

断熱消磁装置製作の歴史と 磁性グループの研究

榎 敏明

1969年学部卒
1974年博士課程修了

辻川郁二先生没 10 年記念講演会
「分光化学と磁気化学を基盤とした物性化学」
平成 29 年 4 月 15 日 (土) 13 時~19 時
京都大学 大学院理学研究科 セミナーハウス

私の辻川研でのテーマと卒業後

1968-1969年 卒業研究

“断熱消磁装置の作成と $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁性”

1969-1971年 修士論文研究

“ランダム希釈磁性体 $\text{Co}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{SO}_4$ の磁気相転移”

1971-1974年 博士論文研究

“ランダム希釈磁性体 $\text{Ni}_p\text{Mg}_{(1-p)}(\text{OH})_2$ の相転移” 単位取得退学

1974-1977年 オーバードクター

1977-1987年 分子科学研究所

1984年 Massachusetts Institute of Technology 客員研究員

1987-2012年 東京工業大学

1969年当時の磁性グループ

小林はな子先生(助手)

多核錯体の磁性

交流磁化率 (Hartshorn bridge)

大橋憲太郎 (D1)

パルス磁場装置の制作 + グラファイト層間化合物 $C(FeCl_3)/C(FeCl_2)$

堀場正雄 (M2)

パルス磁場装置の制作

榎敏明 (B4)

断熱断熱消磁装置の制作

堅田玄宥さんの制作を受継ぐ

1969-1979年頃の断熱断熱消磁装置を用いた実験

榎敏明 ランダム希釈磁性体の相転移

小林本忠 KC_8 の超伝導





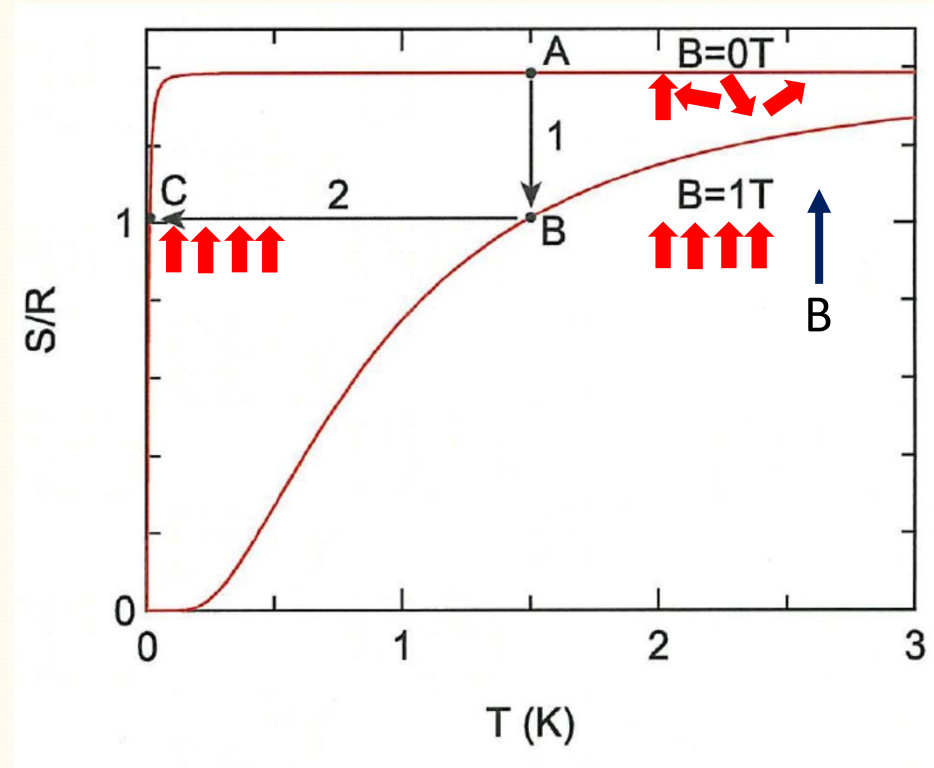
辻川郁二教授
京都大学理学部
化学教室
1969年

極低温センター
桜谷、榎、三浦
1969



断熱断熱消磁装置の制作

1966-1971 堅田、榎
極低温(0.03 – 1.2 K)での磁気測定

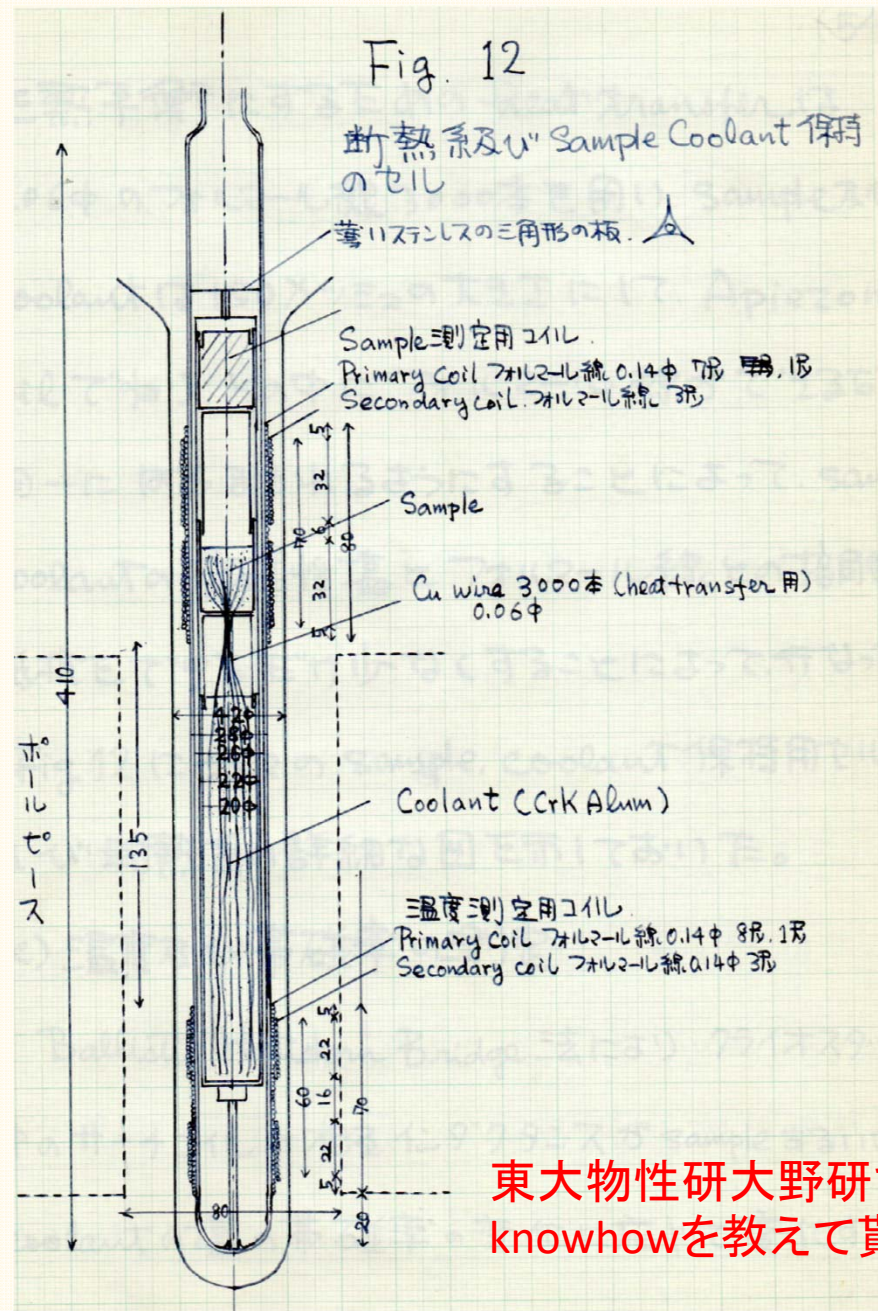
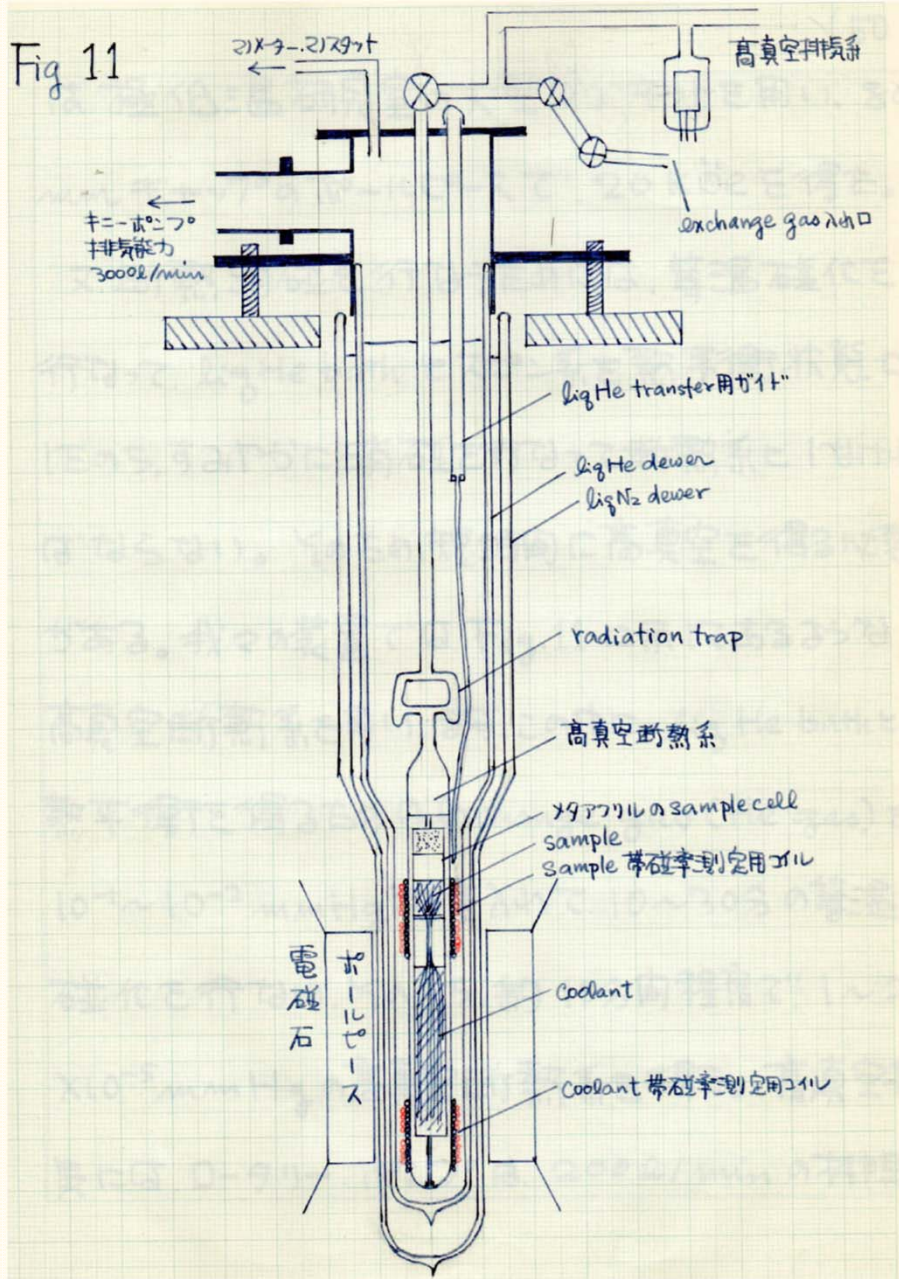


