う二つの周回軌道が示されているが、どの位置の周回軌道もフェルミ面の膨らんだ部分と、凹んだ部分を通っている為にその面積が同じになるのである。その後の  $N=2$  の特異点は(C)のように、電子の周回軌道がフェルミ面の膨らんだ部分と凹んだ部分を2回ずつとおる場合



9図 拡張ブリュアンゾーンでのフェルミ面と、磁場に垂直な面での電子の周回軌道。(A) 磁場が二次元面に垂直にかかっている場合。(B) (5)の  $N=1$  に相当する軌道。(C)  $N=2$  に相当する軌道。

に現れる。以下、同じようにして、電子の周回軌道がブリルアンゾーンの  $k_z$  方向の境界を N 回よぎるような場合に一つずつ特別な角度が現われるのである。

さて、この現象をさらってみると——完全な二次元系なら  $\rho_{zz} \rightarrow \infty$  であるべき  $\rho_{zz}$  が、系に三次元性があるために有限になっている電子系がある。それに強磁場を印加すると、その方向によっては  $\rho_{zz}$  が  $\infty$  になるというわけである。 $\rho_{zz} \rightarrow \infty$  になるのは電子の磁場方向への質量が  $\infty$  になったためである。すなわち、磁場の方向によっては、電子が完全な二次元系のように振舞うことがあるのである。

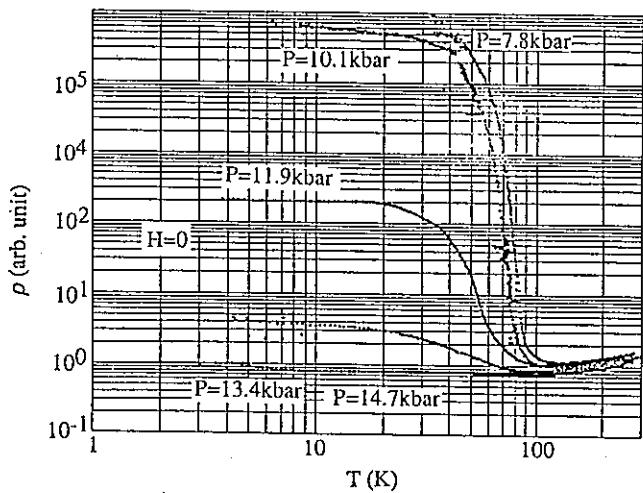
ここでは二次元面のフェルミ面は円形としたが、もっと複雑な形でも同じ現象が起こる。但し、 $k_z$  方向へのフェルミ面の波打ちがあまり大きくなると、抵抗の振動は次第に弱くなることが示される。 $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$  のフェルミ面は二次元性が強く、それにごく弱い三次元性が加わっていたために 5 図のような磁気抵抗振動が観測されたのである。

シュブニコフード ハース効果と、いま述べた、磁気抵抗振動現象を組み合わせて、有機金属のフェルミ面の像を組み立てることができる。これがこの 2、3 年間の有機金属研究の成果の一つである。フェルミ面がわかれば物性についてさらに詳しい議論ができるようになる。有機金属の物理も次第に精密物理の様相を呈してきたと言えよう。

最後に、最近我々の研究室で観測している磁気抵抗現象でまだその機構が明らかになっていないものがあるのでそれを紹介して有機金属の磁気抵抗現象の多彩さを強調して話を終わらせたい。

対象となった物質は  $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$  という結晶である。この物質は室温では金属的なのであるが、135 K で絶縁体に転移をする。これに静水圧をかけると絶縁体転移の温度が次第に下がってきて、ついには全温度領域で金属的になる。話は、こうした状態の結晶に磁場を掛けた場合の抵抗の振舞いに関するものである。いろいろ細かい問題点はあるが、現象の本質的に興味深い点に焦点を当てるために磁場中の抵抗の温度変化のみをお見せする。

実験では最大 1.2 テスラの磁



10 図  $\alpha-(BEDT-TTF)_2I_3$  の抵抗の温度変化。  
圧力印加によって金属—絶縁体転移  
がおさえられる。

場を掛けているのであるが、まず第一の驚きは低温での磁気抵抗が非常に大きいことである。4.2 kでは1.2テスラ磁場で抵抗が約2倍にもなる。これは、次にのべる根拠から、電子の軌道運動に対するローレンツ力によるものではないと考えられる。

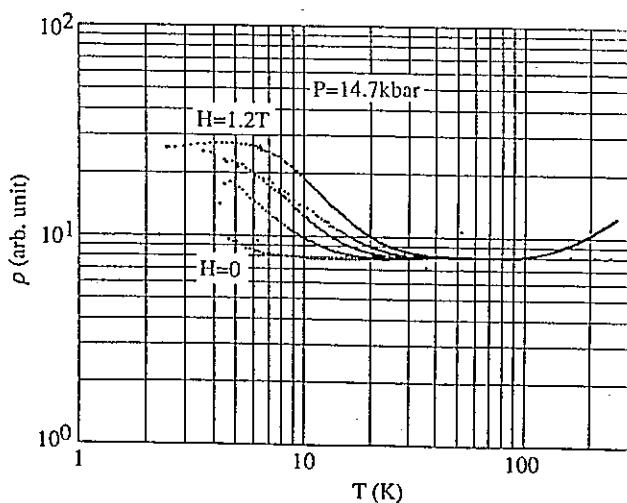
10図に見られるように、低温の電気伝導度は室温の値とあまり変わらない。即ち伝導度は  $10^2 \text{ S/cm}$  程度なのである。この抵抗の値から算出した電子の移動度は極端に小さく、ローレンツ力によって2倍もの磁気抵抗がでることは考えられない。

第2の、もっと大きな驚きは、たった1.2テスラの磁場の影響が50kをこすような高温度領域まで生き残ることである。11図ではよく分からぬが、図を拡大してみると、50K以上でも明らかに磁気抵抗がある。

1.2テスラの磁場のエネルギーは約1kであって、これによる力が50kの熱擾乱に打ち勝つとは考えにくい。そこで、私達は、この物質では電子系がなんらかの形で臨界的な状況にあって、その状態が磁場に非常に敏感であると仮定するのがだとうだと考えている。現在の所、その臨界的な状況が何であるかを明らかにする実験をしていないので詳しい議論はできないが、近い将来にこの現象の原因をはっきりさせたいと思っている。

以上、有機金属で行なわれた磁気伝導現象について紹介したが、この他にも磁場誘起SDW転移に関連して非常に面白い磁気伝導現象が観測されているなど有機伝導体の磁気伝導現象は非常に多彩である。これからも更に色々の現象が発見されるものと、私は思っている。

そもそも、私たち物理屋は磁場中の電子の振舞いについては経験もなく、従って理解も充分でないような気がする。量子ホール効果の例のように、私達の想像を越えた現象が、磁気伝導現象の中に今後も発見される可能性があるのでないだろうか。



11図 磁場中の抵抗の温度変化

補追 ランダウ軌道上での  $V_z$  の平均値

今、 $K_z = K_z^{(0)}$  で、磁場 ( $Z$ -方向) に垂直にフェルミ面のを切ったときの断面が 12 図のようであったとする。電子はこの曲線上を周回運動をする。このとき、軌道上の電子の位置を、軌道に沿って 0 点から測った距離  $K$  であらわすとする。

$v_z$  の平均値は  $k \sim k+dk$  の間を電子が走るのに要する時間を  $dt$  として

$$\tilde{V}_z = \oint v_z dt / \oint dt = \oint v_z \frac{dk}{(dk/dt)} / \oint \frac{dk}{(dk/dt)}$$

で与えられる。この式に  $V_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K_z}$  及び

$k$ -空間での電子の運動方程式 (ここではランダウ軌道上の電子の速度の平均を計算するので電場は考えない)

$$\dot{K} = \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad \text{から求められる} \quad \frac{dk}{dt} = \frac{eB}{\hbar c} V_{\perp}$$

を代入する。ここで  $V_{\perp}$  はフェルミ断面に垂直な方向への電子の群速度で、その方向への波数を  $K_{\perp}$  とすると  $V_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K_{\perp}}$  である。

まず、分母は次のように、よくしられたランダウ周期の表式を与える。

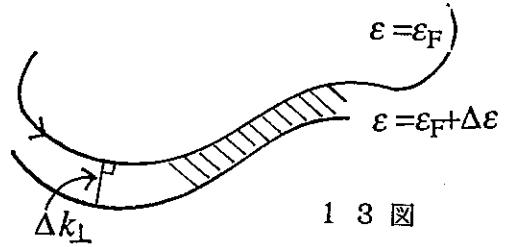
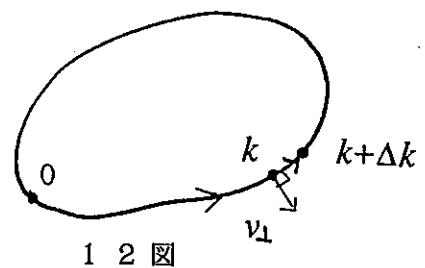
$$\oint \frac{dk}{(dk/dt)} = \frac{\hbar c}{eB} \oint \frac{dk}{(\partial \epsilon / \partial K_{\perp})}$$

ここで、 $\epsilon = \epsilon_F$  の断面と  $\epsilon = \epsilon_F + \Delta \epsilon$  の断面が 13 図のようになっているとすると

$\Delta \epsilon \approx \frac{\partial \epsilon}{\partial K_{\perp}} \Delta K_{\perp}$  を用いて

$$\oint \frac{dk}{(\partial \epsilon / \partial K_{\perp})} = \lim_{\Delta \epsilon \rightarrow 0} \oint \Delta K_{\perp} dk$$

となる。  $\oint \Delta K_{\perp} dk$  は 13 図の



斜線部の面積、すなわち  $S(\varepsilon_F)$  と  $S(\varepsilon_F + \Delta\varepsilon)$  の差、 $\Delta S$  を与えるから

$$\oint \frac{dk}{(dk/dt)} = \lim_{\Delta\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta\varepsilon} \frac{\hbar c}{eB} = \frac{\hbar c}{eB} \frac{\partial S}{\partial \varepsilon}$$

( $S$  はエネルギー  $\varepsilon$  と  $k_z^{(0)}$  の関数)

つぎに分子の計算を行う。 $k_z = k_z^{(0)}$  におけるフェルミ面の断面と、 $k_z = k_z^{(0)} + \Delta k_z$  に於ける断面の  $k_x - k_y$  面上への投影図が 14 図のようになっているとする。フェルミ面上の接近した二点を結ぶベクトルを  $(\Delta k_x, \Delta k_y, \Delta k_z)$  とすると、

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \Delta k_x + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \Delta k_y + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} \Delta k_z = 0$$

である。14 図の K 点から B 上の点へのベクトルについてもこの式が成り立つ。

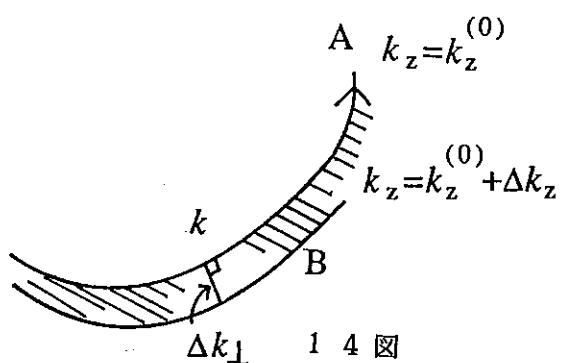
上の式から、 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} = -\frac{1}{\Delta k_z} (\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \Delta k_x + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \Delta k_y)$ 。いま、 $(\Delta k_x, \Delta k_y)$  の方向を曲線に垂直に取ると 14 図の  $\Delta k_{\perp}$  を用いて

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial k_x} \Delta k_x + \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_y} \Delta k_y = \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\perp}} \Delta k_{\perp}$$

となる。この式を代入して

$$\begin{aligned} \oint V_z \frac{dk}{(dk/dt)} &= \oint \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_z} \frac{dk}{\hbar c \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\perp}}} = -\lim_{\Delta k_z \rightarrow 0} \frac{c}{eB} \frac{1}{\Delta k_z} \oint \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\perp}} \Delta k_{\perp} dk \\ &= -\frac{c}{eB} \lim_{\Delta k_z \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta k_z} \oint \Delta k_{\perp} dk = -\frac{c}{eB} \frac{\partial S}{\partial k_z} \end{aligned}$$

をうる。



14 図

## 参考文献

1) 関連した解説として、

大島孝吉; 固体物理 25 (1990) 229.

