

2011. 6

特集号



国立大学法人 高知大学学報

(題字：相良祐輔学長)

## 高知大学学位授与記録第四十七号

法人企画課広報戦略室発行

本学は、次の者に博士（理学）の学位を授与したので、高知大学学位規則第15条に基づき、その論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

\*\*\*\*\*  
 \*  
 \*  
 \*  
**高知大学学報**  
 \*  
 \*  
 \*  
 \*\*\*\*\*

本学は、次の者に博士（理学）の学位を授与したので、学位規則（昭和28年文部省令第9号）第8条の規定に基づき、その論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

## 目 次

学位記番号	氏 名	学 位 論 文 の 題 目	ページ
甲理博第35号	片山 英里	Taxonomic study of the family Trichonotidae (Acanthopterygii: Perciformes) (ベラギンボ科魚類の分類学的研究)	1
甲理博第36号	正木 裕香	熱流量精査から推定した海底熱水循環の時空分布様式	3
甲総科博第1号	小河 脩平	アパタイト化合物の水熱合成とエタノール変換に対する 酸塩基触媒特性	5
甲総科博第2号	川村 幸裕	新しいCe化合物 CeT <sub>2</sub> A <sub>11</sub> O (T=Fe, Ru, Os) の物性研究	8
甲総科博第3号	小林 理気	新奇相転移化合物 CeRu <sub>2</sub> A <sub>11</sub> O の置換効果による研究	11

<small>ふりがな</small> 氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目  発表誌名	<small>かたやま えり</small> 片山 英里(岡山) 博士(理学) 甲理博第35号 学位規則第4条第1項該当 平成23年3月23日 Taxonomic study of the family Trichonotidae (Acanthopterygii: Perciformes) (ベラギンポ科魚類の分類学的研究) (1) Species Diversity Vol.15 No.1 p1-10, 2010.4.
	審査委員 主査 教授 遠藤 広光 副査 教授 佐々木 邦夫 副査 教授 近藤 康生

### 論文の内容の要旨

Fishes of the perciform family Trichonotidae are characterized by having elongated body and protogynous hermaphroditism, which are distributed widely in the tropical to temperate Indo-Pacific, inhabiting on sandy bottoms from beach to 200 m deep. The family is only composed of the genus *Trichonotus* with 11 nominal species (9 as valid). The present study aimed to revise the family taxonomically on the basis of types and about 700 specimens preserved in many fish collections around the world. As a result, 19 valid species were recognized in the genus, including all nominal and 8 undescribed species: *Trichonotus arabicus* (Arabian Gulf); *T. blochii* (northern Australia); *T. cyclograptus* (Bay of Bengal); *T. filamentosus* (Japan to South China Sea); *T. elegans* (Indo-West Pacific); *T. halstead* (Papua New Guinea); *T. marleyi* (east coast of South Africa to Sri Lanka); *T. multistriatus* (southern Red Sea); *T. nikii* (Red Sea), *T. polyophthalmus* (Indonesia and Vietnam); *T. setiger* (Indonesia and Papua New Guinea); *T. sp. 1* (East Asia); *T. sp. 2* (Japan to northern Australia); *T. sp. 3* (Vanuatu); *T. sp. 4* (Papua New Guinea); *T. sp. 5* (Vanuatu); *T. sp. 6* (northwest Australia); *T. sp. 7* (Mauritius); *T. sp. 8* (Somalia). Among them, 13 species were classified into three species groups: “*T. setiger*” (7 spp.), “*T. cyclograptus*” (3 spp.), and “*T. elegans*” (3 spp.). *Trichonotus setiger*, the type species of the genus, was redescribed based on six male specimens collected from near the type locality, because the original description was short and erroneous, and the holotype was still missing. Among the genus, a wide ranging species, *T. elegans* showed geographical variations in body size at sex reversal, coloration and markings in male. In addition, sexual dimorphism with growth, body size at sex reversal, and distributional pattern of two species groups were also discussed.