1. 等温磁化 → 2. 断熱消熱
温度が下がる

スピン系のエントロピーを下げることでより低温が得られる

断熱消磁装置の制作図 (榎修士論文(1971))

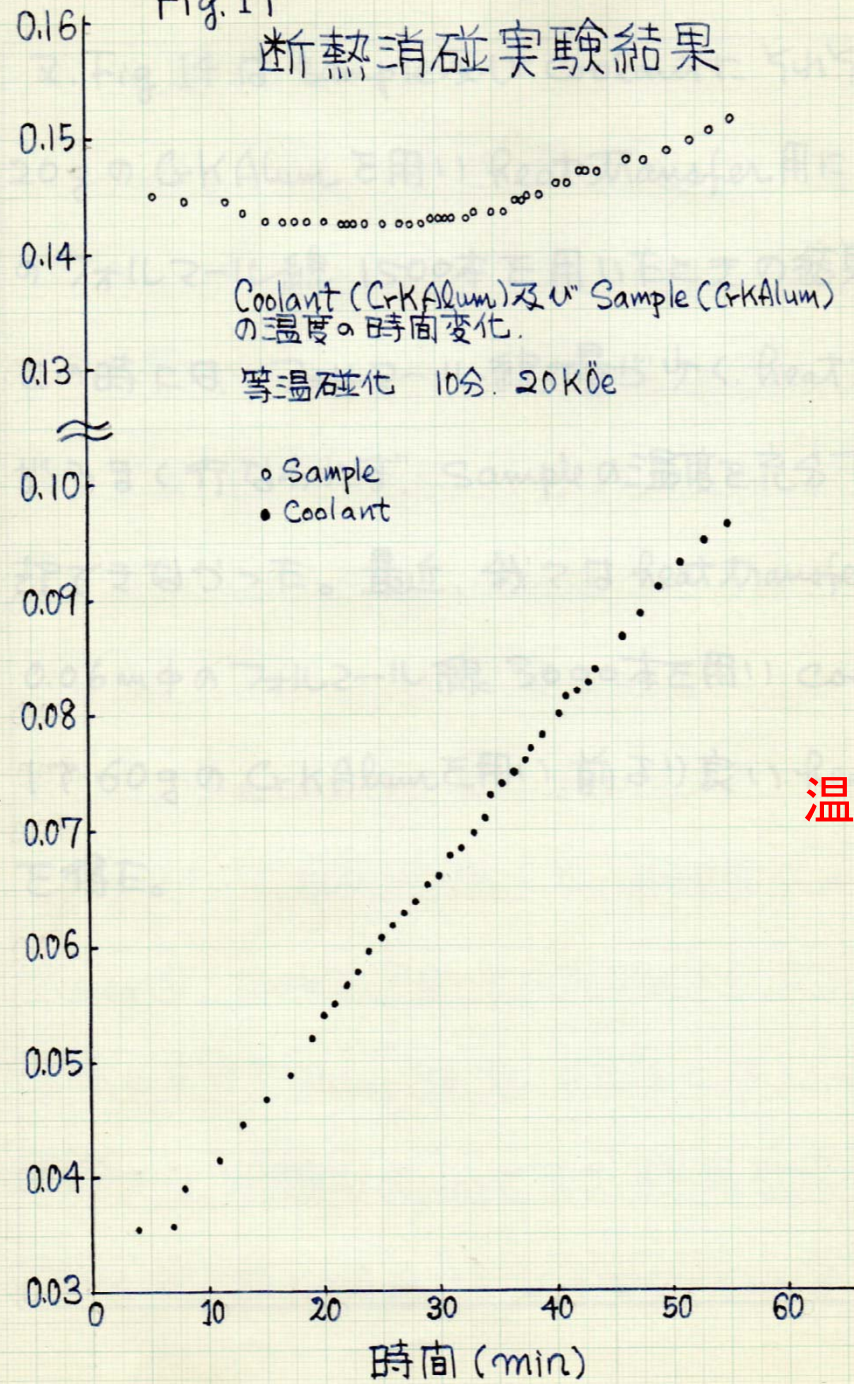
卒論では1 K以下迄下がる



東大物性研大野研で knowhowを教えて貰う

Fig. 14

断熱消磁実験結果



温度が0.03 Kまで下がる

最初の論文

断熱消磁を用いた種の最初の論文

高木研(金物)との協同実験

MAGNETIC PROPERTIES OF ORGANIC STABLE RADICALS. IV.

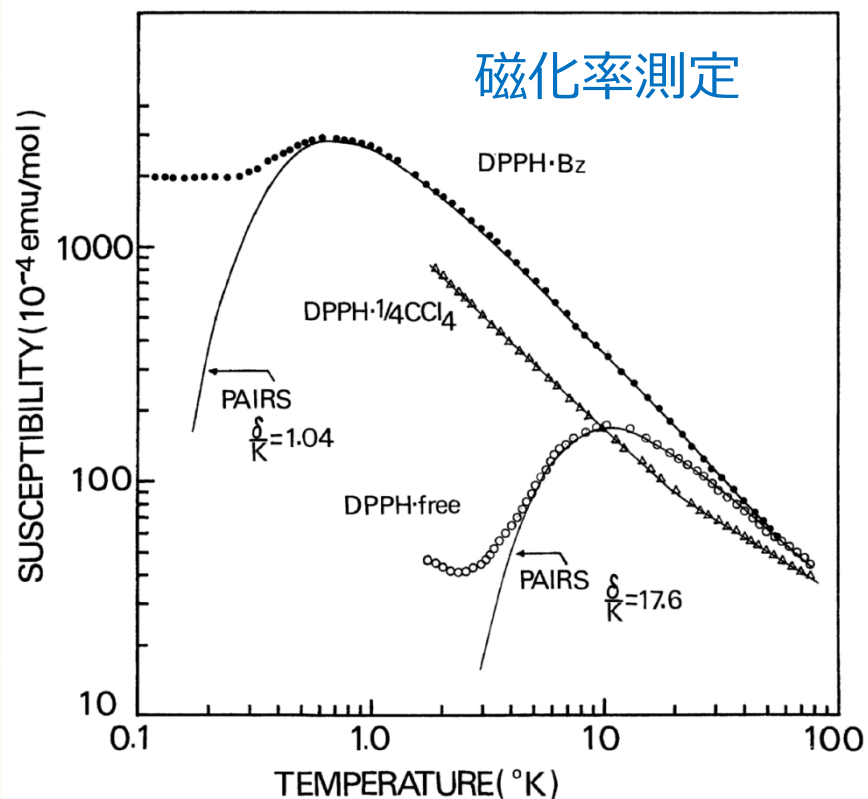
DPPH AND ITS SOLVENT COMPLEXES

Teruaki FUJITO, Toshiaki ENOKI, Hiroaki OHYA-NISHIGUCHI
and Yasuo DEGUCHI*

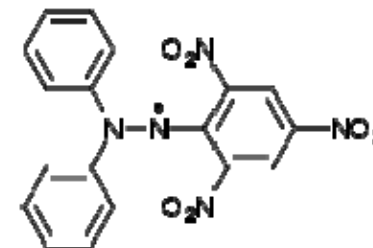
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts & Sciences, Kyoto University,
Sakyo-ku, Kyoto

指導教授
辻川郁二先生



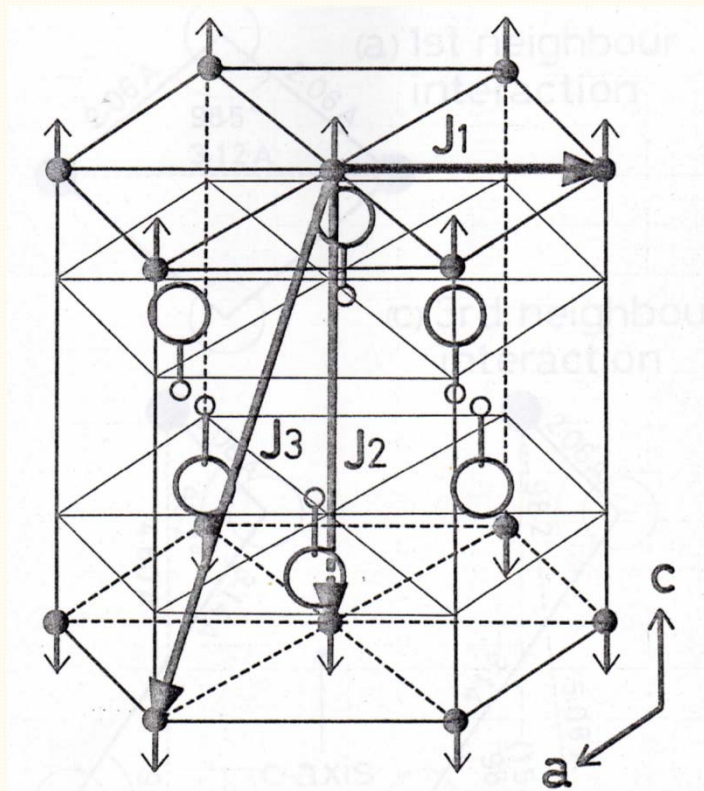
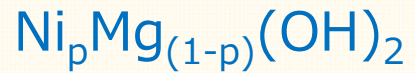
...c stable radicals, DPPH and its
Susceptibility of solvent free
well fitted to the pair model
at 0.65°K but remains constant
Weiss-constants: $\theta_{\text{High}} = -26.0^{\circ}$ K
tion of the last complex in low
half of that of high temperature