高橋利宏; 固体物理 25 (1990) 411.

梶田晃示、山地邦彦; 日本物理学会誌 45 (1990) 651.

梶田晃示; 固体物理 25 (1990) 547.

2) 4図の結果は、

K. Oshima et. al.; Phys. Rev. B38 (1988) 938.

3) 5、6図の結果は、

K. Kajita et. al.; Solid State Commun. 70 (1989) 1189.

4) 後半の理論的解析は、

K. Yamaji; J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 1520.

R. Yagi et. al.; in Proceedings of ICSM '90.

# 液体ヘリウムを用いた学部学生実験

## 理学部物理学科「低温Ⅰ・Ⅱ」

理学部物理学科 小森文夫(4162)

### 1. はじめに

理学部物理教室では、学部3年生後期の学生実験として、様々な分野の実験を一テーマ5回（1回は午後5時間位）で行なっている。前期の学生実験では、電子回路、真空などの基礎的な実験を行なってきたので、後期には、さらに進んだ実験を経験させようという意図である。ただし、この段階で前提とできる学生の知識は量子力学の基礎程度であり、物理実験の各論に入るにはやや準備不足ではある。

いくつかあるテーマのなかで液体ヘリウムを用いた実験は2種類あり、それぞれ、超伝導と超流動を主題としている。どちらも、まだ、講義で習っていない現象であるが、ある程度の基礎知識を与えておいてから、実験を行なっている。本当は、これらの現象も理解してもらいたいのであるが、最低限の目標は、液体ヘリウムの使い方に慣れることがである。

### 2. 液体ヘリウムを汲むまで

この低温の実験の前にも液体ヘリウムを見たことのある学生もなかにはいるが、液体ヘリウムを自分で汲うことに関しては、この実験がおそらく最初の機会であろう。実験では液体ヘリウムはガラスデュワーに汲んで実験を行なっているが、その前に、液体窒素でクライオスタットを予冷している。液体窒素は前に真空の実験で汲っているので、学生は一般にはそれほど珍しがらないが、なかにはガラスデュワーのスリットを通して液体窒素を見ておもしろがっている学生もいる。その後、トランスファーチューブによりヘリウムを汲むのであるが、ヘリウムがデュワーに溜まり始めるところで、液体ヘリウムをはじめて目で見て、その液体窒素との違いに感心する学生が多い。これらの寒剤の供給は、理学部低温サブセンターで行なっている。この際、サブセンター内のヘリウム回収装置の説明や、低温センターで液化を行なっていることなども教えている。なかには、外国や企業ではヘリウムを回収しないで使っていることを知っている学生もいて、説明に困ることもある。

### 3. 超流動の実験

超流動ヘリウムを用いて、図1のような装置で第2音波の性質を調べている。右の筒が第2音波の共鳴管である。マンガニン抵抗を第2音波の励起に用い、適当な濃度のりんをドープしたシリコンを温度計として第2音波の検出を行なっている。壁から壁まで10 cmで、1.7 Kにおける共鳴の基本周波数は100 Hz程度になる。

実験課題としては、まず、この共鳴器にできる第2音波の定在波の節と腹を、Si:Pの温度計を動かすことにより探し、どのようなモードの定在波が立っているかを明らかにする。これと、共鳴管の長さから、第2音波の波長を計算できる。さらに、この波長と共鳴周波数から、第2音波の音速を計算できる。第2音波の音速は温度変化するが、この温度変化は、2流体モデルの理論で解析ができる。この解析から、超流動成分の割合の温度変化を明らかにすることを最終課題としている。

実際の実験では、汲んできた液体ヘリウムをロータリーポンプで減圧して温度を冷やしているが、ヘリウムが超流動になるまでの温度では、Si:Pの温度計の特性を調べさせている。液体ヘリウムが超流動になると第2音波の実験を始めるが、実験そのもの

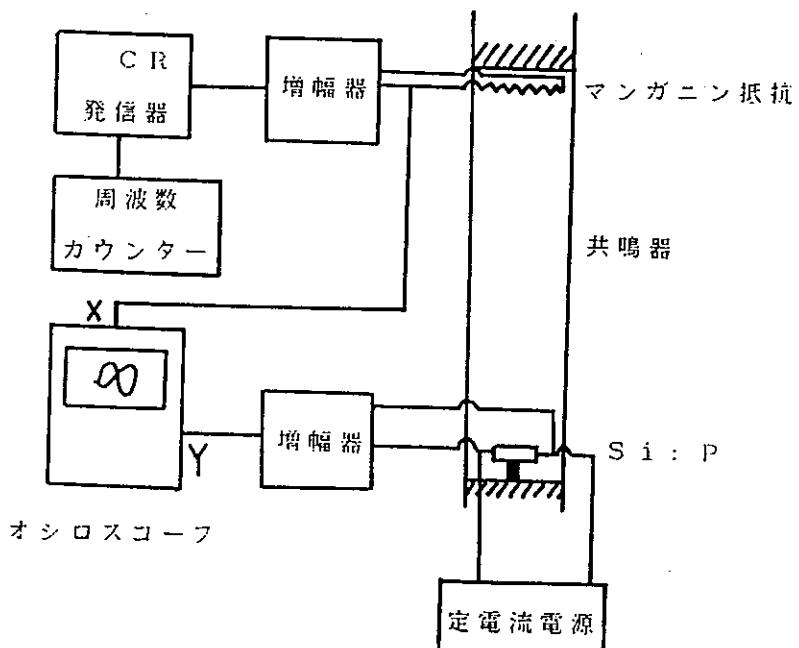


図1 第2音波検出回路

から液体が超流動であることを直接に感じることはできないので、学生は比較的淡々と課題をこなしているようである。そもそも音波の共鳴の実験をすることが初めてなので、共鳴管のなかで起こっていることの具体的イメージを得ることが難しいようである。

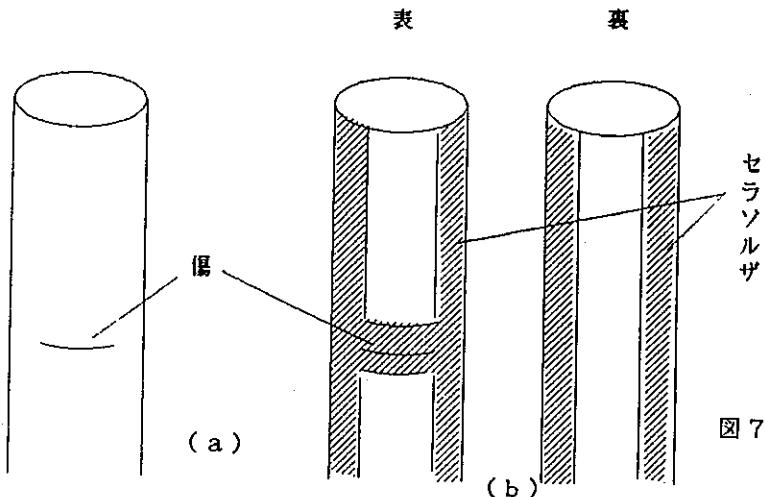
しかしながら、レポートのために結果の解析をすると、超流動成分の密度の温度依存性などがわかり、超流動を実感できているのではないかと思う。

#### 4. 超伝導の実験

超伝導では、ジョセフソン接合を主題とし、DC, ACジョセフソン効果の測定、rf-SQUID素子の自作、それによる帯磁率測定をしている。

ジョセフソン効果の測定のための接合は、バルクな錫の玉二つを焼青銅のばねで押しつけたものを使っている。抵抗が数十mΩとなるように調整すると、ジョセフソン臨界電流がだいたい数十mAとなる。この接合の電流電圧特性を温度を変えて測定し、臨界電流の温度依存性を求めている。また、適当な温度で、接合に約10GHzのマイクロ波を照射しておいて電流電圧特性を測定し、シャビロステップを観察している。この電圧ステップの大きさから、プランク定数を求めている。

rf-SQUIDのためのSQUID素子は、図2のように傷を付けた石英棒に超音波半田（セラソルザ）をのせることにより、作製している。いくつか素子を作らせ、その三角パターンを観察して一番良い素子を帯磁率計に用いている。この帯磁率計では、錫のマイスナー効果を測定している。



ジョセフソン効果の実験では、温度を変えている途中で振動などのために接合の特性が変わったことに気がつかないためにおかしな結果となることもあるが、だいたいは、理論ともよく一致する実験結果となる。

S Q U I D 素子の作製中に、その性能を確かめるために素子を液体ヘリウム容器に、直接浸けている。この際、容器には磁気シールドが付いていないので、三角パターンは環境の磁場に敏感に変化する。例えば、実験室の他の場所で、磁化した鉄製の椅子を動かすと、三角パターンは横に動く。学生は、このようなことから S Q U I D 素子が高感度の磁場測定に使えることを実感しているようである。実際の実験での測定は、バルクな錫のマイスター効果なので、特に S Q U I D を用いた高感度測定の必要性はわからないであろう。

これらの実験の前に超伝導の説明を詳しく行なっているので、真面目な学生はかなり理解してレポートを書いてくる。ジョセフソン効果を中心とした超伝導を、楽しみながら学べているのではないだろうか。

## 5. おわりに

これらの実験ではヘリウムがすべて蒸発する前に実験が終らせるために、また、ガラスデュワーで事故が起らないように、教官が学生に詳しく操作法を解説し、学生が順調に課題をこなせるようにしている。そのためには、なかには、あまり自分で考えずに、ただ順番に装置を操作しているだけの学生もいるかもしれない。ヘリウムをある程度無駄に使うことに抵抗がなくなれば、より教育的な（学生にとって難しい？）学生実験ができるようになるとは思うのだが。

# 工学部物理工学科「酸化物超伝導体の合成と評価」

総合試験所 207 号室 担当教授 内田慎一  
高木英典

上記テーマの学生実験は高温超伝導元年の翌年 1987 年度から、3 年冬学期の「物工実験第 I」のテーマの 1 つとしてとり上げられた。全学生 50 名のうち 4 人 1 組で 8 組、計 32 名の 3 年生が、週 2 日統計 12 時間かけて行う実験として企画されている。高温超伝導体の発見によって学生に超伝導をより身近な現象として体験させることができ可能になったことと、総合試験所 207 号室が日本における高温超伝導発祥の場所であることがあるが背景にあるが、やや時流に迎合したテーマといえないこともない。本来の目的は、基本的な物性実験に慣れ親しむとともに、実際の物性研究における試料作成の重要さを少しでも認識させることにある。以下に教官側のコメントつきで、実験テキストを抜粋する。