## 論文審査の結果の要旨

片山英里氏の学位申請論文は、スズキ目ベラギンボ科ベラギンボ属を分類学的に再検討した内容である。インド-西太平洋浅海域の砂地に生息するベラギンボ科は、ベラギンボ属 (*Trichonotus*) のみを含み、11 種名義種のうち 8 種が有効とされていたが、無効種や不明種、未記載種の存在が示唆されていた。しかし、これまでに分類学的再検討が行われていなかった。本属は雌性先熟の性転換を行い、性的二型が著しく、生鮮時の体色が重要な識別形質のひとつであり、砂へ潜る性質から採集が困難で、数種のタイプ標本が所在不明とされたことなどから、多くの分類学的問題を含んでいた。これらの問題解決のため、片山氏は欧州や米国など世界各地の博物館に所蔵される本属各種のタイプ標本をすべて調査した。また、新たに多数の標本を採集し、世界各地の博物館や研究機関に所蔵される標本コレクションを調査し、合計約 700 標本を詳細に比較検討した。

その結果、本属の 11 公称種はすべて有効種であること、さらに 8 未記載種の存在を明らかにした。本属のタイプ種である *Trichonotus setiger* をはじめ、これまで実体不明あるいは原記載以来報告のなかった 5 種を再記載し、新たな分類形質の発見、各種の成長に伴う形態や体色の変異 (分布の広い 2 種に関しては地理的変異)、性的二型、性転換の体サイズの差異、分布パターンなど多くの新知見を得た。

なお、本研究の中心的内容は、第 38、39、41、42 回の日本魚類学会年会、2008 年の「魚類の多様性と系統に関する国際シンポジウム」(東京) と 2009 年の第 8 回インド洋・太平洋魚類会議 (豪州・パース) において発表されており、関連する内容が学会誌 [Katayama and Endo, 2010: *Species Diversity*, 15(1): 1-10] に掲載されている。

本研究は、ベラギンボ属の分類を飛躍的に進め、困難な分類学的問題を解決し、その多様性の一端を明らかにした。これらの内容は、今後の本属の系統進化の解明やインド-太平洋域の浅海性魚類の生物地理学について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者片山英里は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。

ふりがな 氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目 発表誌名	まさき ゆか 正木 裕香(長野) 博士(理学) 甲理博第36号 学位規則第4条第1項該当 平成23年3月23日 熱流量精査から推定した海底熱水循環の時空分布様式 (1) JAMSTEC Report of Research and Development, 2010
審査委員 主査 教授 木下 正高 副査 教授 富士原 敏也 副査 教授 石塚 英男	

### 論文の内容の要旨

海底熱水活動とは、海洋地殻中の亀裂や断層を通して、海水がしみこみ、深部からの熱によって密度が小さくなった流体が浮力を生じ、海底から熱水として噴出する現象であり、地球内部からのエネルギーおよび物質の大きな部分を占める。熱水循環は、熱源の位置や規模、海底堆積物の透水率の分布の把握が困難なため、熱水循環の実態は明らかになっていない。そこで、重要な境界条件を与える熱流量測定を行うことで、表層堆積物の物性特性により温度場・流れ場を推定できる。また、高密度の熱流量観測を行うことで、数メートルスケールでの微細な熱水循環活動を推定する事が可能となり、熱水循環パターンを推定出来る有用なツールである。本研究では、伊豆・小笠原弧上に位置する水曜海山と、背弧海盆を代表する中部沖部縄トラフ伊平屋北熱水域を調査海域として、熱水循環の流れ場の推定を行った。

水曜海山では、2005年までに52点で熱流量測定を実施し、5m以内の範囲で局所的な熱水循環活動が推定された。2007年に実施された無人探査機「ハイパードルフィン」によるNT07-08航海にて、新たに20点の熱流量測定を実施した。その結果、海底下の微細な温度構造が明らかになった。