DPPH有機中性ラジカルスピンの
反強磁性転移 0.65 K

断熱消磁装置

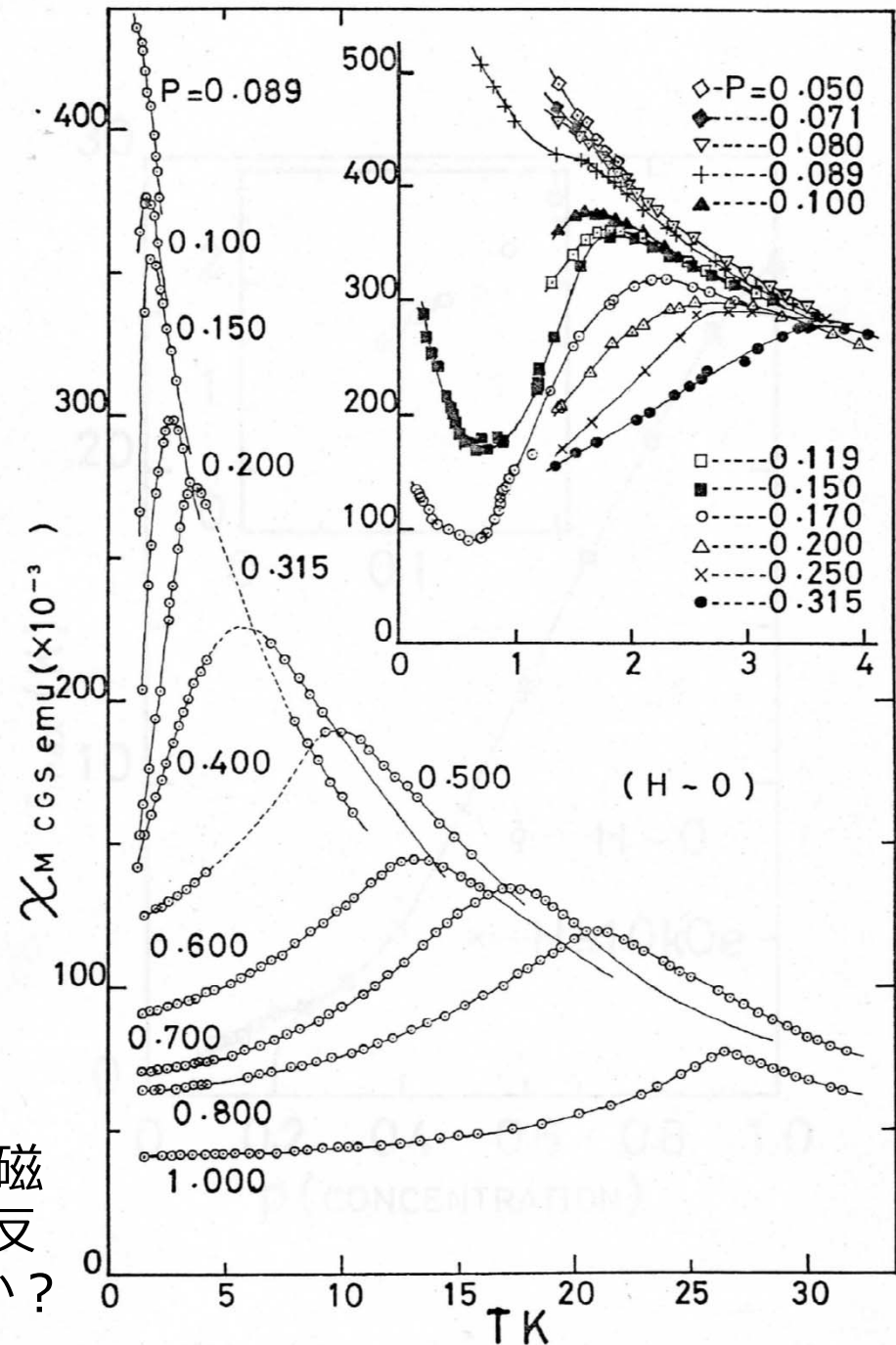
ランダム希釈磁性体の相転移



メタ磁性体

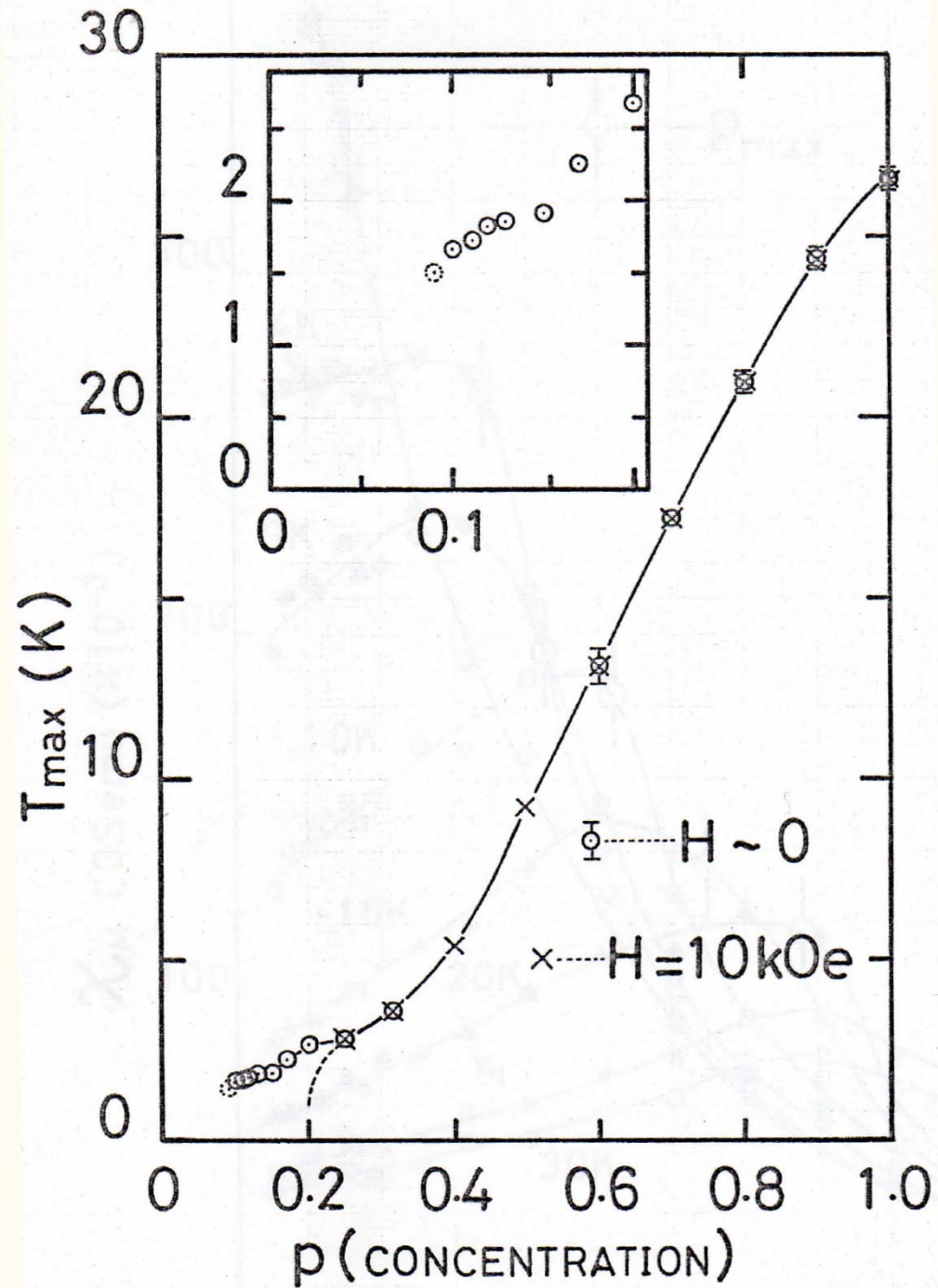
面内強磁性+面間反強磁性

Ni(S=1)の2次元反強磁性格子を非磁性イオンMgで置換することにより、反強磁性転移はどのように壊れて行くか？



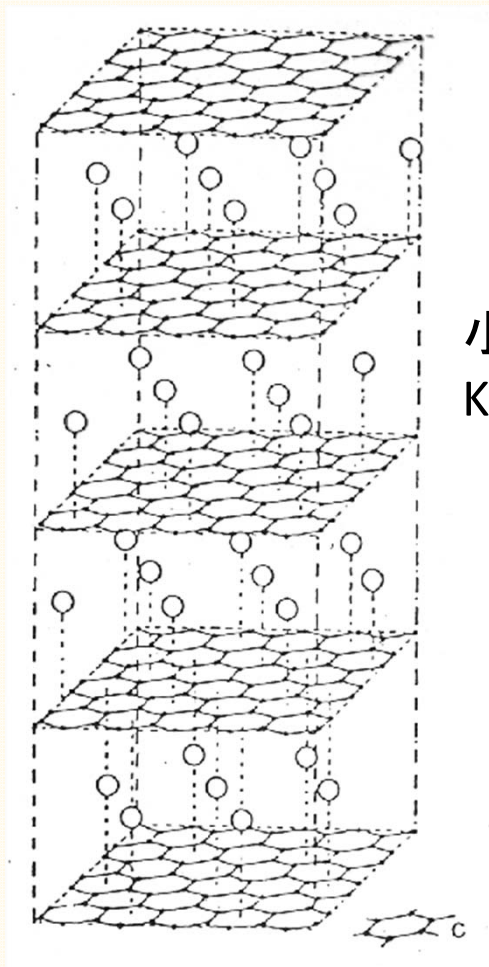
反強磁性相転移
臨界濃度 $p_c \sim 0.1$

反強磁性秩序は消滅
スピン系の多体効果

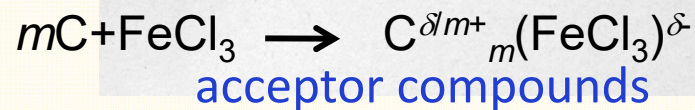
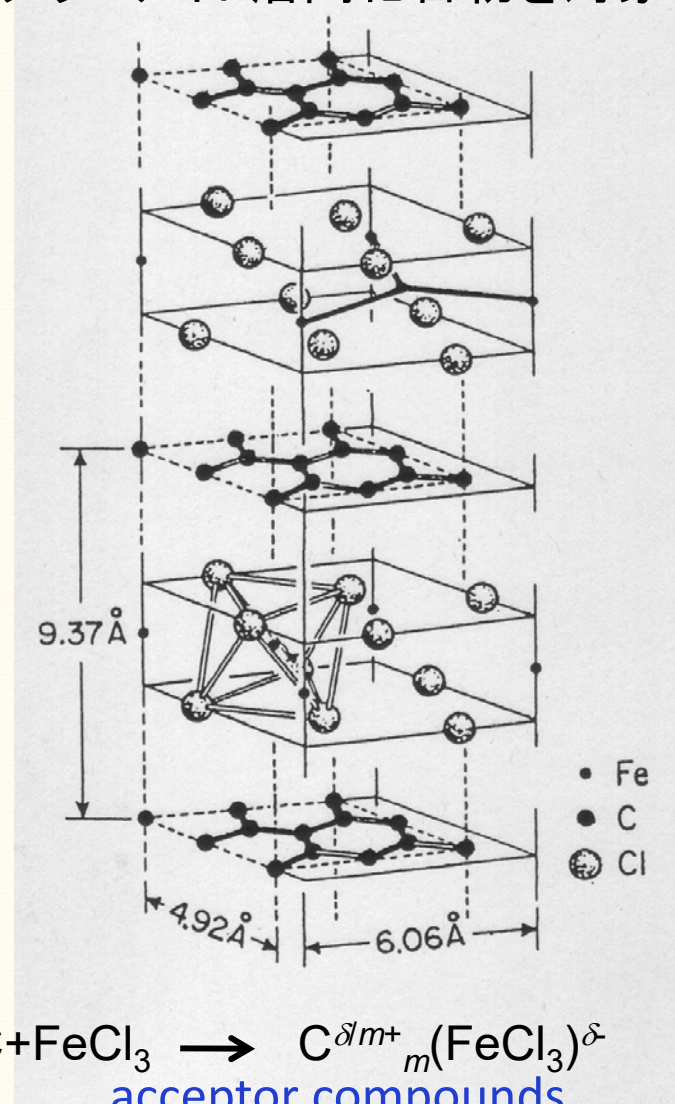