## 実験

### 1 試料作成

本実験では、90K 級超伝導体  $Ba_2YCu_3O_7$  の焼結体試料を実際に作成してみる。出発原料として  $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$  が用意されている。これを陽イオンの比が  $Ba : Y : Cu = 2 : 1 : 3$ 、操作量が 2 g となる様に天秤を用いてそれぞれ秤量する。これを備え付けの乳鉢中「20万円もするメノウ乳鉢をつかっている」で 20 分程粉碎混合し、さらにペレット状に加圧成形する。これをアルミナ製のポートにのせ、電気炉中 950°C で 5 時間程度反応焼結させる。

$Ba_2YCu_3O_{7-y}$  系では、酸素欠損を生じ易く、酸素欠損が存在すると超伝導転移温度が低下し、欠損量が多い場合には絶縁体となってしまう事が知られている。試料に充分酸素を取り入れるため、結晶後室温までなるべくゆっくりと冷却する。「ここに個人差が最も顕著にあらわれる。極端な場合、全く超伝導の兆候すら示さない試料をつくった学生がいた。これは酸素欠損  $y > 0.6$  に相当している。空気中（含酸素 20%）での焼成で、どうしてこのような試料ができたか未だに謎である。」

## 2 X線粉末回析による評価

上の手順により黒色の焼結体試料が得られるはずである。目的の  $Ba_2YCu_3O_7$  が得られたかどうかと確かめるために、ペレットの一部を乳鉢で粉碎し、粉末X線回析を行う。 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ までスキャンを行い、得られた回析パターンのピーク角度から格子面間隔を求め、これに指数付けを行ってみよ。「X線を恐れる学生が多いが、実際は被爆する可能性はない。」

すべてのピークが  $Ba_2YCu_3O_7$  からの回析線として指数付けできれば、未反応部分や、 $Ba_2YCu_3O_7$ 以外の反応生成物はほとんど存在しないと考えてよい。

## 3 電気抵抗測定

### 測定系および測定法

試料は銅ブロック上のエポキシ基板上に取り付ける様になっており、エポキシ基板には電流を流すためのリード線1対、電圧を測定するためのリード線1対が配線されており、外部でそれぞれ電流源、電圧計に接続されている。

試料のすぐ下には、銅ーコンスタンタン熱電対が取り付けられており、これで試料の温度を測定する。試料の電気抵抗を知るために、試料中を流れる電流  $I$  とその時の電圧降下  $V$  をすればよい。

試料を流れる電流  $I$  は、試料と直列につないだ抵抗値が既知の抵抗（標準抵抗： $R_s$ ）の電圧降下を測定してもとめる。一方、試料の電圧降下は、接触抵抗の影響が入るのを防ぐために、電流端子とは独立に取り付けられた電圧端子間の電圧  $V$  を通して測定する。ただし、電圧端子間の電圧  $V$  には、試料の抵抗による電圧降下の他に、試料中の温度による熱起電力等の寄生起動力  $V_t$  が含まれている。

この寄与は電流の向きには依存しないので、電流を正方向に流した時の電圧降下  $V_+$ 、負方向の時の  $V_-$  を測定する事により、以下の様に試料の抵抗  $R$  を求める事ができる。

最後に、電気抵抗  $R$  は試料の大きさによる量なので、あらかじめ調べてある電圧端子間の距離  $\ell$  (cm) 試料の厚み  $d$  (cm) 幅  $w$  (cm) を用いて物質固有の量である抵抗率  $\rho$  ( $\Omega \cdot cm$ ) に変換する。

### 手順

- 1 焼結体ペレットを、サンドベーパーで短冊状に整形する。サンプルホール

- ダーには電流を流すためのリード線 2 本と電圧測定用リード線 2 本がついているので、これを備え付け導電性ペーストを用い試料に取りつける。測定前に必要な試料寸法をチェックすること。導電性ペーストが乾燥したら試料に電流を流し、0.5 mA 程度から 10 mA 程度の電流を流し、電流-電圧特性を測定する。電流-電圧特性が線形であるかどうかチェックせよ。
- 2 室温の測定が終わったら、サンプルホルダーを液体窒素に浸し、液体窒素温度で電流電圧測定を行い、試料が超伝導である事を確かめよ。余裕があれば電流を 10 mA 以上にあげてみる。
- 「すべての学生が、液体窒素温度超伝導体を合成できるわけではない。これまでの平均臨界温度  $T_c$  は 70 K 程度であろう。従って本実験には液体ヘリウムが不可欠である。その場合は、ヘリウム容器に試料ホルダーを直接差し込む（dipping）方式をとっている。」
- 3 銅-コンスタンタン熱電対で温度をチェックしながら、試料ホルダーから徐々にサンプルホルダーを抜き出し、温度-抵抗特性を測定する。窒素温度から室温までおこなう事。90 K 付近に超伝導転移がみられるはずである。常伝導状態の抵抗の温度依存性はどの様になっているか。

#### レポート課題

1. 実験結果について簡単にまとめる。
2. 通常の金属では、幅広い温度領域にわたって電気抵抗率に温度比例した依存性が見られる。この温度依存性の起源、及びどの様な場合に現れるかについて述べよ。
3. 感想その他

高温超伝導がかなり普及したため最近の学生は、あまり感動しなくなってしまった。また、液体ヘリウムを目で見ることも重要なので次年度からは内容を変えようと思っている。

# 圧力と温度、磁場との組み合わせ

電子技術総合研究所 村田 恵三

## 1. 圧力を始めた動機

この地球環境は我々生物が生きられる極めて特殊な、また恵まれた環境である。ただ、我々の接する固体物理や諸現象は、(生物にとって)有り難い環境下の現象にかなりの部分は限られている気がする。圧力下での測定でありながら常圧下と変わらぬような実験的手法が可能であったらどんなにか広い世界が拓けて来ることだろうか。こうして、著者は圧力と他の環境パラメータと組み合わせた研究に大変な興味を持っている。

著者が圧力に興味を持った、そもそもものきっかけは有機物の研究に従事するようになって、TTF-TCNQの調べ物をしていた頃、CDW(電荷密度波)のcommensurability lockingの美しい研究が圧力によりなされた事に非常に新鮮な感銘を受けたことによる。TTF-TCNQの圧力下の電気伝導度の温度依存性の各圧力のものを重ねると落書きのようになる。しかし、それらを再整理すると、19kbarで伝導がCDWの集団運動がlockされ電気伝導度にdipが生じることを表現する美しい絵を作ることができる(第1図)。これをみた著者は圧力と言う手段に魅力を感じると共に有機伝導体の研究には不可欠の手段であると直感した。すぐ、圧力の準備に取りかかる。その直感どおり、その後も、やはり有機伝導体研究の発展の節目には圧力の研究が決め手になってきた。最初の有機超伝導体( $T_{MFSF}$ )<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は金属非金属転移の圧力依存性からヒントを得て発見され、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の8Kの超伝導は同物質の圧力依存性の研究の結果発見された(第2図)。最近では、高温超伝導体の研究にも圧力下の研究が常に、指導原理になってきているなど、圧力の物性研究に於ける重要性はますます認知されてきていると思う。

## 2. 圧力発生装置

本稿ではそのような動機で開発してきた著者の装置について紹介する。

圧力ボンベについて第3図を参照されたい。この装置は、リード線が圧力空間内に入ることを想定している。試料に電極を付けた輸送現象の研究、あるいは試料に隣接したコイルを導入する帶磁率測定、及びNMRに適している。図のごとく電極の付いた試料は圧力媒体となる液体に漬けられ、外径6φ、内径5φのシリンダー状のテフロン容器に詰められ、液体ごと加圧される。加圧は詰められた液体を、シリンダーの軸方向の長さを第3図のように縮めることにより行なわれる。このとき、テフロン容器の外壁は長さ方向にゴムのように縮むことになる。加圧のために長さを縮めた後、戻らないようにねじ止めするのでクランプセルという。こうして加圧された試料は、圧力がかかった状態で持ち運びも可能である。

圧力媒体には出光石油で開発していただいたオレフィン系のオリゴマー(ダフニーオイル7373)を用いている。圧力媒体となりうるべき条件は低温にすれば(Heも含めて)必ず固体になることを考慮すると、静水圧性を期待するなら固体になったとき結晶化しにくい混合物か、あるいはHeのように柔らかい固体が望ましい。もちろん試料や電極材料と反応しないものがよい。なるべく低温まで液体であって欲しい。固化の際に圧力変化が大きくないものも重要な条件となる。

### 3. 圧力定点、モニター

圧力定点はNH<sub>4</sub>Fが室温、3.61kbarで一次の相転移を起こし、体積変化に不連続を示すので、加圧の負荷に対して圧縮の変位を記録すれば容易に較正ができる。これで見ると、異常がなければ、少なくとも加圧過程では外部からの負荷を面積で割ったものが圧力になっていることがわかる。マンガニン線の電気抵抗は圧力の内挿に用いられることがあるが、1kbar当たり、0.23-0.25%の電気抵抗の増加で再現性は必ずしも良くない。Agingなどの処理が必要と言われているが、著者は深追いをしていない。

室温で圧力をクランプして低温になったときの圧力はダフニーオイル7373では1.3-1.5kbar減少している。この減少は圧力によらない。固化は200K付近で起きている。低温での圧力測定はSnの超伝導転移温度が圧力で減少することを利用する。Snの転移温度の測定は、Snの顆粒を20巻程のコイルに入れ、まとめて圧力セルの中にいれ、LCR Meterで読むとT<sub>c</sub>が検出できる。こうしてこのオイルを用いた著者の系では、室温での圧力によらず1.3-1.5kbar減少していることが判明した。では、室温で1.5kbar以下の圧力で温度を降下させたらどうなるか。著者の扱っているようなか弱い有機

の試料は必ず破壊される。負の圧力はありえないでの、恐らく圧力セル中では空隙が生じて試料を非等方に押すからであろう。このオイルは水素を含んでいるので、<sup>1</sup>H-NMR以外には適している。

#### 4. シール

圧力の実験の成否は圧力を保持する為のシールが決める。シールは試料の空間からリード線を常圧空間に出すところと、テフロンの容器と金属のつなぎの部分にある（第3図、第4図を参照）。リード線はマンガニン線、銅線、NbTiのCuNiクラッド線いすれでもよく、フォルマルなどの被覆を施された0.1φの線を0.6-0.08φの肉厚0.1mmのCuNi管に可能なかぎり多数の本数を（通常25本程度）入れてエポキシ樹脂で固める。CuNiの管は真鍮のキャップに銀ろう付けしておく。この真鍮のキャップはテフロンとのシールを構成する。著者は、通常、ふたつの試料とふたつの抵抗温度計を入れ、それぞれ4端子法を用いて測定するので、最低16本の生きたリード線を用いている。

#### 5. 低温(可変温度)との組み合わせ

圧力、低温、強磁場は技術的には全く関係のないものである。低温との組み合わせには、圧力ボンベ（圧力セルをテフロンセルの部分に限って言うとすると、それを入れたBeCuの全体を圧力ボンベと言うことにする）を冷却系と適当な熱接触を保ち、試料と温度計との良好な熱接触を実現すればよい。

300 Kから4.2 Kまではどんなことをしても、温度は下げることができる。問題は試料と温度計との良好な熱接触であり、冷却方法を工夫すべきである。温度計を圧力セルの内部に入れることができ、試料との距離が高々数mmの所にあり、温度計と試料の熱接触に問題がないなら、冷たいHeやN<sub>2</sub>ガスの蒸発ルートに圧力ボンベをおいて温度変化させてもよい。しかし、温度計が圧力空間の外に置かれるなら、いかに圧力ボンベのなかに穿った穴に位置していても温度計測は不完全である。著者はセラミックに包まれた市販のPtの100Ω(0°Cで)の抵抗を圧力セル内に入れている。これにより、室温から40 Kまでは圧力依存性、磁場依存性、温度計の個体依存性を無視しうることを確かめた（圧力は15kbarまで、磁場は方向を含めて5 Tまで）。これ以下の温度でのこの白金抵抗の特性は著者の論文を参照さ