伊平屋北熱水域では、2008年までに78点の信頼性の高い熱流量値が得られた。熱水域から5-15km離れた6点での平均熱流量は、 $0.11\text{W/m}^2$ であった。この値は、これまで沖縄トラフ底で観測された熱流量値と整合的である。一方で、活発な熱水噴出域では、 $10\text{W/m}^2$ を越える高熱流量値が得られた。この熱水噴出域の中心から1.5km東の地点で、熱水域から5-15km離れた場所の観測よりも1桁も低い熱流量値が観測された。高熱流量域と、1.5km東の低熱流量域の間には、 $0.1-1\text{W/m}^2$ の熱流量値が得られた。これらの熱流量測定の外にシングルチャンネル及びマルチチャンネルによる反射法地震探査とAUV (Autonomous Underwater Vehicle)“うらしま”による観測結果から、熱水循環パターンを説明する有用な情報が得られた。地震探査の結果から、高熱流量域と低熱流量域の間に、層状の堆積物が覆っている事が示された。AUV“うらしま”SEABATによる高精度の海底地形図と、サイドスキャンソナーによる海底表層のイメージでは、活発な熱水域から東1.5kmの低熱流量域で、表層が粗粒である事が判明した。この地点で熱水循環の流入域を示す可能性が考えられる。高熱流量域と低熱流量域の間に難透水層が機能している事が示唆される。このような構造を検証する為に、2次元定常状態のボックスモデルで、透水率にコントラストを変化させて数値計算を行った。その結果、表層の観測した熱流量値に対して最適なモデルは、透水率に2桁のコントラストをつけた時である事が考えられる。これに加え、透水率の異方性を考慮した計算を行い、伊平屋北熱水域における海底下の流れ場を推定した。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、海底下で起こっている熱水循環について、その様式、特に空間スケールを推定する研究を実施したものであり、日本近海の代表的な熱水活動域である、伊豆小笠原弧の水曜海山カルデラと中部沖縄トラフ中軸部の伊平屋北海丘において、高密度での熱流量測定と掘削孔内の温度計測等を実施し、結果を地形・地質情報と統合することにより、(半)定量的モデルの構築について、重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。それらの成果は、査読付学術誌「JAMSTEC Research and Development」(2010)に英文の筆頭論文として採択され、国際学会 European Geophysical Union(ウィーン,2010)、および、Western Pacific Geophysical Union (台湾,2010)において筆頭発表者として講演を行った。よって学位申請者正木裕香は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

詳細は以下の通り：

鉱物資源形成、また活発な地下微生物活動の現場として重要な役割を果たす海底の熱水活動場において、熱水循環のダイナミクスを理解することは本質的に重要である。特に、表層に難透水性の泥質堆積物が卓越する沖縄トラフでは、熱水循環が抑制されて硫化物の沈殿様式が他と異なることが予想される。

本研究では、伊平屋北熱水域において、熱水循環の時空分布を推定するために、地震探査や掘削、海底地形調査に加えて、申請者自身が潜水船や調査船・掘削船に乗船して、海底から放出される熱流量の測定、および掘削孔内温度計測を行い、その分布を明らかにした。単に計測作業を行っただけでなく、観測準備から観測地点の設定や変更、データの品質評価までの全過程を自ら実施した。修士論文では、水曜海山熱水域での熱流量測定も実施しており、合計すると130点上る熱流量データを自ら取得した。

その結果、熱水活動域からやや(1.5km)離れた地点での異常低熱流量域を発見した一方、両地点の間には全く流体移動の兆候がないことも検出した。掘削による温度計測や岩相でも15km離れた地点での海水の流入を指示するデータが得られたことから、熱・水理連成モデルによる数値計算を行い、kmスケールでの循環は、表層の難透水(泥質)層とその下の透水(パミス・砂質)層の存在により実現できることを示した。数値計算については、物理原理を理解しながら、既存の有限要素法ソフトを習得し、一応の結果を得ることに成功した。またその過程で、熱水循環が透水率構造に大きく影響されることを認識したことに基づき、みずから海底試料の透水率の測定を試みた。また掘削航海では、岩石の密度・間隙率・P波速度などの物性測定を担当しつつ、孔内温度データの解釈も実施するなど、観測をきちんと行いつつ、モデル構築に必要な実験などにも熱意と責任を持って挑戦した。

これらの成果から、熱流量観測とモデル計算により、熱水循環系のマッピングが高精度で実現することを示したことが、大きな貢献である。

ふりがな 氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目 発表誌名	おごう しゅうへい 小河 脩平(広島) 博士(理学) 甲総科博第1号 学位規則第4条第1項該当 平成23年3月23日 アパタイト化合物の水熱合成とエタノール変換に対する酸塩基触媒特性 (1) Applied Catalysis A:General,348,129-134(2008)September  <div style="text-align: right;">           審査委員 主査 教授 柳澤 和道            副査 教授 北條 正司            副査 教授 小槻 日吉三            副査 准教授 恩田 歩武         </div>
--	--