Graphite intercalation compounds (グラファイト層間化合物)
 charge transfer between graphite and intercalates

大橋憲太郎 C(FeCl₃)/C(FeCl₂)
 辻川研で最初にグラファイト層間化合物を対象とする



小林本忠
 KC₈の超伝導

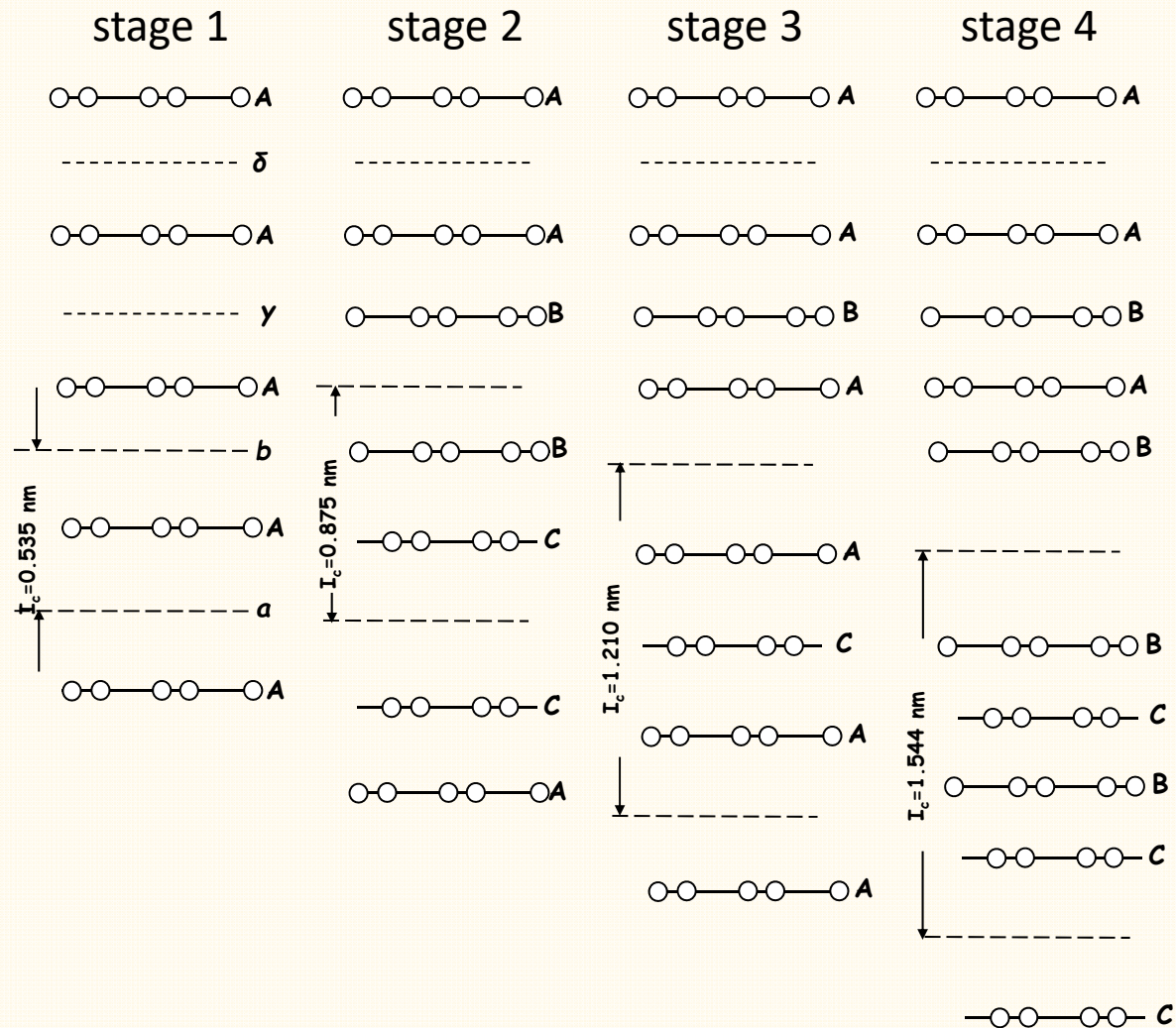


intercalates

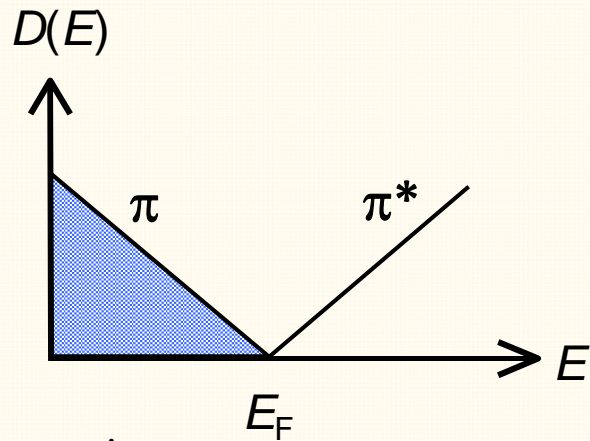
(guest species (atoms, molecules) inserted in the graphitic galleries)

donors	acceptors
Li, K, Rb, Cs	Br, ICl, Ibr, IF ₅ ,
Ca, Sr, Ba	MgCl ₂ , FeCl ₂ , FeCl ₃ , NiCl ₂ ,
Sm, Eu, Yb,	AlCl ₃ , SbCl ₅ , AsF ₅ , SbF ₅ , NbF ₅ ,
K-Hg, K-NH ₃ , K-H	CrO ₃ , MoO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄ ,
K-THF, K-C ₆ H ₆ ,	H ₃ PO ₄ , HF, HBF ₄
K-DMSO ((CH ₃) ₂ SO)	
Rb-Hg, Ca-NH ₃ , Eu-NH ₃	

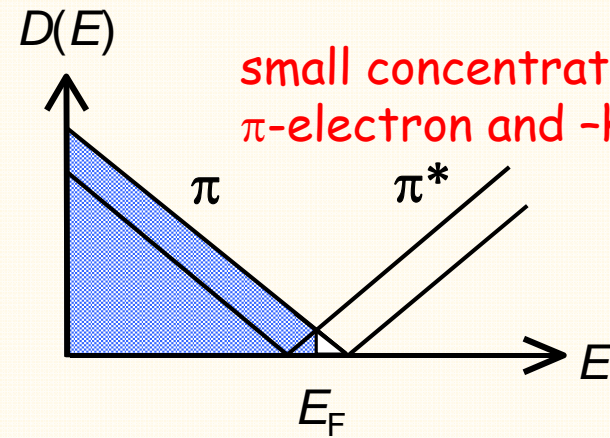
stacking structure staging phenomenon
 long periodicity