れたい。

著者は5種類の温度計を取付けてそれぞれの温度域や条件で使い分けている。それほど多数の温度計を一度に圧力セルにいれることはできない。そこで第3図の部品aは加圧とクランプが終わったら不用となり、取り外すのでそこに孔ができる。そこにちょうど嵌まるような銅製の円柱状の温度計ホルダーをいれてグリースで熱接触をする。

40Kから4.2KまではAllen Bradleyの抵抗を圧力下でテストしてみた。その結果、磁場依存性は小さいが圧力依存性が大きいことが判明した。また、この温度域ではたとえ温度計が試料の圧力空間に置かれていても熱接触には注意が必要である。冷却速度依存性が問題でないなら、ゆっくり温度変化をさせることができ、正確な温度計測の基本である。この温度域の特性を考慮すると、結論としては、冷たいHeやN<sub>2</sub>ガスの蒸発ルートに圧力ボンベをおいて温度変化させることは勧められない。断熱セルの中に圧力ボンベを熱的に浮かす方法がよい。

4.2K-1.2Kは圧力ボンベを<sup>4</sup>Heの液体中に浸することで実現できるが、<sup>4</sup>Heの液体が圧力ボンベの全体を漫せない時には、蒸気圧による温度計測は2Kも間違ことがある。うまくいく方法は以下に述べる<sup>3</sup>Heや<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>Heの希釈冷凍機を用いるのと同様、圧力ボンベを断熱空間内に置き、冷却部分との固体間熱接触をさせることである。温度計測にはボンベの一部にある孔（前述）にグリースをつけて埋めた温度計が有効である。この温度域は断熱空間にボンベをおくかぎり温度の追隨は大変良い。

1.2K-0.5K、及び1K-.05Kでの測定にはそれぞれ<sup>3</sup>He蒸発器と<sup>3</sup>He-<sup>4</sup>He希釈冷凍機を用いる。冷却方法はいずれも断熱空間に固定するという点で同じである。さて、著者の用いているボンベは外径25φ長さ87mmで、体積にして427ccとなる。用いている<sup>3</sup>Heの量は1/4モルであるから、液量換算で数ccである。He温度以下では有為な量で生き残っているentropyは磁気的なものかHeしかないのでこんな少量のHeでボンベが冷やせるのである。

今まで、各種温度域での留意点を述べたが、各温度域毎に別々のクライオスタットを用いているわけではない。300Kから0.5Kは同じクライオスタット、希釈冷凍機は別の装置である。但し、圧力ボンベの固定部分はおなじデザインになっている。

## 6. 磁場との組み合わせ

温度計測の面から圧力ボンベは断熱空間に置くことを推奨したが、磁場

との組み合わせを考えると更にその応用が効く。大抵の磁場は超伝導磁石によって発生させるだろうから、磁石は液体Heにつかっている。しかし、研究の種類によっては、室温から高圧と磁場を組み合わせた実験が必要となる。そのような時、圧力ボンベが断熱空間に浮いていることは大変都合がよい。この節の最初に述べたように圧力、低温、強磁場は技術的には全く関係のないものであるが、関係をわざとなくすにも断熱空間に圧力ボンベを浮かすことが役立っている。

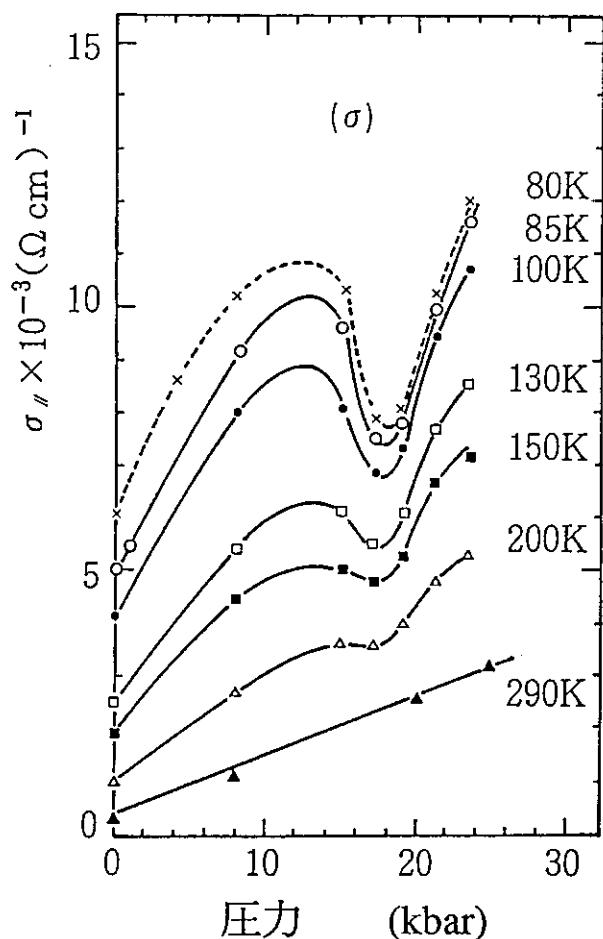
ボンベにはなるべく非磁性の材料をもちいているが、一部WC（タンゲステン・カーバイト）のピストンを用いており、WCには数%のCoが入っている。この磁性が困った影響を出してしまったことはいまのところ無い。また、数kbarの圧力までは、WCの部品（第3図でcとd）もBeCuに置き換えられる。こうして、仙台の金研の強磁場で圧力ボンベを回転する実験でも何の支障も無かった。ついでながら、回転の際に用いたパルスモーターは、27Teslaの強磁場の上1.5mで作動することも確かめられた。

著者の実験室では圧力ボンベの代わりに磁石の方を水平に回転できるようにしており、さらに縦磁界を発生できるので超伝導の圧力下で臨界磁場の異方性や圧力下でのHall効果、磁気抵抗及びそれらの異方性等の実験が容易にできる。

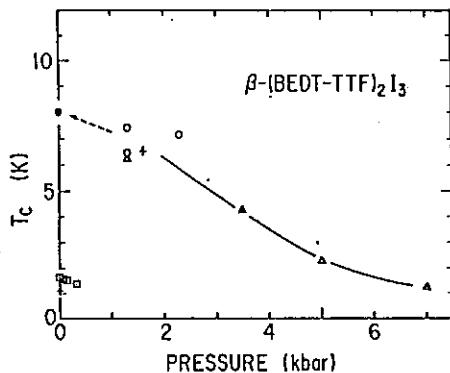
現在、この様な手段で行なっている研究は、有機伝導体、酸化物伝導体の伝導の温度依存性、磁場依存性、Hall効果、Shubnikov de Haas効果とそれらの圧力依存性である。

### 謝辞

10年ほど前、圧力の実験の初期には当時、物性研の蓑村（現岡山理科大）、城谷（現、室蘭工大）、辻（現、慶應大）の各先生、北大の毛利先生（現、物性研）のてほどきを受け、大変にお世話になった。ここに感謝の意を表したい。



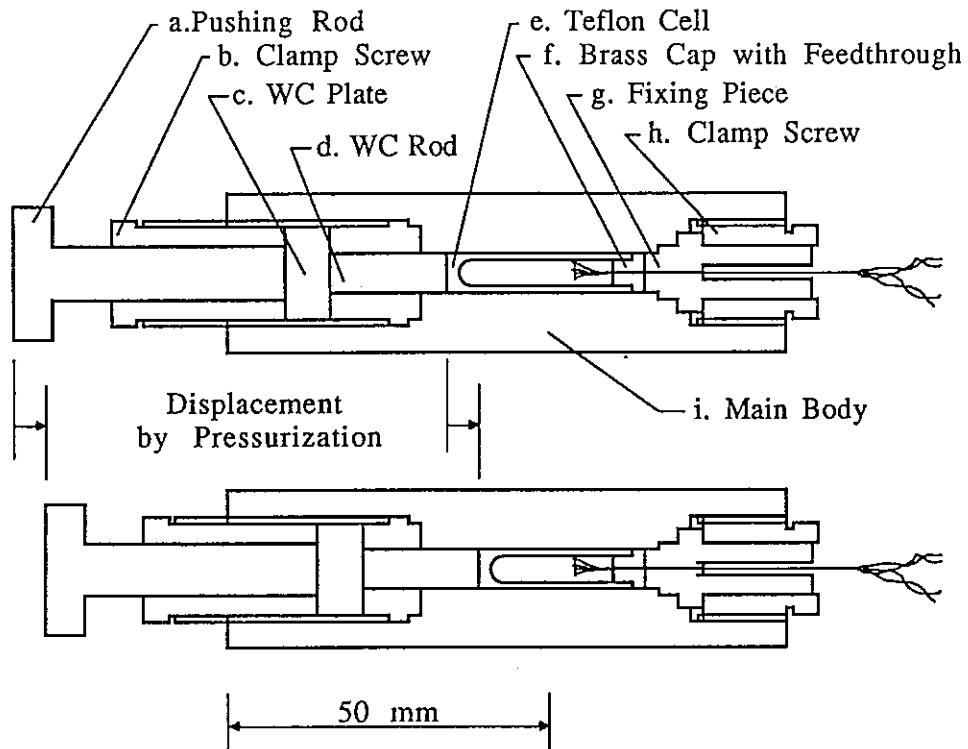
第1図。TTF-TCNQにおける電気伝導度の各温度での圧力依存性。この元となるデータはいくつかの一定圧力での電気抵抗の温度依存性として取得された。それらのデータをそのまま重ねると訳のわからない落書きのようになるが、この図のように書き直すと見通しの良いものとなる。(Andriuex et al., J. Phys. Lett. (Paris) 40 (1979) L-385.より)



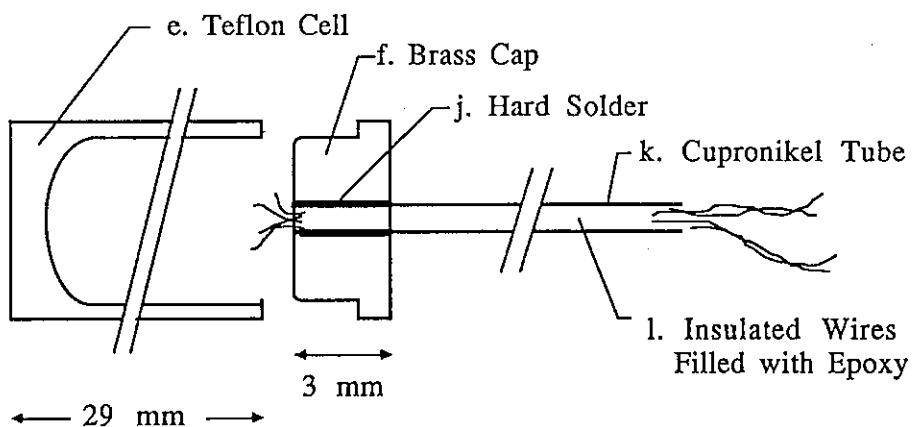
第2図。有機超伝導体、 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の超伝導転移温度の圧力依存性。

この超伝導体は常圧では1-1.5 Kの超伝導体であることは知られていた。しかし、若干の1.3kbarで転移温度が8 K付近に上昇することが明かになった。T<sub>c</sub>がこのように上がったことは、その後の有機超伝導研究の発展の契機となった。

(K. Murata et al., J. Phys. Soc. Jpn. 54(1985)2084より転載。)



第3図。クランプ型高圧セル。加圧により、aが押し込まれ、bとcにすき間が開くので、bがねじり込まれてクランプされる。aはその後不用となり、ここに温度計を入れる銅のシリンダーが入る。



第4図。導線の導入部分。キュプロニッケル管は真鍮のキャップに全区間熔接される。被服導線はキュプロニッケル管内の全区間に亘ってエポキシで固められる。

## 液体ヘリウムを用いた研究成果リスト(1989年度分)

低温センターだより編集委員会では液体ヘリウムを利用した研究(1989年度分)の発表論文の調査を行ないました。37研究グループに依頼を行ない、これまでに27グループから回答を頂きましたので、その結果を以下に掲載します。

応微研：瀬戸研究室

Lavanducyanin, A New Antitumor Substance Produced by *Stereptomyces* SP.