### 論文の内容の要旨

本論文では、アパタイト化合物 ( $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ ) を固体触媒として利用することに着目し、M、 $ZO_4$ 、X サイトに様々な元素を導入したアパタイト化合物を合成し、その触媒特性を評価した。本論文は全5章で構成した。アパタイト化合物の一般的な性質や結晶学的な特徴を述べ、我々が得た結果を詳細に示した後、まとめと今後の研究課題を提示した。

様々な元素を導入したアパタイトは主に水熱法を用いて合成した。M サイトに Ca や Sr、Pb など、 $ZO_4$  サイトに  $PO_4$  や  $VO_4$ 、X サイトに OH や F、Br などを含むアパタイト化合物や、1つのサイトに2種類の元素を含む固溶体の合成に成功した。特に、 $VO_4$  を含むアパタイト化合物を水熱法によって合成したのは本研究が初めての例である。また、仕込みの組成比 (M/Z モル比) を変化させて水熱合成を行うことにより、様々な組成比を持つアパタイト化合物の合成にも成功した。得られたアパタイト化合物は固溶体も含めてどれも組成均一性が高く、欠陥のない微粒子であった。

合成したアパタイト化合物の酸塩基触媒特性は、モデル反応やガス吸着量測定などで評価した。モデル反応としては2-プロパノールの変換反応を行った。M サイトが Ca の時よりも Sr や Pb を導入した時の方が、アセトンの選択性が増加し、塩基触媒作用がより優先的になること、 $ZO_4$  サイトが  $PO_4$  の時よりも  $VO_4$  を導入した時の方が、プロピレンの選択性が増加し、酸触媒作用の優先性が増加することなどを見出した。また、X サイトが OH の時はアセトンの選択性が高いのに対し、F を導入した時にはプロピレンの選択性が高くなった。組成比 (M/Z モル比) を変えることによっても酸塩基触媒作用の優先性は変化し、組成比が小さくなるほどプロピレン選択性が増加した。

エタノールから1-ブタノールを一段階で高選択的に得る触媒の開発を目指し、これまでに合成した種々のアパタイト触媒を用いてエタノール変換反応を行った。生成物分布はアパタイト触媒の構成元素に大きく依存し、 $300^\circ\text{C}$  の気相中でストロンチウムリン酸アパタイト触媒 ( $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) を用いた時に既報を上回る選択性で1-ブタノールが得られることを見出した。組成比 (Sr/P モル比) は触媒活性に影響し、化学量論比 (Sr/P = 1.67) に近いほど高活性であった。また、アパタイト触媒上でのエタノールから1-ブタノールへの変換は、脱水素反応、アルドール反応、水素化反応を経る Guerbet 反応メカニズムで進行することを実験的に証明した。さらに、Guerbet 反応メカニズムを基にして、各素過程に対するアパタイト触媒の構成元素の効果について検討を行い、生成物分布が構成元素に依存する理由を明らかにした。ストロンチウムリン酸アパタイトのエタノール変換反応に対する触媒活性点は Sr-OH サイトであると考察した。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は7章で構成されており、1章で本論文のバックグラウンドとして、アパタイト化合物の一般的な性質や結晶学的な特徴およびエタノール変換の課題について述べた後、2～6章で水熱合成したアパタイト化合物の酸塩基触媒特性の詳細な結果を示して考察を行い、7章で結論をまとめている。本研究では、種々のアパタイト化合物を水熱合成し、それらのエタノール変換に対する酸塩基触媒特性を明らかにした。エタノールから1-ブタノールへの高選択的変換に優れるアパタイト触媒や、活性制御因子および反応メカニズムについて以下のようにまとめている。

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ の6種類のアパタイト触媒（以下Ca-P、Sr-P、Pb-P、Ca-V、Sr-V、Pb-V）、およびそれらの固溶体触媒を水熱法によって合成し、それらを用いて300℃でエタノール変換を行った。生成物分布はアパタイト触媒の構成元素に大きく依存した。Ca-PやSr-P触媒では1-ブタノールが主生成物であり、特に、Sr-P触媒は気相反応において既報のどの固体触媒よりも高い1-ブタノール選択性を示した。一方、Pb-PやPb-V触媒ではアセトアルデヒドが主生成物であり、Ca-VやSr-V触媒ではエチレンが主生成物であった。固溶体の触媒特性は組成比に比例するように一様に変化し、活性や選択性の極大値を示さなかった。