electronic structure of graphite intercalation compounds

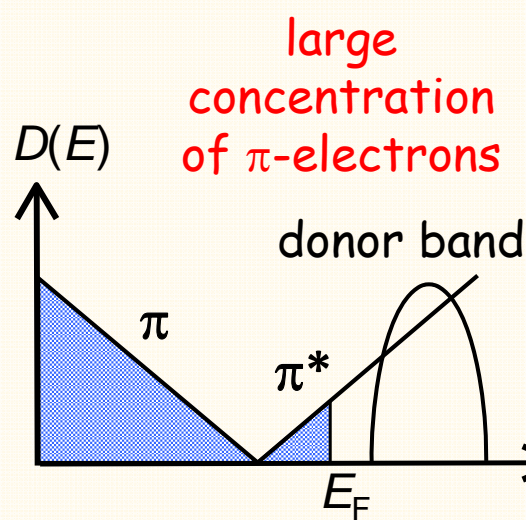


graphene; zero-gap semiconductor

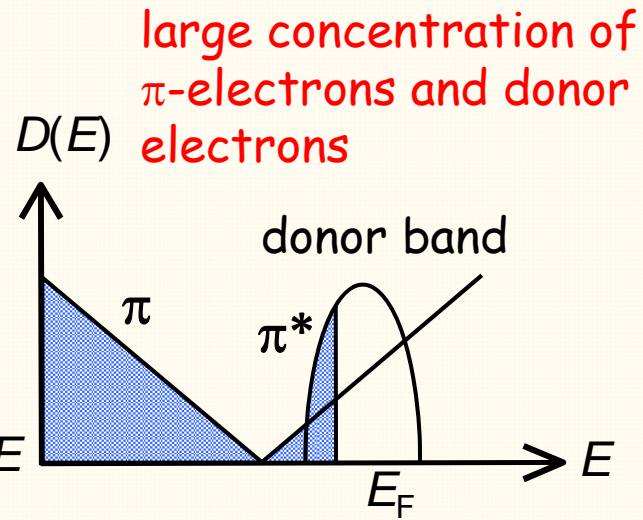


graphite; semimetal

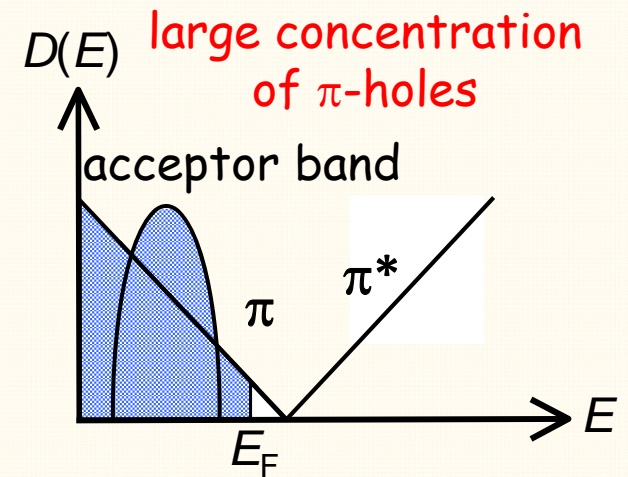
chemical carrier doping



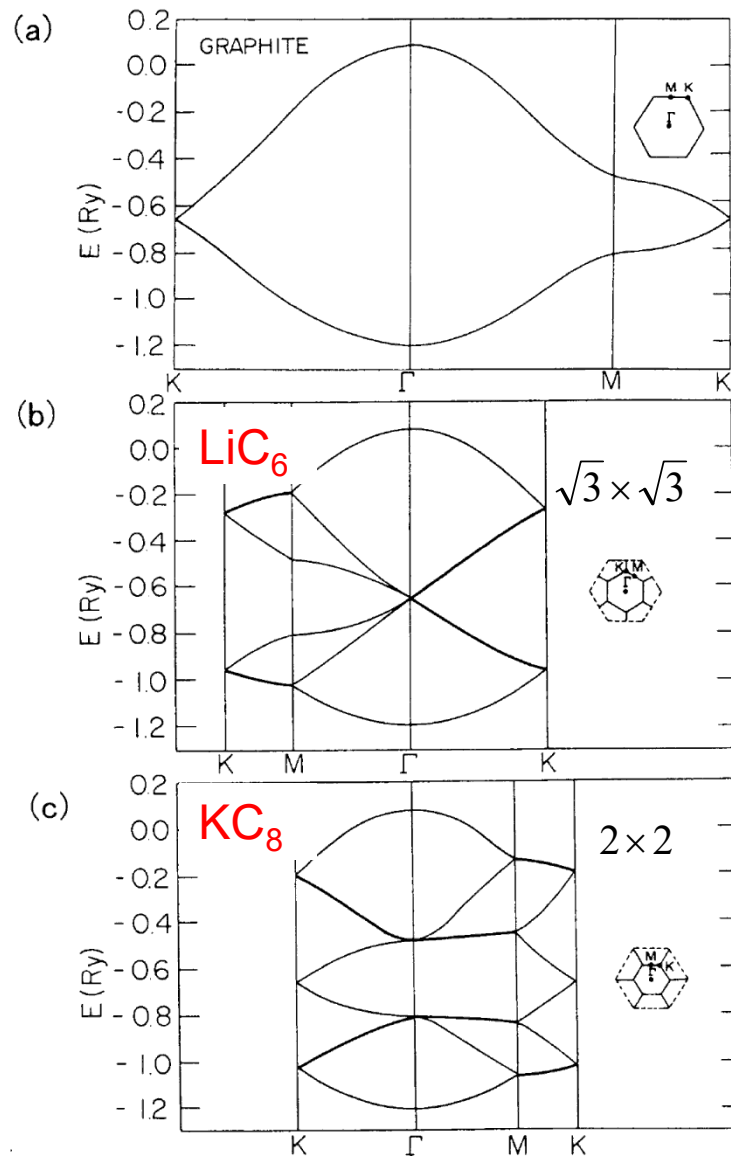
donor-graphite intercalation compounds
2D metal



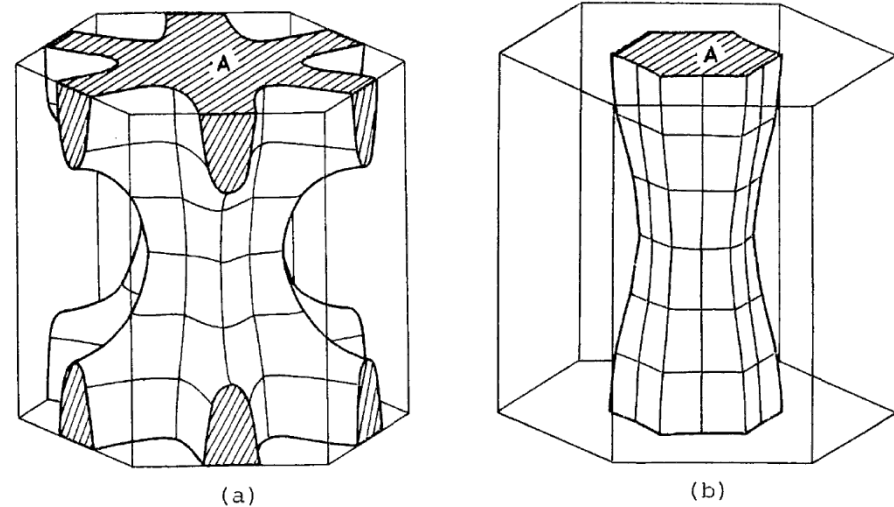
acceptor-intercalation compounds
2D metal



zone folded effect on the electronic structure in graphite intercalation compounds



Fermi surfaces of LiC_6



lower band

upper band

T. Ohno, J. Phys. Soc. Jpn, 1980

Journal of the Physical Society of Japan
Vol. 50, No. 10, October, 1981, pp. 3245–3253

Potassium Concentration Dependence of the Superconductivity in the Potassium Graphite Intercalation Compounds

Mototada KOBAYASHI and Ikuji TSUJIKAWA

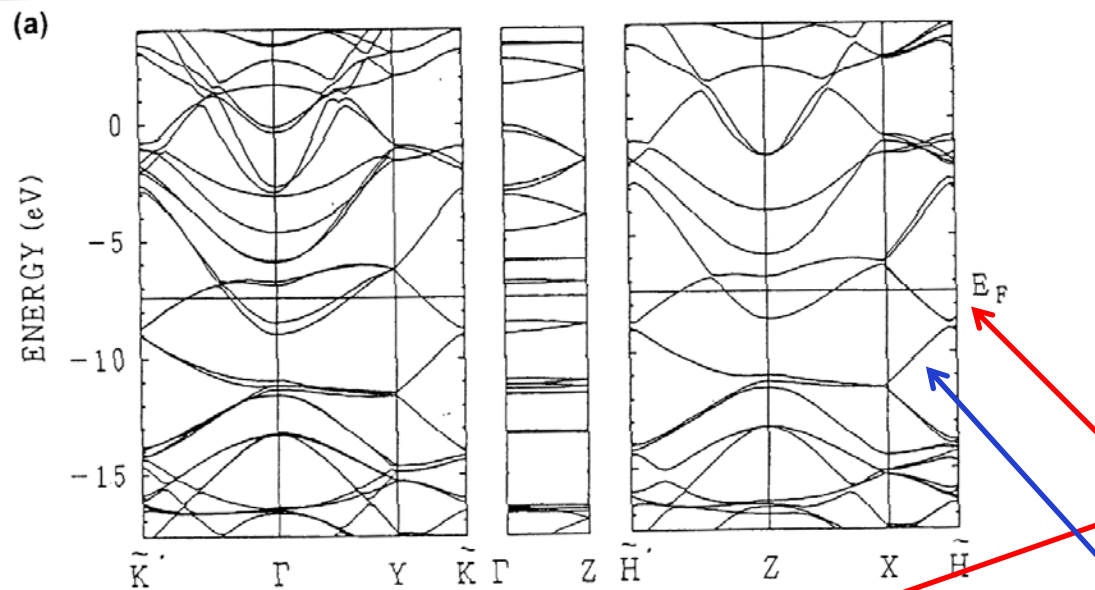
*Department of Chemistry, Faculty of Science,
Kyoto University, Kyoto 606*

(Received January 14, 1981)

小林本忠
KC₈の超伝導(1981)

Magnetic susceptibilities have been measured at temperatures down to 60 mK by AC Hartshorn bridge method for the potassium graphite intercalation compounds with several compositions (C_{8.0}K~C_{21.6}K) prepared by the use of HOPG. T_c is nearly constant to be ~150 mK for C_{8.0}K~C_{14.7}K, while no transition is found down to 60 mK for C_{16.7}K and C_{21.6}K. As the K concentration is decreased, the superconducting characteristic changes from type II to type I for the magnetic field H parallel to the layers, while it maintains type I for H perpendicular to the layers. The superconducting fluctuation above T_c , the effective mass ratio and the curvature of H_{c2} versus T curve are investigated; all of them lead to the result that 3D character increases with the decrease of the K concentration. The constancy of T_c above the critical K concentration is also discussed.

Electronic structure of KC_8 band calculation and angle-resolved photoelectron experiment

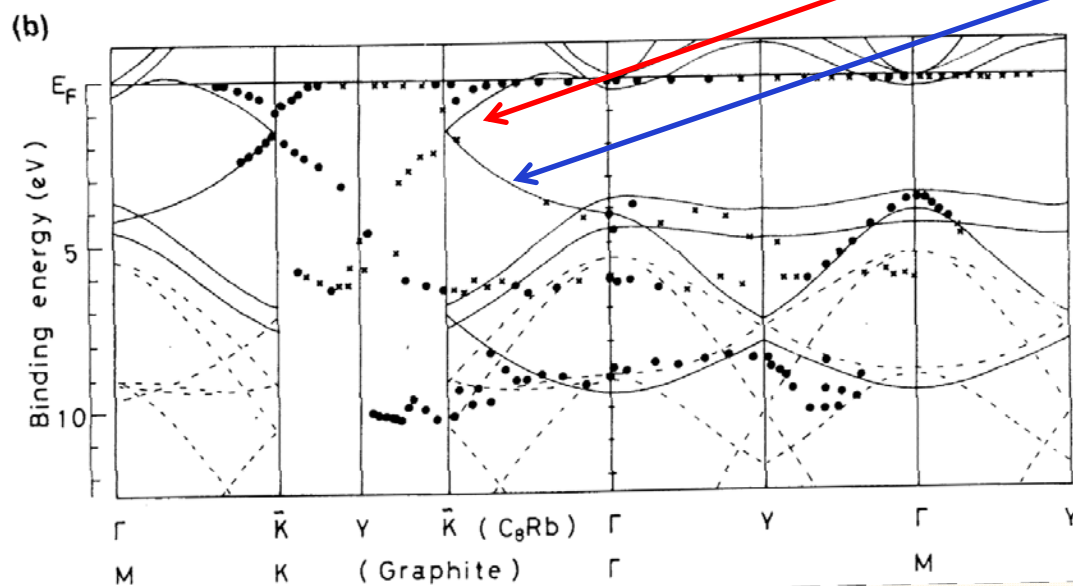


S. Mizuno, J. Phys. Soc. Jpn., 1987

上村洸先生 東大物理

π^* -band

π -band



N. Gunasekara, Z. Phys., 1988

理論から π バンド起源であることが証明される

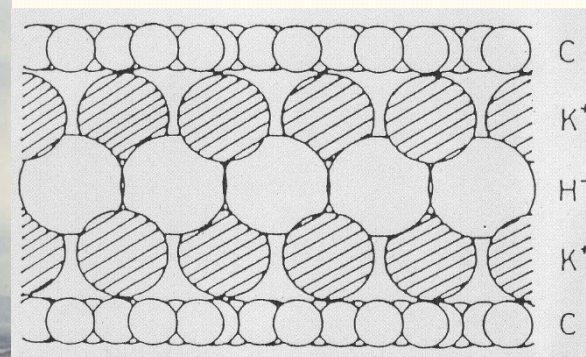
interlayer state (C3s軌道成分がグラフェン層間に存在)

分子科学研究所 極低温センター助手
1977-1987

井口洋夫教授

研究所創設 1975

グラファイト層間化合物 KC_8 への水素吸蔵
有機伝導体 (齋藤軍治氏)



グラファイト層間に
2次元金属水素形成

Massachusetts Institute of Technology 1984

客員研究員

Mildred S. Dresselhaus (1931-2017)

Shubnikov-de Haas oscillations

強磁場中での水素吸蔵 KC_8 の電子構造研究 (Francis Bitter Magnet Lab)

ナノテクの始まり

National Nanotechnology Initiative ナノテクノロジー国家戦略(クリントン政権)