S. Imai et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1196 (1989)

Use of Gene Manipulation for Detailed Biosynthetic Studies of Bialaphos

T. Hidaka et al., Trends in Actinomycetology in Japan pp.69 (1989)

Ashimycins A and B, New Streptomycin Analogues

S. Tohma et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1205 (1989)

Direct Evidence for Three 1,2-Hydride Migrations in the Biosynthesis of Cycloartenol from [2-13C2H3]Acetate in Tissue Cultures of *Physalis peruviana*

S. Seo et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I pp.261 (1989)

Thiazostatin A and Thiazostatin B, New Antioxidants Produced by *Stereptomyces Tolurosus*

K. Shindo et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1526 (1989)

Studies on New Phosphate Ester Antifungal Antibiotics Phoslactomycins II. Structure Elucidation of Phoslactomycins A to F

S. Fushimi et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1026 (1989)

Mechanism and Stereochemistry of the Biosynthesis of 2-Deoxystreptamine and Neosamine C

K. Kakinuma et al., J. Antibiotics vol.42 pp.926 (1989)

Studies on a New Herbicidal Antibiotic, Homoalanosine

S. Fushimi et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1370 (1989)

Structure of Complestatin, A Very Strong Inhibitor of Protease Activity of Complement in the Human Complement System

H. Seto et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.4987 (1989)

Biosynthesis of 24 $\beta$ -Ethylsterols in Cultured Cells of *Trichosanthes kirilowii* (Cucurbitaceae) Fed with [1,2-13C2]- and [2-13C2H3]-Acetate: Reinvestigation of the Stereochemistry at C-25

S. Seo et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I pp.1969 (1989)

Microbial Conversion of Anthracyclinones to Carminomycins by a Blocked Mutant of *Actinomadura Roseoviolacea*  
M. Nakagawa et al., J. Antibiotics vol.42 pp.1698 (1989)

Biosynthetic Mechanism of C-P Bond Formation. Isolation of Carboxyphosphonoenolpyruvate and Its Conversion to Phosphinopyruvate  
T. Hidaka and H. Seto, J. Am. Chem. Soc. vol.111 pp.8012 (1989)

Structural Studies of Natural Products by New NMR Techniques  
H. Seto, Pure & Appl. Chem. vol.61 pp.365 (1989)

Isolation and Structures of Mono- and Di-Deacetyl Chromomycin Antibiotics O2-3D and O2-3G from *Streptomyces Avellaneus*  
T. Kawano et al., J. Antibiotics vol.43 pp.110 (1990)

Isolation and Structural Elucidation of an Antioxidative Agent, Naphterpin  
K. Shin-ya et al., J. Antibiotics vol.43 pp.444 (1990)

A New Depsi peptide Antibiotic, Citropeptin  
Y. Hayakawa et al., Agric. Biol. Chem. vol.54 pp.1007 (1990)

A New Depsi peptide Antibiotic, Variapeptin  
M. Nakagawa et al., Agric. Biol. Chem. vol.54 pp.791 (1990)

Turmeronol A and Turmeronol B, New Inhibitors of Soybean Lipoxygenase  
S. Imai et al., Agric. Biol. Chem. vol.54 pp.2367 (1990)

Carboxyphosphonoenolpyruvate Phosphonomutase, a Novel Enzyme Catalyzing C-P Bond Formation  
T. Hidaka et al., J. Bacteriology vol.172 pp.3066 (1990)

Biosynthesis of Isofucosterol from [2-13C2H3]Acetate and [1,2-13C2]Acetate in Tissue Cultures of *Physalis peruviana* - The Stereochemistry of the Hydride Shift from C-24 to C-25  
S. Seo et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. I pp.105 (1990)

Structural Studies on New Depsi peptide Antibiotics, Variapeptin and Citropeptin  
M. Nakagawa et al., J. Antibiotics vol.43 pp.477 (1990)

The Structure of Enacyloxin II, a Novel Linear Polyenic Antibiotic Produced by *Gluconobacter sp. W-315*  
T. Watanabe et al., Agric. Biol. Chem. vol.54 pp.259 (1990)

#### 教養学部 :基礎科学科 : 鹿児島研究室

A Change of the Superstructure and an Associated Rise of the Superconducting Critical Temperature in the Organic Superconductor  $\beta$ -(BEDT-TTF)2I3  
S. Kagoshima et al., Solid State Commun. vol.69 pp.1177 (1989)

2K-Superconducting State with Less Disorder in the Organic Superconductor  $\beta$ -(BEDT-TTF)2I3  
S. Kagoshima et al., Solid State Commun. vol.71 pp.843 (1989)

Structural Studies of (TMTSF)<sub>2</sub>SbCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)2I<sub>3</sub> and Some Organic Superconductors Found Recently  
S. Kagoshima and Y. Nogami, J. Molecular Electronics vol.5 pp.201 (1989)

High-Field Magnetotransport and Fermi-Surface Topology in the Novel Quasi-Two-Dimensional Organic Conductor (BEDT-TTF)2KHg(SCN)<sub>4</sub>  
T. Osada et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.5428 (1990)

#### 教養学部 :基礎科学科 : 小宮山研究室

A Contact Limited Precision of the Quantized Hall Resistance  
H. Hirai and S. Komiyama,

Magnetoresistance of c-Axis-Oriented Epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Films above T<sub>c</sub>  
Y. Matsuda et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.5176 (1989)

Linear Magnetoresistance due to an Inhomogeneous Electron-Density Distribution in a Two-Dimensional Electron Gas  
H. Hirai et al., Solid State Commun. vol.72 pp.1033 (1989)

Violation of the Integral Quantum Hall Effect: Influence of Backscattering and the Role of Voltage Contacts  
S. Komiyama et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.12566 (1989)

Theory of Contacts in a Two-dimensional Electron Gas at High Magnetic Fields  
S. Komiyama and H. Hirai, Phys. Rev. B vol.40 pp.7767 (1989)

Quantitative Analysis of the Role of Contacts in the Measurements of Integral Quantum Hall Effects  
H. Hirai et al., J. Phys. Soc. Jpn vol.58 pp.4086 (1989)

Noise Spectrum of 2D-Electrons Systems in the Regime of Negative-Differential Conductivity at High Magnetic Fields  
T. Takamasu et al., Proc. ICPS19 pp.1455 (1990)

Evidence for Bunching of Streaming Carriers in Momentum Space  
T. Yamamoto et al., Proc. ICPS19 pp.1451 (1990)

Remarkable Influence of Uniaxial Stress on the Intervalenceband Far-infrared Laser Oscillation in p-type Ge  
S. Kuroda et al., Proc. ICPS19 pp.1419 (1990)

Influence of Disordered Contacts on the Four-terminal Measurements of Integral Quantum Hall Effects  
S. Komiyama et al., Solid State Commun. vol.73 pp.91 (1990)

Non-Equilibrium Population of Edge States and a Role of Contacts in the Quantum Hall Regime  
S. Komiyama et al., Surface Science vol.229 pp.224 (1990)

#### 教養学部 :基礎科学科 : 真隅研究室

Hall Mobility of Positive Holes in Cu<sub>2</sub>O  
H. Shimada and T. Masumi, J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.1717 (1989)

Spectra of Magento-Photoconductivity of Semimagnetic Semiconductor  
 $Cd_0.8Mn_0.2Te$   
H. Minami et al., Solid State Commun. vol.72 pp.31 (1989)

教養学部 : 物理学科 : 和田研究室

Magnetic Properties of Antiferromagnetic  $GdCu_6$   
S. Takayanagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.1031 (1989)

Superconductivity in  $U_5Ge_3$   
Y. Onuki et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.795 (1989)

極低温(50mK-100K)での比熱測定  
和田信雄, 固体物理 vol.24 pp.757 (1989)

Observation of Static Magnetic Moment on the Copper Site in  
Superconducting  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  : the Nuclear Heat Capacity  
Measurement  
N. Wada et al., Physica C vol.157 pp.453 (1989)

ゼオライト中吸着ヘリウム  
和田信雄 他, 固体物理 vol.24 pp.75 (1989)

Direct Observation of Cu Spin Moments by the Nuclear Heat Capacity  
in  $La_{2-x}MxCuO_4$  ( $M=Sr$  and  $Ba$ )  
N. Wada et al., Proc. LT19 pp.0 (1990)

Temperature Linear Term and Jump at  $T_c$  in the Heat Capacity of  
 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$   
N. Wada et al., Proc. LT19 pp.0 (1990)

Kosterlitz-Thouless Superfluid Transition in  $^4He$  Films Adsorbed on  
Porous Glasses  
K. Shirahama et al., Proc. LT19 pp.0 (1990)

Size Dependent Kosterlitz-Thouless Superfluid Transition in Thin  
 $^4He$  Films Adsorbed on Porous Glasses  
K. Shirahama et al., Phys. Rev. Lett. vol.64 pp.1541 (1990)

工学部 : 原子力工学科 : 寺井研究室

Effects of Ion-Irradiation of High- $T_c$  Super Conductor  $Ba_2YCu_3O_7-\delta$   
T. Masegi et al., 1989 Intl. Chemical Congress of Pacific Basin  
Societies pp.506 (1989)

Effects of Ion Irradiation on the Critical Current Density of  
 $Ba_2YCu_3O_7-\delta$  Thin Films  
T. Masegi et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.L1521 (1989)

Effects of Ion-Irradiation and Thermal Annealing of High- $T_c$   
Superconductor  $Ba_2YCu_3O_7-\delta$   
T. Terai et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. (1990)

Modification of High  $T_c$  Superconductor by Irradiation  
T. Terai et al., 2nd Intel. Symposium of Advanced Nuclear Energy  
Research pp.425 (1990)

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> の水蒸気による特性変化と安定性評価  
古田泰他, 日本化学会第59春期年会 (1990)

工学部 : 工業化学科 : 北澤研究室

Bi-Pb-Sr-Ca-O Films Fabricated by Dip Coating Using the  
Alkoxide-Alkanolamine Method  
T. Nonaka et al., Physica C vol.C160 pp.517 (1989)

フローイングゾーン法による Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>-1Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> の単結晶育成  
元平直文, 他, 日本セラミックス協会学術論文誌 vol.97 pp.1009 (1989)

Why is Meissner Effect Dependent on Field Intensity and  
Surface-to-Volume Ratio of Samples in Oxide Superconductors?  
K. Kitazawa et al., Proc. of ISS'89 vol.0 pp.0 (1989)

Bi-Sr-Cu-O 系酸化物超伝導体の化学組成と超伝導特性  
中島弘晴 他, 粉体および粉末冶金 vol.37 pp.64 (1990)

溶融法で作製した Y Ba Cu O 超電導材料の臨界電流特性  
森田充 他, 低温工学 vol.25 pp.40 (1990)