アパタイト触媒上でエタノールから1-ブタノールがどのような反応メカニズムで生成しているかを検討した。各素反応を行った結果として、Guerbet反応と呼ばれる機構、すなわちエタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応、アセトアルデヒドからクロトンアルデヒドへのアルドール縮合、クロトンアルデヒド、2-ブテン-1-オール、またはブチルアルデヒドの水素化反応を経由していると考察した。次に、本反応メカニズムを基に、アパタイト触媒の構成元素がエタノール変換における生成物選択性に及ぼす影響を検討した。その結果、Sr-P触媒は2-ブテン-1-オールから1-ブタノールへの水素化反応過程において、他のアパタイト触媒よりも逐次反応やコーキングを抑制していることがわかり、このことがエタノール変換において高い1-ブタノール選択性を示す理由であると考察した。また、本触媒反応系における律速段階は、基質の吸着や生成物の脱離過程ではなく、表面反応であると考えられ、アセトアルデヒドのアルドール縮合であると結論付けた。

OH基を持つヒドロキシアパタイト触媒の中で最も高い1-ブタノール選択性を示したSr-P触媒の合成条件を検討することで、活性に影響する因子を明らかにすることを試みた。水熱処理温度やNaOH濃度が高いほど結晶性が向上し、触媒活性の増加が確認されたが、十分な水熱処理温度（110℃以上）やNaOH濃度（7 mmol以上）では、触媒特性に与える影響は小さかった。また、 $\text{NH}_3$ 水溶液中で合成するとa面が多く露出した平均アスペクト比4.73の針状粒子が得られたのに対し、NaOH水溶液中で合成すると平均アスペクト比1.40の円柱状粒子が得られた。NaOH中で合成した円柱状粒子を持つSr-P触媒が $\text{NH}_3$ 中で合成した針状粒子を持つものよりも高い触媒活性および1-ブタノール選択性を示したことから、粒子形状や露出する結晶面が触媒特性に影響することがわかり、a面を多く露出したものより、c面を多く露出したSr-P触媒の方が1-ブタノール生成に適していると考えられる。さらに、仕込みSr/P比を変えることで、試料のSr/P比を制御することに成功し、高いSr/P比を持つSr-P触媒ほど、触媒活性や1-ブタノール選択性が増加することを見出した。Sr/P比が触媒特性に及ぼす影響は、アルカリ種や水熱処理温度、NaOH濃度の影響よりも大きかった。高いSr/P比を持つSr-P触媒ほど、塩基性サイトの密度が増加することを明らかにし、この塩基性サイトの密度は結晶構造から考えられるOH基の密度とほぼ同程度であった。上述のように、Sr/P比が高くなるほど、塩基性サイト密度と触媒活性がともに高くなったことから、触媒活性サイトはこの塩基性サイトであると考えられ、これが律速段階であるアルドール縮合において、アセトアルデヒドの $\alpha$ 水素を引き抜くことによって反応が進行していると考えられる。また、塩基性サイト密度とOH基の密度に相関性があると考えられることから、この塩基性サイトすなわち触媒活性サイトはアパタイト触媒のOH基であると結論付けた。



## 論文審査の結果の要旨

Sr-P 触媒を 2-クロロプロパンで処理し、OH 基を Cl 基で置換することで、活性を維持したまま、1-ブタノール選択率を向上させることに成功した。また、Sr-P 触媒をプロモエタンで処理し、OH 基を Br 基で置換することで、活性が低下したものの、1-ブタノール選択性と触媒寿命が大幅に増加することを見出した。この触媒 (Sr-P-Br(1.68)) を用いてエタノール変換を行うと、1-ブタノール選択率は 96.3 C-% (転化率 2.2 C-%) を示し、この選択率は均一系触媒も含めた既報のどの触媒よりも高かった。また、エタノール転化率を 21.9 C-%まで増加させても、1-ブタノール選択率は 83.6 C-%という高い値を維持した。この Br 基をもつアパタイト触媒は、流通時間 8 h 後でも触媒活性はほとんど低下しなかったことから、触媒表面で起こるコーキングや逐次反応などの副反応を抑制していると考えられ、これが、Br 基を持つ触媒が OH 基を持つ触媒よりも高い 1-ブタノール選択性を示す理由であると考察した。