責任者 ミルドレッド S. ドレスセルハウス教授

大統領自由メダル(Presidential Medal of Freedom) (2015)



ボストン1984

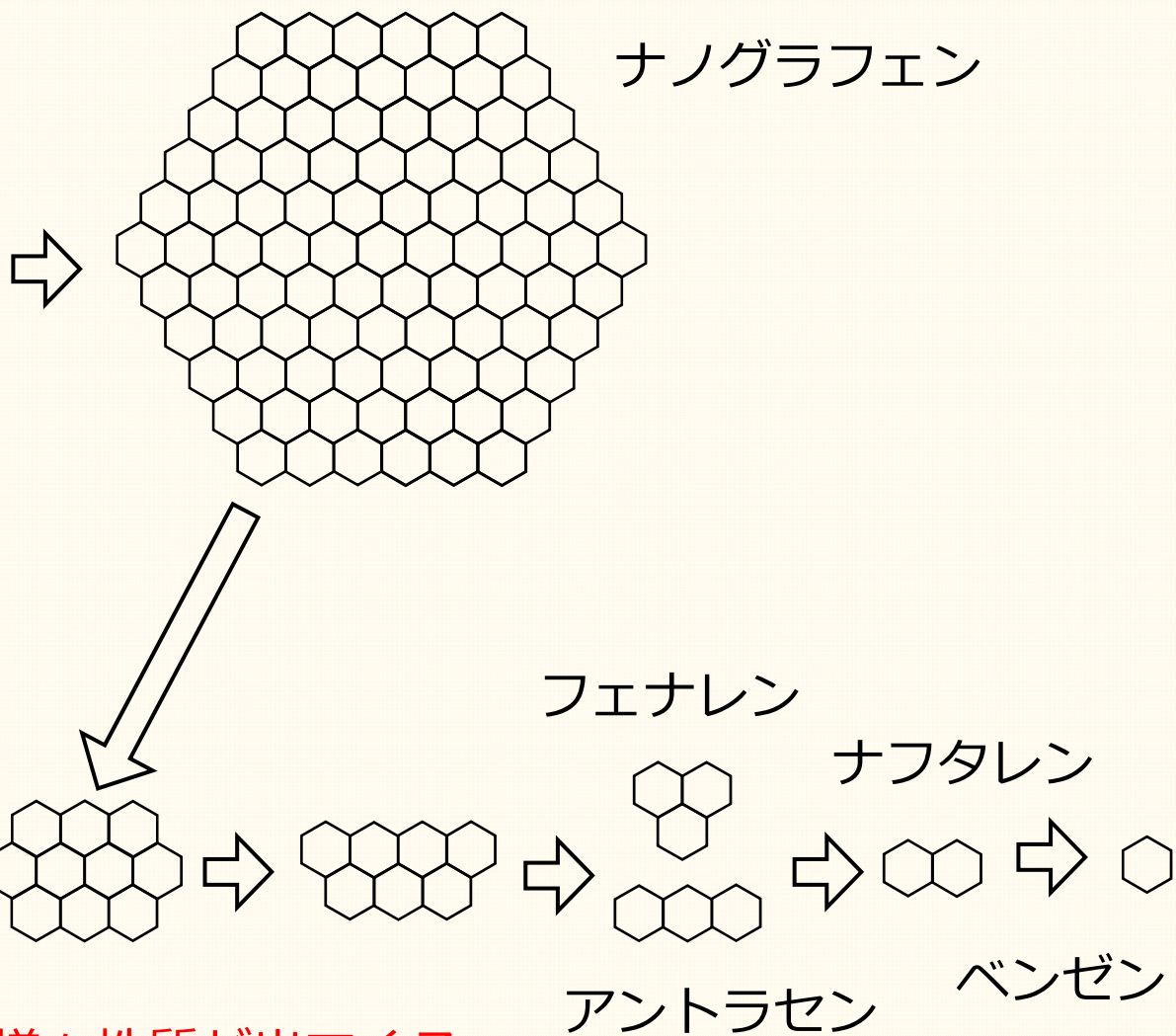
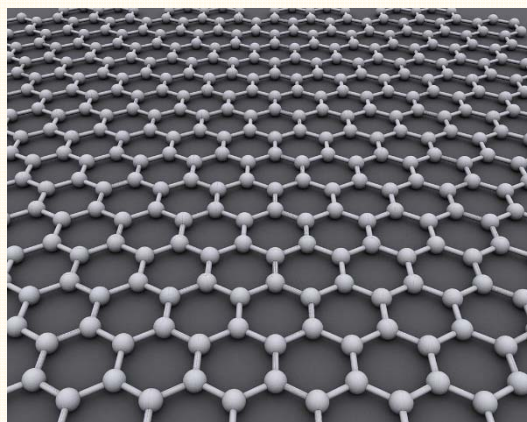
<http://www.hunter.cuny.edu/communications/pressroom/news/hunter-alumna-mildred-dresselhaus-wins-the-presidential-medal-of-freedom>

東京工業大学 1987-2012



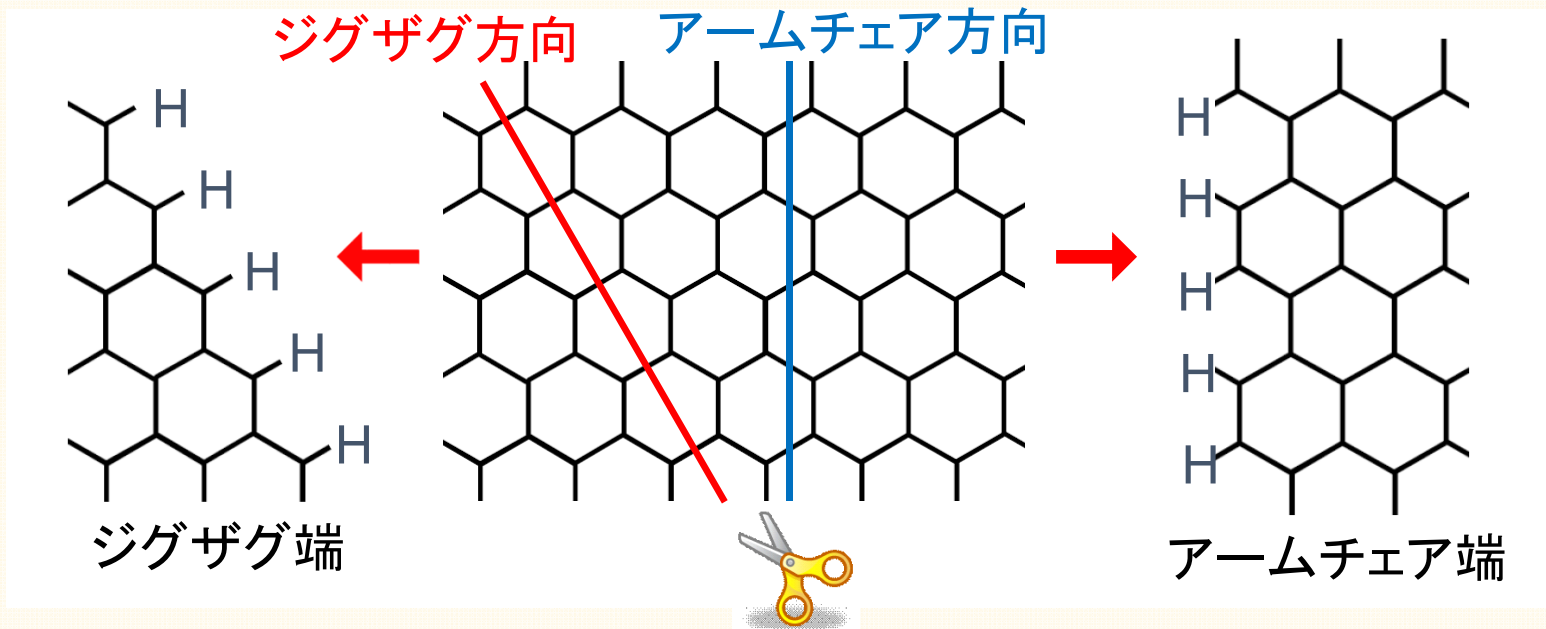
ナノグラフェン

グラフェンを切っていくとナノグラフェンを経て最後はベンゼンになる

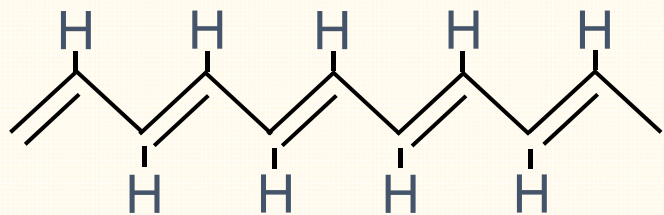


幾何学構造の違いにより様々な性質が出てくる

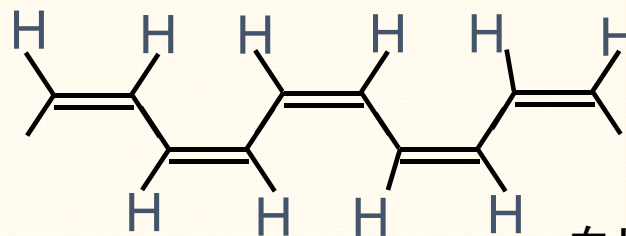
グラフェンの端構造 (水素原子で端を結合させる)



端の幾何構造に依存して電子の性質が大きく変化する
(ジグザグ端/アームチェア端)



トランス-ポリアセチレン



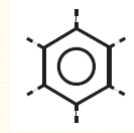
シス-ポリアセチレン

白川英樹博士
2000年 ノーベル化学賞

graphene and edge effect for chemists and physicists

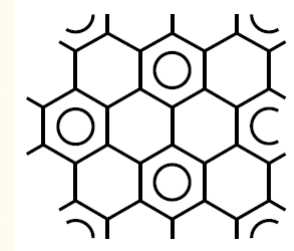
chemistry aspect
aromaticity

Clar's aromatic sextet rule



aromatic sextet

graphene



aromaticity 1/3

chemically active

physics aspect

massless Dirac fermion (relativistic wave equation)
in the bipartite lattice

zero-gap semiconductor
with linear bands ($\propto \mathbf{p}$)