Temperature Dependence of Anisotropic Lower Critical Fields in  
(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>  
M. Naito et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.4823 (1990)

工学部 : 材料学科 : 柴田研究室

Adiabatic Deformation of Austenitic Stainless Steel Sheet near  
Absolute Zero.  
K. Shibata et al., Prog. High Temperature Superconductivity  
vol.15 pp.485 (1989)

Unstable Deformation Behavior of Metallic Materials at Cryogenic  
Temperatures under Constant Loading Rate Condition  
K. Shibata et al., Annual Report of Engineering Institute, Fac.  
of Engineering, Univ. of Tokyo vol.48 pp.181 (1989)

VAMAS Interlaboratory Fracture Toughness Test at Liquid Helium  
Temperature  
K. Shibata et al., Advances in Cryogenic Engineering vol.36B  
pp.1053 (1990)

Effects of Heat Diffusion to Coolant on Serration at Very Low  
Temperatures  
K. Shibata, Advances in Cryogenic Engineering vol.36B pp.1087  
(1990)

Where is Yield Point on the Serrated Stress-Strain Curve Obtained  
at Very Low Temperatures? (Evaluation of Onset Stress of Serration  
at Very Low Temperatures)  
K. Shibata et al., Advances in Cryogenic Engineering vol.36B  
pp.1103 (1990)

- Mechanical Properties of High Manganese Steels Toughened by Post-Annealing Heat Treatments  
 K. Shibata et al., Advances in Cryogenic Engineering vol.36B pp.1257 (1990)
- Effect of Stiffness on Serrated Deformation at Very Low Temperatures under Constant Loadind Rate Condition and its Computer Simulation  
 K. Shibata and K. Fujita, Proc. 11th Int. Conf. Magmet Technology, Tsukuba pp.737 (1990)

工学部 :材料学科 : 菅野研究室

- 極低温用高強度高韌性アルミニウム合金の開発  
 菅野幹宏、伊藤吾朗, 軽金属奨学会第5回課題研究成果報告書

- Mechanical Properties of Some Al-Zn-Mg Base Alloys at Cryogenic Temperatures  
 G. Ito et al., Proc. Aluminum Alloy '90 pp.575 (1990)

工学部 :反応化学科 : 堀江研究室

- Photochemical Hole Burning of Tetraphenylporphin in Phenoxy Resin  
 K. Horie et al., Appl. Phys. Lett. vol.53 pp.935 (1988)

- Photochemical Hole Burning of Tetraphenylporphin in phenoxy resin at 4.2-80K  
 A. Furusawa et al., J. Appl. Phys. vol.66 pp.6041 (1989)

- Low Energy Excitation Modes of Amorphous Polymers Probed by Photochemical Hole Burning  
 A. Furusawa et al., Chem. Phys. Lett. vol.161 pp.227 (1989)

- Low Energy Excitation Modes of Amorphous Polymers and Structural Relaxation at Low Temperatures Probed by PHB  
 A. Furusawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.suppl.28 pp.247 (1989)

- Photochemistry in Polymer Solids. 9. Photoisomerization of Azobenzene in a Polycarbonate Film  
 I. Mita et al., Macromolecules vol.22 pp.558 (1989)

- Effect of Polimer Matrices on Photoisomerization of Azo-compounds  
 T. Naito et al., J. Photopolimer Science and technology vol.3 pp.29 (1990)

- Photochemical Hole Burning of Tetraphenylporphin in epoxy resin:  
 Effect of Crosslinked Structure  
 A. Furusawa et al., Appl. Phys. Lett. vol.57 pp.141 (1990)

工学部 :物理工学科 : 内田研究室

- Optical Study of the Metal-Insulator Transition on  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  Thin Films  
 H. Sato et al., Nature vol.338 pp.241 (1989)

Superconductivity Produced by Electron Doping in CuO<sub>2</sub>-Layered Compounds

H. Takagi et al., Phys. Rev. Lett. vol.62 pp.1197 (1989)

Electron and Hole Doping in Nd-based Cuprates with single-layer CuO<sub>2</sub> Sheets: Role of Doped Ce ions and 30-K Superconductivity

Y. Tokura et al., Phys. Rev. B vol.39 pp.9704 (1989)

New Family of Layered Copper Oxide Compounds with Ordered Cations: Prospective High-Temperature Superconductors

Y. Tokura et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.2568 (1989)

Muon-Spin-Rotation Study of Magnetism in La<sub>1.85</sub> Sr<sub>0.15</sub> CuO<sub>4</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> below 90mK

R.F. Kiefl et al., Phys. Rev. Lett. vol.63 pp.2136 (1989)

A Superconducting Copper Oxide Compound with Electrons as the Charge Carriers

Y. Tokura et al., Nature vol.337 pp.345 (1989)

New Double-Sheet Copper Oxide Compounds with BiO or TlO Bilayers

Y. Tokura et al., Nature vol.342 pp.890 (1989)

Anomalous Absence of Pressure Effect on Transition Temperature in the Electron-Doped Superconductor Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub>

C. Murayama et al., Nature vol.339 pp.293 (1989)

Superconductor-to-Nonsuperconductor Transition in (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> as Investigated by Transport and Magnetic Measurements

H. Takagi et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.2254 (1989)

Gap Observation by Tunneling Measurement on Superconducting Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> Thin Film: A Finite Energy Gap in Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>

H. Sato et al., Physica C vol.169 pp.391 (1990)

Anomalous Magnetoresistance in LaB<sub>6</sub> Thin Films

I. Terasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 pp.1017 (1990)

工学部 :物理工学科 : 内野倉研究室

Bi<sub>2</sub>(Sr<sub>2-x</sub>Lax)CuO<sub>y</sub>系 及び Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ca<sub>1-x</sub>Ndx)Cu<sub>20y</sub>系 単結晶の作製と評価  
竹林聖記他, 東京大学工学部総合試験所年報

酸化物高温超伝導体のマイクロ波領域の伝導特性に関する研究  
前田京剛他, 東京大学工学部総合試験所年報

ac-dc Conversion Effect in Ceramic Superconductor BaPb<sub>1-x</sub>BixO<sub>3</sub>  
S. Ikegawa et al., J. Appl. Phys. vol.64 pp.5061 (1988)

Study on the Preparation and the Physical Properties of a 110K (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> Superconductor

A. Maeda et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.L576 (1989)

Preparation and Physical Properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub>  
A. Maeda et al., Physica C vol.162-164 pp.1205 (1989)

- Tetragonal-to-Orthorhombic Transition and Disappearance of Superconductivity in the Pb-Doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  System  
A. Maeda et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.L1549 (1989)
- Preparation and Properties of Superconducting  $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $0 < y < 0.5$ ) Ceramics Sintered in  $\text{N}_2$  Gas Atmosphere  
T. Wada et al., Phys. rev. B vol.39 pp.9126 (1989)
- Molecular Beam Epitaxy growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films  
Y. Nakayama et al., physica C vol.162-164 pp.711 (1989)
- Preparation of the High-Quality Superconductor  $\text{La}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$   
T. Wada et al., J. Am. Ceram. Soc. vol.72 pp.2000 (1989)
- ac-dc Conversion Effect in Y-Ba-Cu-O Ceramics  
S. Ikegawa et al., J. Appl. Phys. vol.65 pp.2787 (1989)
- In situ Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films by Molecular Beam Epitaxy Technique with Pure Ozone  
Y. Nakayama et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.L1217 (1989)
- 1/f Conduction Noise in the High-Temperature Superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O System  
A. Maeda et al., Physica C vol.160 pp.443 (1989)
- Conductance Fluctuation of Bi-Sr-Ca-Cu-O System  
A. Maeda et al., Physica C vol.162-164 pp.1203 (1989)
- Effect of Substitution of 3d Metals for Cu in  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_0.6\text{Ca}_0.4)_3\text{Cu}_2\text{O}_y$   
K. Uchinokura et al., Physica C vol.162-164 pp.981 (1989)
- Epitaxial growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O Thin Films by Molecular Beam Epitaxy Technique with Shutter Control  
Y. Nakayama et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.L1809 (1989)
- AC and DC Responses of the Sliding CDW in the Low-Temperature Switching State of  $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$   
M. Notomi et al., Sysnthetic Metals vol.29 pp.F335 (1989)
- Switching of  $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$  at Low Temperatures. II. AC Conductivity in the Highly Conducting State  
M. Notomi et al., Phys. Rev. B vol.42 pp.3302 (1990)
- The Optical Study of the Doping Effect in Single-Crystal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{A})\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  (A=Y or Nd)  
I. Terasaki et al., Physica C vol.165 pp.152 (1990)
- Anomalous Magnetoresistnace in  $\text{LaB}_6$  Thin Films  
I. Terasaki et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 pp.1017 (1990)
- Switching of  $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$  at Low temperatures. I. Response to the DC Electric Field  
A. Maeda et al., Phys. Rev. B vol.42 pp.3290 (1990)
- Electric-Field Dependent Conduction by Sliding Charge-Density Waves in Transition-Metal Trichalcogenides  
A. Maeda and K. Uchinokura, J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 pp.234 (1990)

Physical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  ( $n=1, 2, 3$ )  
A. Maeda et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.6418 (1990)

電荷密度波と雜音  
前田京剛, 固体物理 vol.25 pp.61 (1990)

Broadening of the Resistive Transition Investigated by the  
Conductance-Fluctuation Measurement  
A. Maeda et al., Proc. LT19 (1990)

Substitution of 3d Metals for Cu in  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_0.6\text{Ca}_0.4)_3\text{Cu}_2\text{O}_y$   
A. Maeda et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.4112 (1990)

Broadening of the Resistive Superconducting Transition under the  
Magnetic Field Investigated by the Conduction Noise Measurement  
A. Maeda et al., Proc. Conf. High-Tc Superconductivity (1990)

Superconducting Properties of  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$  investigated by  
Electromagnetic Field in Microwave and Radio-Frequency Regions  
A. Maeda et al., Proc. Conf. High-Tc Superconductivity (1990)

Unusual Physical Properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  Family Materials  
A. Maeda et al., Advances in Superconductivity II, Proc. ISS'89  
pp.525 (1990)

The Optical Properties of the Doped Holes in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}, \text{Nd})\text{Cu}_2\text{O}_8 + \delta$   
and  $(\text{Nd}, \text{Sr})\text{Co}_3$   
I. Terasaki et al., Proc. LT19 (1990)

### 先端研 : 岡部研究室

Low Temperature Fabrication of Y-Ba-Cu-O Thin Films by Means of  
Reactive A.C. Sputtering  
G. Matsubara and Y. Okabe, Extended Abst. of 6th Intl. Workshop  
on Future Electron Device pp.19 (1989)

YBCO/YBCO : F/Nb Tunnel Junctions  
T. Matsui et al., Extended Abst. of 6th Intl. Workshop on Future  
Electron Device pp.193 (1989)

Fabrication of Y-Ba-Cu-O/Nb Josephson Tunnel Junctions  
A. Nakayama et al., Extended Abst. of 6th Intl. Workshop on  
Future Electron Device pp.199 (1989)

Prospects and Possible Applications of High Tc Josephson Junctions  
Y. Okabe, Extended Abst. of 6th Intl. Workshop on Future  
Electron Device pp.423 (1989)

Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O thin Films and Fabrication of  
Bi-Sr-Ca-Cu-O/Nb Josephson Tunnel Junctions  
A. Nakayama and Y. Okabe, Extended Abst. of 1989 Intl.  
Superconductivity Electronics Conference pp.36 (1989)

Preparation of Y-Ba-Ba-O Thin Films by Means of Reactive AC  
Sputtering  
G. Matsubara et al., Extended Abst. of 1989 Intl.  
Superconductivity Electronics Conf. pp.105 (1989)

- Injection Controlled Superconducting Links  
K. Takeuchi and Y. Okabe, Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.1810 (1989)
- High-Tc Superconductor Josephson Junctions of Layered Structure  
Y. Okabe, Proc. 8th Symposium on Future Electron Devices pp.281 (1989)
- YBCO/YBCO:F/Nb Tunnel Junctions  
T. Matsui et al., Extended Abst. of 1989 Intl. Superconductivity Electronics Conference pp.222 (1989)
- Fabrication of YBCO/barrier/YBCO Structure Junctions  
T. Matsui et al., Proc. ISS'89 pp.249 (1989)
- Josephson Junctions with Links of Super-Normal Bilayer  
M. Takatsu and Y. Okabe, Jpn. J. Appl. Phys. vol.28 pp.1802 (1989)
- 低温センター：大塚研究室
- Static Magentic Susceptibility of Si:P across the Metal-Insulator transition  
Y. Ootuka and N. Matsunaga, J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 pp.1801 (1990)
- Magnetic Susceptibility of Ge:Sb  
N. Matsunaga and Y. Ootuka, Solid State Commun. vol.75 pp.255 (1990)
- 農学部：水産学科：水産学第3研究室
- Astrogorgiadiol and Astrogorgin, Inhibitors of Cell Division in Fertilized Starfish Eggs, from a Gorgonian Astrogorgia SP.  
N. Fusetani et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.7079 (1989)
- Haliclamines A and B, Cytotoxic Macroyclic Alkaloids from a Sponge of the Genus Haliclona  
N. Fusetani et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.6891 (1989)
- Kalihinene and Isokalihinol B, Cytotoxic Diterpene Isonitriles from the Marine Sponge Acanthella Klethra  
N. Fusetani et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.3599 (1990)
- Stellettamide A, An Antifungal Alkaloid from a Marine Sponge of the Genus Stelletta  
H. Hirota et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.4163 (1990)
- 農学部：農芸化学科：植物栄養・肥料科学研究室
- Ultrastructure of the Thylakoid Membrane in Tomato Leaf Chloroplast Revealed by Liquid Helium Rapid-Freezing and Substitution-Fixation Method  
N. Nishizawa and S. Mori, Plant Cell Physiol. vol.30 pp.1 (1989)

植物細胞のエンドサイトーシスとエキソサイトーシス  
西沢直子、森敏、植物細胞工学 vol.1 pp.82 (1989)

農学部：農芸化学科：生物有機化学研究室

Structure of Demethylallosamidin as a Insect Chitinase Inhibitor  
A. Isogai et al., Agric. Biol. Chem. vol.53 pp.2825 (1989)

Syringostatins, Novel Phytotoxins Produced by Pseudomonas Syringae  
pv. Syringae  
A. Isogai et al., Agric. Biol. Chem. vol.53 pp.3117 (1989)

Structures of Syringostatins A and B, Novel Phytotoxins Produced by  
Pseudomonas Syringae pv. Syringae Isolated from Lilac Blights  
A. Isogai et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.695 (1990)

Structure of Phytotoxin Syringomycin Produced by a Sugar Cane  
Isolate of Pseudomonas Syringae pv. Syringae  
N. Fukuchi et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.1589 (1990)

農学部：農芸化学科：有機化学研究室

(E)- and (Z)-Tetradecenyl Formate, Potent Sex Pheromone Mimics  
against the Yellow Peach Moth  
K. Mori et al., Liebigs Ann. Chem.

Synthesis of Both the Enantiomers of Hauptmann's Periplanone-A and  
Clarification of the Structure of Persoons's Periplanone-A  
S. Kuwahara and K. Mori, Tetrahedron

Synthesis of  
(4R\*,5R\*,6S\*,7E\*,9E\*)-4,6,8-Trimethyl-7,9-undecadien-5-ol and Its  
Isomers to Determine the Relative Stereochemistry of the Female  
Specific Compound of the Woodroach Cryptocercus ....  
K. Mori et al., Liebigs Ann. Chem.

Clarification of the Structure of Persoons's Periplanone-A, an  
Artifact Derived from Hauptmann's Periplanone-A  
S. Kuwahara and K. Mori, Tetrahedron Lett. vol.30 pp.7447 (1989)

Synthetic Confirmation of the Structure of the Rearrangement  
Product of Periplanone-A  
K. Mori and Y. Igarashi, Tetrahedron Lett. vol.30 pp.5145 (1989)

Chemistry of the American Cockroach Pheromone  
K. Mori and S. Kuwahara, Pure & Appl. Chem. vol.62 pp.1307 (1990)

理：分光化学センター研究室

The Wetting Rearrangement of Chiral Phosphinothioates Induced by  
the Tin-lithium Transmetalation  
T. Kawashima et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.201 (1989)

- A Conformational Study on Highly Crowded  
1,3,5-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]benzene Derivatives  
R. Okazaki et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.493
- Estimation of Bulkiness of a Highly Sterically Demanding  
2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl Group  
R. Okazaki et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.791
- The Optically Active Phosphinodithioates. Synthesis and Conversion  
to the Optically Active Phosphine Sulfides  
T. Kawashima et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.849
- 2,4,6-Tri-t-butylselenobenzaldehyde, the First Stable  
Selenoaldehyde  
R. Okazaki et al., J. Am. Chem. Soc. vol.111 pp.5949 (1989)
- Photoreaction of 3-Azido-5,7-di-t-butyl-2,1-benzoisothiazole.  
Spectroscopic Detection of a Thionitroso Intermediate  
R. Okazaki et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.2083
- New Reactions of a Thionitrosoarene  
M. Takahashi et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.2087
- Selective  $\beta$ -C- and  $\beta$ -S-Glycosylation of 2-Deoxyribofuranose  
Derivatives Controlled by the 3-HydroxyProtective Group  
Y. Ichikawa et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. vol.62 pp.845 (1989)
- Asymmetric [2+2] Cycloaddition Reaction Catalyzed by a Chiral  
Titanium Reagent  
Y. Hayashi et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.793
- Stereoselective Synthesis of  $\beta$ -2-Deoxyribonucleosides from  
1-O-Acetyl-3-O-[2-(methylsulfinyl)ethyl]-2-deoxyribose  
T. Okauchi et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.801
- Kinetic Resolution of  $\alpha$ -Arylcarboxylic Acid Derivatives by a  
Catalytic Use of a Chiral Titanium Alkoxide  
K. Narasaka et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.1187
- Asymmetric Diels-Alder Reaction Catalyzed by a Chiral Titanium  
Reagent  
K. Narasaka et al., J. Am. Chem. Soc. vol.111 pp.5340
- Characterization of the Chiral Titanium Reagent Prepared from  
Tartrate-derived Chiral Diol and Titanium Dichloride Diisopropoxide  
N. Iwasawa et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.1581
- Asymmetric Intramolecular Diels-Alder Reaction Catalyzed by the  
Chiral Titanium Reagent  
N. Iwasawa et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.1947
- Enantio- and Diastereoselective Synthesis of Carbocyclic Oxetanocin  
Analogs  
Y. Ichikawa et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. vol.1989 pp.1919

The Addition Reaction of  $\beta$ -Keto Carboxylic Acids to Olefinic Compounds by the Use of Mn(III) Tris(2-pyridinecarboxylate) as an Oxidant

K. Narasaka et al., Chem. Lett. vol.1989 pp.2169

New 7,24-Tirucalladiene-type Triterpenoids from Picrasma quassioides BENNETT

Y. Niimi et al., Chem. Pharm. Bull. vol.37 pp.57 (1989)

Structure of Kaimonolide A, a Novel Macrolide Plant Growth Inhibitor from a Streptomyces Strain

A. Hirota et al., Agric. Biol. Chem. vol.53 pp.2831 (1989)

Haliclamines A and B, Cytotoxic Macroyclic Alcaloids from a Sponge of the Genus Haliclona

N. Fusetani et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.6891 (1989)

Astrogordiadiol and Astrogorgin, Inhibitors of Cell Division in Fertilized Starfish Eggs, from a Gorgonian Astrogorgia Sp.

N. Fusetani et al., Tetrahedron Lett. vol.30 pp.7079 (1989)

Thermal Decomposition of t-Butyl(nitro)molomonitrile: Evidence for the Generation of a t-Butyl Cation via Facile Carbon-Carbon Bond Heterolysis

T. Mitsuhashi and H. Hirota, J. Chem. Soc., Chem Commun. vol.1990 pp.324

Facile Carbon-Carbon Bond Heterolysis. SN1-E1 Reactions of t-Cumyl and t-Butyl Substituted Tricyanomethanes

H. Hirota and T. Mitsuhashi, Chem. Lett. vol.1990 pp.803

Structure of a Novel Steroidal Saponin, Pachastrelloside A, Obtained from a Marine Sponge of the Genus Pachastrella

H. Hirota et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.3321 (1990)

Stellettamide A, an Antifungal alkaloid from a Marine sponge of the Genus Stelletta

H. Hirota et al., Tetrahedron Lett. vol.31 pp.4163 (1990)

Dynamic Stereochemistry of Molecular Gears, 9-Benzyltryptcene and 9-Phenoxytryptcene, Studied by  $^{13}\text{C}$  Dynamic NMR Spectroscopy and Molecular Mechanics Calculations

G. Yamamoto, Tetrahedron Lett. vol.46 pp.2761 (1989)

理学部 : 化学科 : 岩村研究室

フェニルメチレン基を有するテトラフェニルボルフィリンおよびその亜鉛錯体の発生。ボルフィリン環を通してのジフェニルカンベン単位間の交換相互作用

古賀登, 岩村秀, 日本化学会誌 pp.1456 (1989)

Photoreaction of 3-Azido-5,7-di-t-butyl-2,1-benzisothiazole. Spectroscopic Detection of a Thionitroso Intermediate

R. Okazaki et al., Chemistry Lett. pp.2083 (1989)

Magnetic Coupling of Two Triplet Phenylnitrene Units Joined Through an Acetylenic or a Diacetylenic Linkage

H. Iwamura and S. Murata, Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.176 pp.33 (1989)

Magnetic Properties of Microcrystalline "Poly(PhenylDiacetylenes)" Carrying Radical or Carbene Centers on the Side Chains

N. Koga et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.173 pp.39 (1990)

#### 理学部 : 化学科 : 黒田研究室

New Molecular Conductors,  $\alpha$ - and  $\beta$ -(EDT-TTF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] Metal with Anomalous Resistivity Maximum vs. Semiconductor with Mixed Stacks

R. Kato et al., Chemistry Lett. pp.1839 (1989)

Preparation and Characterization of the Cation Radical Salts of Phthalocyanine and Tetrabenzoporphyrin

K. Yakushi et al., Synthetic Metals vol.29 pp.F95 (1989)

Electrochemical Preparation and Characterization of the Radical Salts of (Phthalocyaninato)nickel, NiPc(SbF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>, and NiPc(AsF<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>

K. Yakushi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn vol.62 pp.687 (1989)

Reflectance Spectra of [M(dmit)<sub>2</sub>] Salts

H. Tajima et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.181 pp.233 (1990)

Reflectance Spectra of DCNQI Salts

H. Tajima et al., The Physics and Chemistry of Organic Superconductors pp.49 (1990)

Polarized reflectance Spectra of DCNQI Salts

K. Yakushi et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.181 pp.217 (1990)

Magnitization and Meissner Effect of Organic Superconductor  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>

M. Tamura et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 pp.1753 (1990)

#### 理学部 : 植物学科 : 生態研究室

Heat-Stability of Iron-Sulfer Centers and P-700 in Photosystem I Reaction Center Complexes Isolated from the Thermophilic Cyanobacterium Synechococcus elongatus

K. Sonoike et al., Plant Cell Physiol. vol.31 pp.865 (1990)

#### 理学部 : 物理学科 : 十倉研究室

Similarity and Dissimilarity in Transport Properties of Electron- and Hole-doped High-T<sub>c</sub> Cuprate

H. Takagi et al., Physica C

Doping Effect on the Transport and Optical Properties of P-type and N-type Cuprate Superconductors

S. Uchida et al., Physica C

Extended Family of New Bi-2222 Superconducting Cuprates  
T. Arima et al., Physica C

Asymmetric-to-Centrosymmetric Structure Change of Molecules in  
Squaric Acid Crystal  
Y. Moritomo et al., J. Chem. Phys.