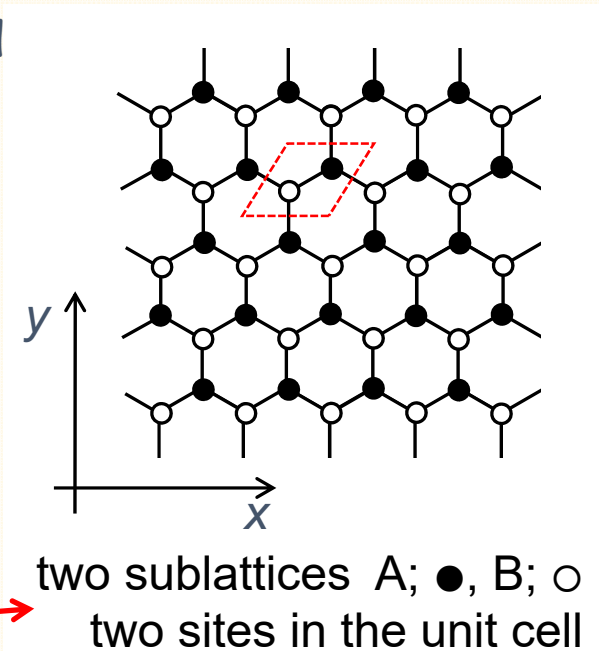
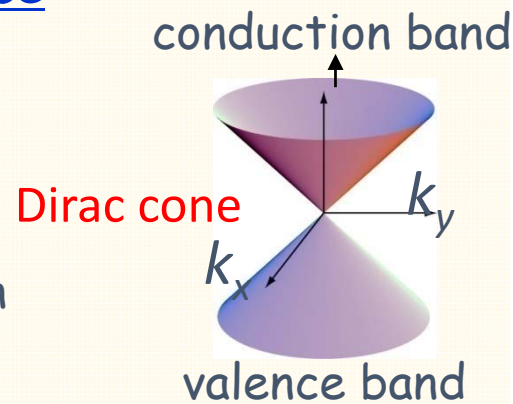
$$\hat{H} = v_F \sigma \mathbf{p} \quad \text{Weyl equation}$$

momentum \mathbf{p}

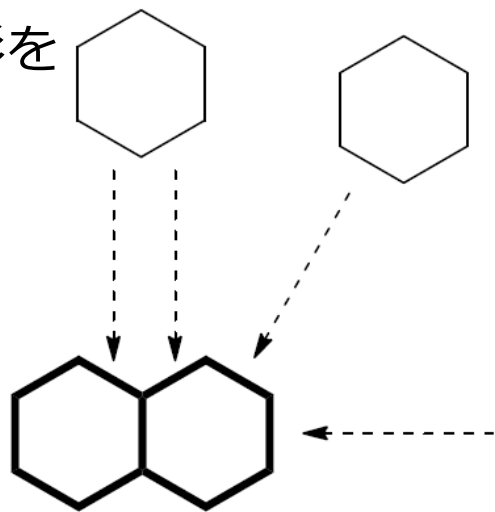
Fermi velocity $v_F \approx (1/300)c$

pseudo-spin $\sigma \uparrow\downarrow$

degree of freedom; 2

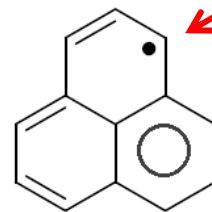
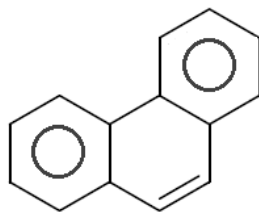
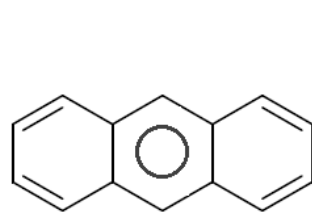
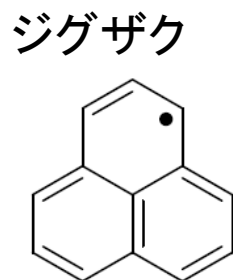
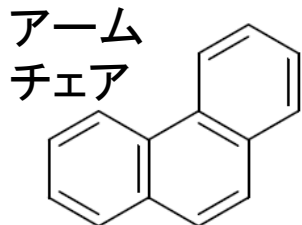
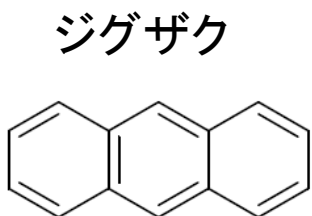


六角形(ベンゼン)の図形をくっつけてみる

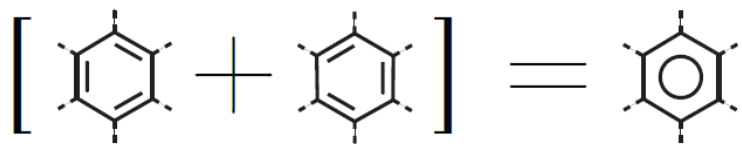


3個目の六角形が付く場合の数は3 (3種類)

3種はそれぞれ異なる性質を持つ



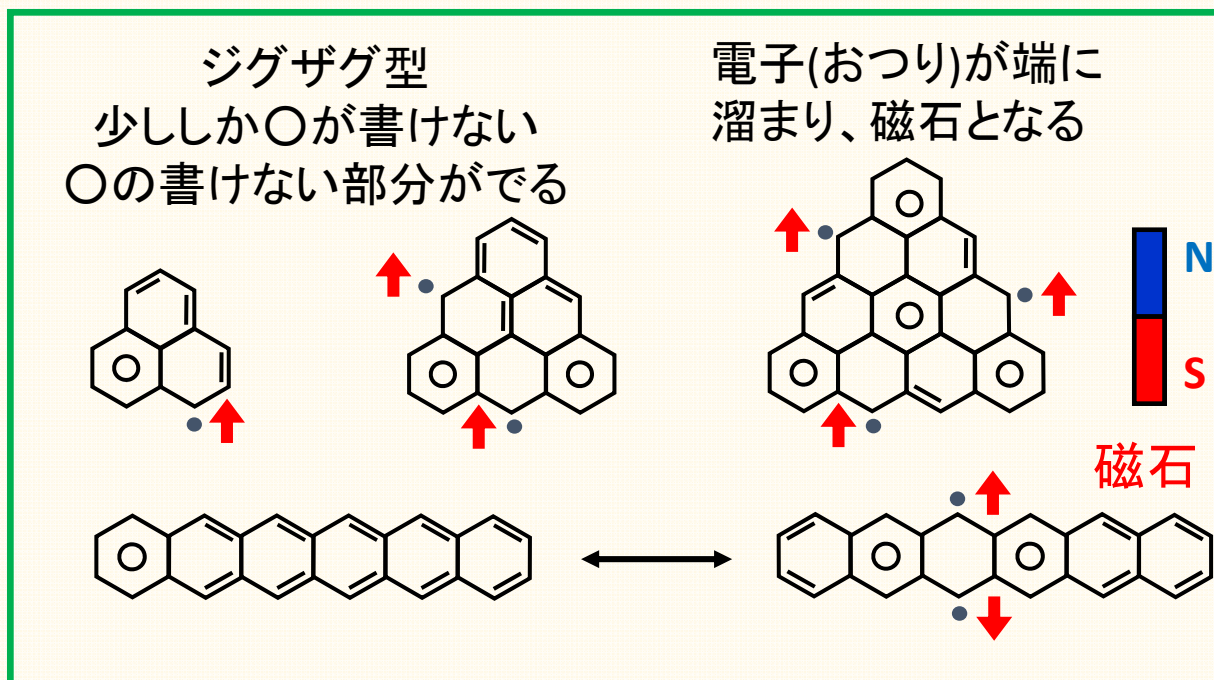
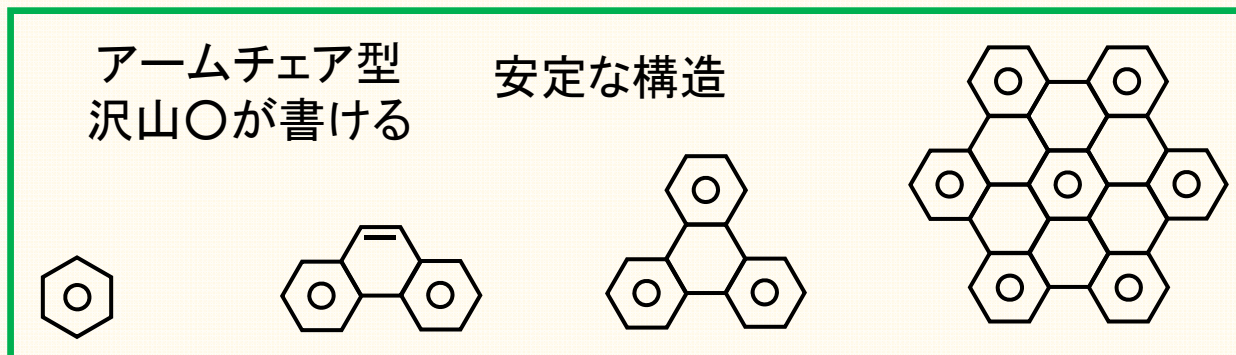
おつりが1個(電子)で
一つの磁石になる



Clarの法則 沢山○のある方が安定

隣合わない六角形の中に隙間なく○を書く
残った部分により同士をペアにして線を描く

ベンゼンをとのように組み合わせるかで様々な性質が出てくる



幾何学

隣合わない六角形の中に隙間なく○を書く
書き方と場合の数

2つに分類
アームチェア型
ジグザグ型

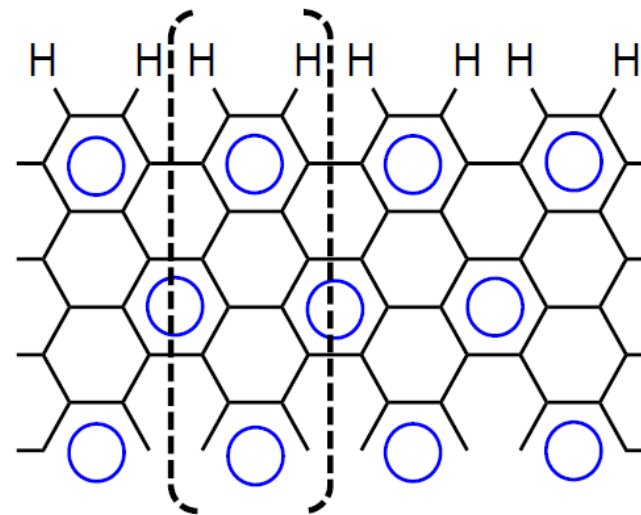
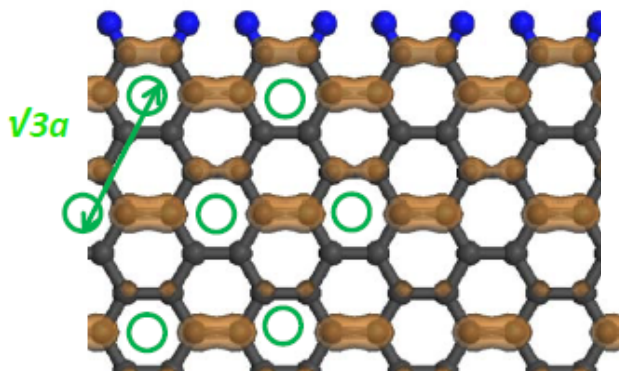
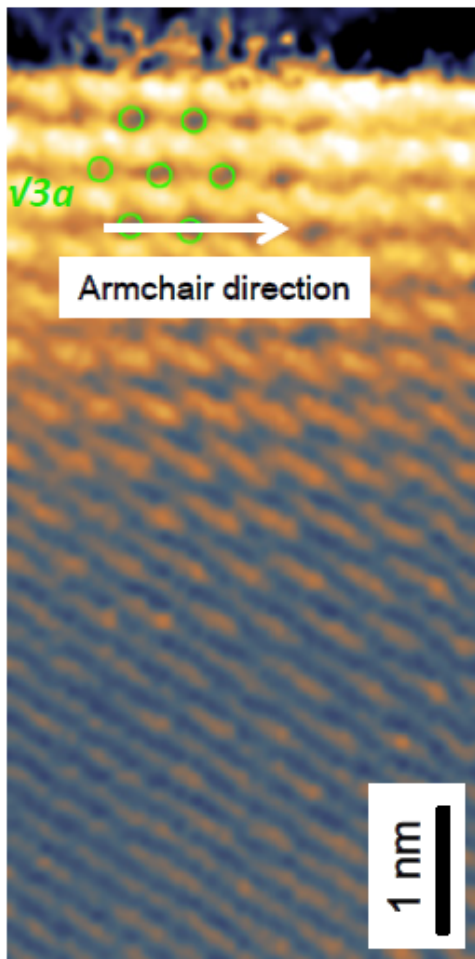
基礎科学の重要な問題 (物理学、化学、数学(幾何学))