Temperature Induce Neutral-Ionic Transition in  
Tetramethylbenzidine-tetracyanoquinodimethane  
Y. Iwasa et al., Phys. Rev. B

Photo-induced Valence Instability in Organic Molecular Compound  
Tetrathiafulvalene (TTF)-chloranil  
S. Koshihara et al., Phys. Rev. B

New Double-Sheet Copper-Oxide Compounds with BiO or TlO Layers  
Y. Tokura et al., Nature vol.342 pp.890 (1989)

物質について  
十倉好紀, パリティ vol.別冊6 pp.6 (1989)

A New Family of Layered Copper Oxide Compounds with Ordered Cation:  
Prospective High-Temperature Superconductors  
Y. Tokura et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.2568 (1989)

Superconductor to Non-superconductor Transition in  $(La_{1-x}Sr_x)2CuO_4$   
as Investigated by Transport and Magnetic Measurements  
H. Takagi et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.2254 (1989)

Electron Doped Superconductivity in CuO<sub>2</sub>-layered Compounds with  
Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Structure  
H. Takagi et al., Proc. MRS Spring Meeting (1989)

Strong Dependence of Tc on Hole Concentration in CuO<sub>2</sub> Sheets  
Y. Tokura et al., Mechanism of High Temperature Superconductivity  
(1989)

Physical Properties of High-Tc Oxide Superconductors - Effect of  
Doping on the Electron State  
S. Uchida et al., Strong Correlation and Superconductivity pp.194  
(1989)

Neutron and Electron Diffraction Study of the Electron-Doped  
Superconductor Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>  
F. Izumi et al., Physica C vol.158 pp.433 (1989)

Extensive Study of the Optical Spectra for High-Tc Cuprates and  
Related Oxides  
S. Uchida et al., Mechanism of High Temperature Superconductivity  
pp.197 (1989)

Anomalous Absence of Pressure Effect on Transition Temperature in  
Electron-Doped Superconductor Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>  
C. Murayama et al., Nature vol.339 pp.293 (1989)

Optical Excitation in CuO<sub>2</sub> Sheets Doped and Undoped with Electron  
Y. Tokura et al., Physica C vol.162-164 pp.1231 (1989)

電子をキャリヤーとする新しい高温超伝導体  
十倉好紀, 化学と工業 vol.42 pp.1790 (1989)

Origin of the Electronic States near the Fermi Level in High Tc Superconductors

A. Fujimori et al., Phys. Rev. B vol.40 pp.7303 (1989)

Dynamical Aspects of Photo-induced Phase Transition in Polydiacetylenes

K. Ishikawa et al., Synth. Metals vol.28 pp.D605 (1989)

Static Magnetic Order in Electron-Superconductor Related Compounds  
G.M. Luke et al., Physica C vol.162-164 pp.825 (1989)

Syntheses and properties of Single CuO<sub>2</sub>-Sheet Compounds - Charge-Transfer Gap and Charge-Doping Effect

Y. Tokura et al., Proc. 2nd Intl. Symp. Superconductivity (1989)

Switching Effect in Organic Charge Transfer Complex Crystals

Y. Iwasa et al., Appl. Phys. Lett. vol.55 pp.2111 (1989)

Pressure-induced Neutral-to-ionic Phase Transition in Organic Charge-transfer Crystals of Tetrathiafulvalene-p-benzoquinone Derivatives

H. Okamoto et al., Phys. Rev. B vol.39 pp.10693 (1989)

Domain-wall Dynamics in Organic Charge-transfer Compounds with One-dimensional Ferroelectricity

Y. Tokura et al., Phys. Rev. Lett. vol.63 pp.2405 (1989)

Intrinsic Negative-resistance Effect in Mixed-stack Charge-transfer Crystals

Y. Iwasa et al., Phys. Rev. B vol.39 pp.10441 (1989)

CuO<sub>2</sub>面の電子ドーピングによる超伝導

十倉好紀, バリティ vol.別冊6 pp.144 (1989)

High-Temperature Superconductivity Produced by Electron-Doping in CuO<sub>2</sub>-Layered Compounds

Y. Tokura et al., Proc. Tsukuba Seminar on High Tc Superconductivity pp.193 (1989)

CuO<sub>2</sub>单層を有する新しい高温超伝導体 - ホール超伝導体と電子超伝導体  
, 固体物理 vol.24 pp.559 (1989)

新しい高温超伝導体 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>(Ln<sub>1-x</sub>Cex)2Cu<sub>2</sub>O<sub>10+y</sub>  
有馬孝尚、十倉好紀, 固体物理 vol.25 pp.272 (1990)

新しい高温超伝導体の設計 - 構造分類法とその応用 -  
十倉好紀, バリティ vol.5 pp.34 (1990)

Antiferromagnetic Nuclear Resonance of Cu in Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>

Y. Yoshinari et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.59 (1990)

Cu-O Network Dependence of Electronic Parameters in High-Tc Superconductor-Related Compounds

Y. Tokura et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.11657 (1990)

Reversible and Irreversible Thermochromic Phase Transition in Single Crystals of Polydiacetylenes Substrated with Alkyl-urethanes  
S. Koshihara et al., J. Chem. Phys. vol.92 pp.7581 (1990)

Cu K-Edge X-Ray-Absorption Near-Edge Structure and Electronic Structure of  $Nd_{2-x}CeCuO_4-y$  and  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$   
N. Kosugi et al., Phys. Rev. B vol.41 pp.131 (1990)

Sensitization of Photochromism in Polydiacetylene Films by Phthalocyanine Layer  
K. Fukagai et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.29 pp.L977 (1990)

Exciton States of Polysilanes as Investigated by Electro-absorption Spectra  
H. Tachibana et al., Solid State Commun. vol.75 pp.5 (1990)

#### 理学部 : 物理学科 : 小林(孝)研究室

Relaxation Dynamics of Photoexcitations in Polydiacetylene Films.  
M. Yoshizawa et al., IEEE J. Quantum Electron. vol.QE-25 pp.2532 (1989)

Ultrafast Dephasing Measurement by Transient Four-Wave Mixing  
K. Misawa and T. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.182A pp.125 (1990)

Femtosecond Spectroscopy of Poly(3-Methylthiophene) Films  
U. Stamm et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol.182A pp.147 (1990)

#### 理学部 : 物理学科 : 小林(俊)研究室

Experiments on random Josephson Network  
S. Kobayashi, Physica B vol.152 pp.223 (1988)

NMR in Aluminum Small Particles in High Magentic Field  
S. Kobayashi et al., Z. Phys. D vol.12 pp.399 (1989)

Nuclear Spin Relaxation Anomaly in Small Copper Particles  
T. Goto et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.3788 (1989)

Anomalous Current-Volatage Characteristics in a Network of Small Josephson Junctions  
F. Komori et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.797 (1989)

Hall Coefficient of a Persistemt Photoconductor near the Metal-Insulator Transition  
S. Katsumoto et al., Solid State Commun. vol.71 pp.441 (1989)

Variable Range Hopping Conduction in  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As:Si$   
S. Katsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.2634 (1989)

Dielectric Constant Measurement near the Metal-Insulator Transition in  $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$   
S. akatsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. vol.58 pp.791 (1989)

Anomalous Current-Voltage Characteristics in Small Josephson Junction Networks

F. Komori et al., Proc. 3rd Int. Symp. Foundation of Quantum Mechanics pp.270 (1989)

Application of In-Beam Perturbed Angular Distribution to the Study of High-Tc Oxides

F. Komori et al., Jpn. J. Appl. Phys. vol.29 pp.L594 (1990)

### 理学部 : 物理学科 : 坪野研究室

Dynamic Null Tests of the Fifth Force

N. Akasaka et al., Proc. of the Fifth Marcel Grossmann Meeting pp.1591 (1989)

A New Cryogenic Detector for Continuous Gravitational Radiation

K. morimoto et al., Proc. of the Fifth Marcel Grossmann Meeting pp.1719 (1989)

Analysis of Data Recorded by a 100-kg Cryogenic Antenna after SN1987A

T. Suzuki et al., Proc. of the Fifth Marcel Grossmann Meeting pp.1815 (1989)

Coupling of Vibration Modes in a Resonant Antenna for Gravitational Radiation

A. Mizutani and K. Tsubono, Phys. Lett. vol.A139 pp.457 (1989)

### 重力波の計測技術

坪野公夫, 計測と制御(計測自動制御学会誌) vol.29 pp.11 (1990)

### 理学部 : 物理学科 : 二宮研究室

Photoluminescence from Optically Induced Metastable States in a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

T. Tada and T. Ninomiya, J. Non-cryst. Solids vol.114 pp.88 (1989)

Photoluminescence Peak Shift with Increasing Temperature and Excitation Intensity in a-Si:H

A. Yamaguchi et al., Solid State Commun. vol.71 pp.233 (1989)

Photoluminescence Decay in a-Si:H/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:H Multilayers

K. Murayama et al., Philosophical Magazine B vol.60 pp.137 (1989)

Photoluminescence related to Optically Induced Metastable Centers in a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

T. Tada and T. Ninomiya, Solid State Commun. vol.71 pp.247 (1989)

Photoluminescence from Optically Induced Metastable States in a-As<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>

T. Tada and T. Ninomiya, Review of Solid State Science vol.4 pp.539 (1990)

Transport Properties of Photoexcited Carriers in a Fibonacci  
Superlattice

A.A. Yamaguchi et al., Solid State Commun. vol.75 pp.955 (1990)

理学部 :物理学科 : 壽榮松研究室

High Stage Graphite Intercalation Compounds of Rare Earth Metals  
and Alkali-Metal Vapor-Transport Technique

T. Takamoto et al., Synthetic Metals vol.34 pp.53 (1989)

Magnetic Phase Transition of Oxygen Layer on Graphite

Y. Murakami et al., UT-MSL Newsletter vol.8 pp.30 (1989)

Magnetic Phase transition of Oxygen Monolayer on Exfoliated  
Graphite

Y. Murakami and H. Suematsu, Surf. Sci. (1990)

Magnetic Phase Transition of Oxygen Monolayer

H. Suematsu and Y. murakami, J. Magn. Magn. Mater. (1990)

低温センターだより編集委員会

(1990. 12 現在)

編集委員長

小林俊一センター長 理・物理 (4157)

編集委員

池 畑 誠一郎 理・物理 (4161)

坪 野 公 夫 理・物理 (4142)

田 島 裕 之 理・化学 (4333)

内 田 慎 一 工・物工 (7760)

前 田 京 剛 工・物工 (6848)

柴 田 浩 司 工・金属材料 (7147)

小宮山 進 養・基礎科 (93-453)

大 野 公 一 養・化学 (93-255)

湯 本 昌 医・解剖 (3335)

西 沢 直 子 農・農芸化学 (5107)

大 塚 洋 一 低温セ (2860)

島 田 宏 低温セ (2861)