応用: 次世代の分子を基礎とした電子材料

ナノグラフェンはグラフェン研究の最も重要な研究分野の一つ

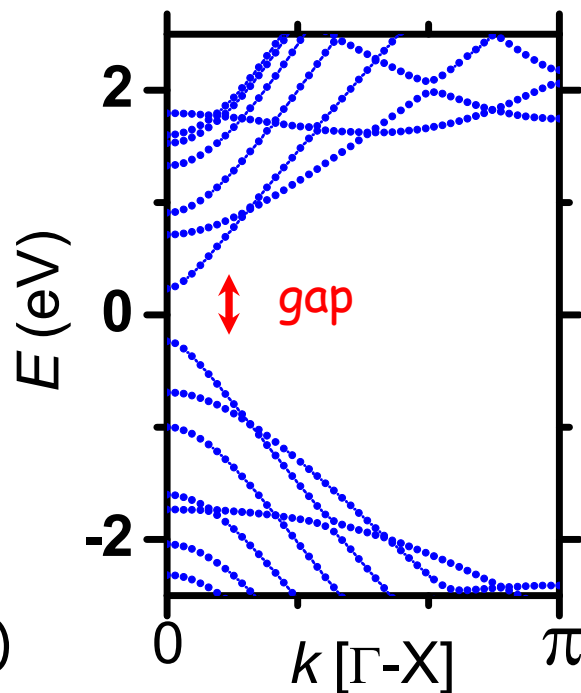
トンネル顕微鏡と第一原理計算で調べる

armchair edge hydrogen-terminated



sextet localization

unique Clar's representation



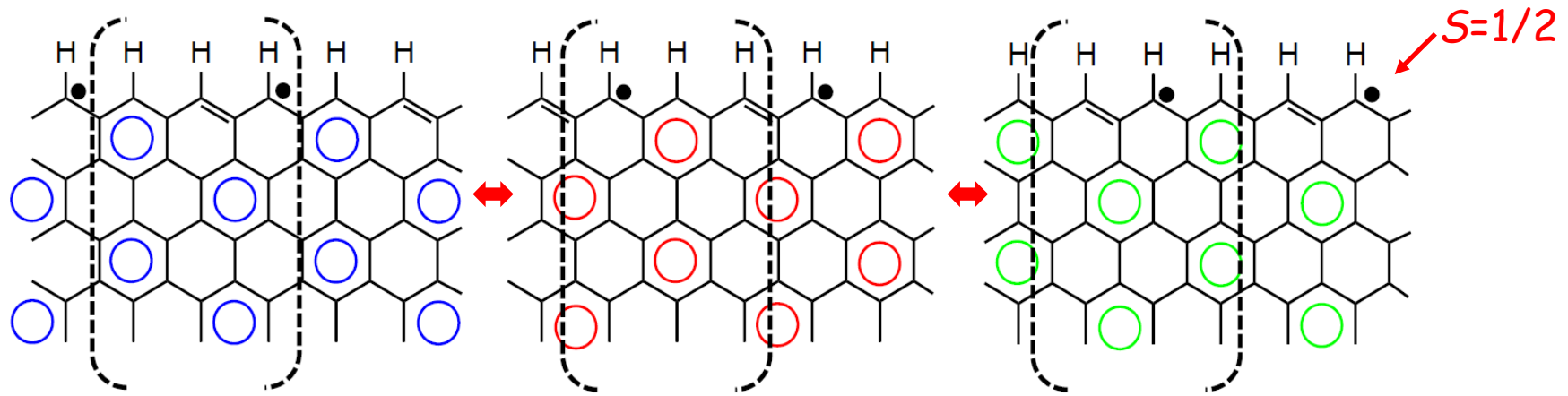
energy gap formed

energetic stability
in **armchair geometry**

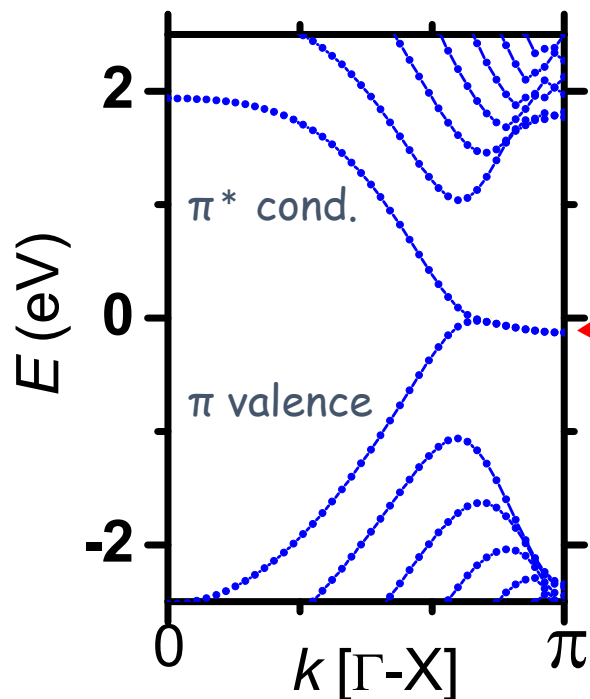
DFT calc.

standing wave $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$
charge density wave (CDW)

zigzag edge hydrogen-terminated



migration of sextets between three states



three states degenerate

one unpaired electron per three edge C atoms

localized spin with $0.3 \mu_B$ per C

large local density of states

← dispersionless zero mode at E_F (edge state)

no gap

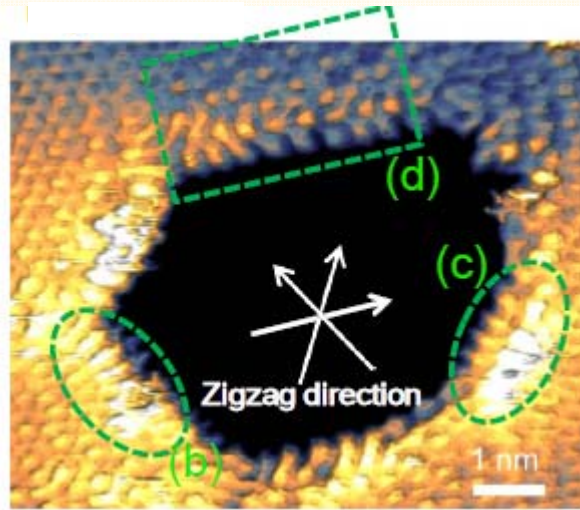
energetically unstable

edge state

origin of electronic/magnetic/chemical activities

DFT calc.

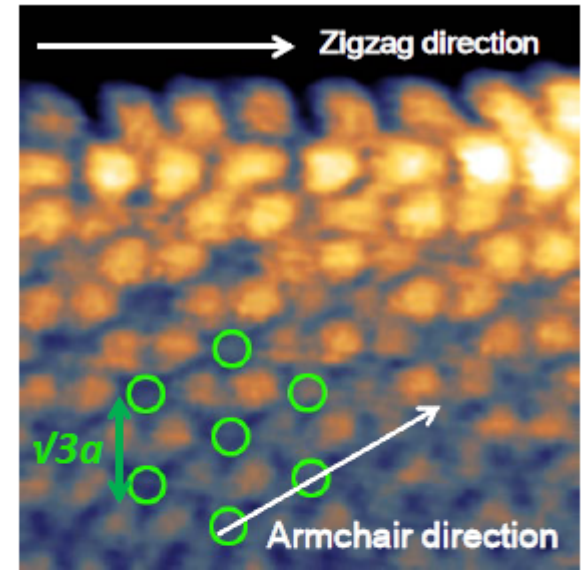
hydrogenated linear zigzag edges



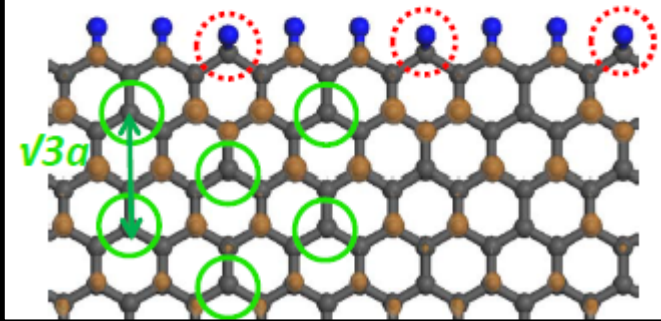
three types of edges
 monohydrogenated (conventional)
 a mixture of mono- and di-hydrogenated
 dihydrogenated

electronic features depend on the chemistry details

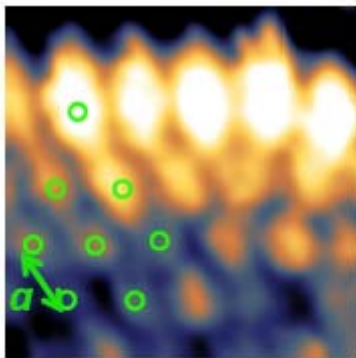
no edge state & $\sqrt{3}a \times \sqrt{3}a$ superlattice



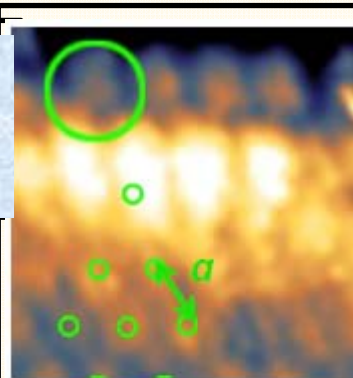
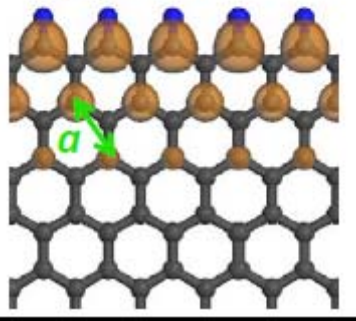
two C-H & one CH₂



edge state & $a \times a$



C-H conventional



C-H₂ (Klein)