上記の得られた成果は、3 編の査読付き論文として既に学術雑誌に公表し、残りは 1 編の投稿中の学術論文として公表予定である。このように、本研究は、アパタイト化合物の酸塩基触媒特性について重要な知見を得たものとして、価値ある集積であると認める。よって、学位申請者 小河 脩平 は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。

氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目 発表誌名	川村 幸裕 (愛知) 博士 (理学) 甲総科博第2号 学位規則第4条第1項該当 平成23年3月23日 新しいCe化合物 $CeT_2Al_{10}$ (T=Fe, Ru, Os) の物性研究 (1) Journal of the Physical Society of Japan Vol.79, No.10, October, 2010, 103701 (2) Journal of Physics: Conference Series 200(2010) 012082 (3) Journal of Physics: Conference Series 150(2009) 042088
	審査委員 主査 教授 西岡 孝 副査 教授 松村 政博 副査 教授 柳澤 和道

### 論文の内容の要旨

$CeRu_2Al_{10}$  は  $T_0 \sim 27$  K で相転移を示す物質であり、この相転移は反強磁性秩序であるとの報告が多結晶試料を用いたマクロ測定であった。この物質はCeが希薄であり、磁性を担うCe間の距離が  $5.2 \text{ \AA}$  と通常のCe化合物の  $4 \text{ \AA}$  程度と比べ非常に長くなっている。一般にCe化合物の磁性の起源であるRKKY相互作用はCe間の距離の三乗で減衰することから、反強磁性秩序温度は非常に低いことが予想される。しかし、この物質は通常のCe化合物の反強磁性秩序が10 K以下で起こるのに対し、27 Kという非常に高い温度で起こす。最近中性子・ $\mu$ SRの実験から磁気モーメントが観測され  $T_0$  における秩序が反強磁性であることが明らかにされたが、なぜこれほどまでに高い転移温度を示すか、ということに興味もたれている。我々の研究室ではこの  $CeRu_2Al_{10}$  の単結晶化に世界に先駆け成功した。そこでこれまで測定が行われていないNQR測定によるマイクロ測定、および圧力下のマクロ測定を行い、マイクロな立場からこの転移がどう見えるか、また加圧によりCe間の距離を縮めることによりこの転移にもたらされる影響を調べた。

NQR測定では $^{27}Al$ 核の測定を行い、5つの結晶学的サイトに対応する10本のスペクトルのうち8本のスペクトルを確認し、バンド計算とほぼ一致する結果を得ることができた。このスペクトルが  $T_0$  以下で反強磁性秩序を反映し分裂することを確認し、マクロ測定のみならずマイクロ測定からも磁気秩序の存在を明らかにした。またスピン格子緩和率  $1/T_1$  の温度依存性において、 $T_0$  以下でフェルミ面にギャップの開きに対応した急激な落ち込みを確認した。また10 K以下で  $T_1 T$  が一定のフェルミ液体的なふるまいになることを確認し、 $T_0$  において部分ギャップが開くことを確認した。このギャップの大きさは100 K程度で比熱・磁化率測定から示唆されるギャップの大きさと同様である。また  $CeRu_2Al_{10}$  の関連物質である  $CeFe_2Al_{10}$  は近藤半導体との報告のあった物質であり、マクロ測定では  $CeRu_2Al_{10}$  と異なり転移が存在しない。 $^{27}Al$ -NQR測定のラインスペクトルが最低温である4.2 Kにおいても分裂しないことから、マイクロな立場からもこの物質に転移が存在しないことを示した。また、 $1/T_1$  の温度依存性から残留状態密度42%程度、70 K程度の擬ギャップが開いていると考えられ、マクロからみられる15 K程度のギャップを有する近藤半導体的とは異なることを示した。圧力下の電気抵抗測定から  $T_0$  が圧力により上昇し、2 GPa程度で最大値をとったあと、4 GPa程度で突然消失することが明らかになった。また  $CeRu_2Al_{10}$  に圧力を加えると2 GPa程度で  $CeOs_2Al_{10}$  のふるまいに4 GPa程度で  $CeFe_2Al_{10}$  の振る舞いになることを見出した。これは  $CeFe_2Al_{10}$ 、 $CeOs_2Al_{10}$  に圧力を加えた結果からも確認することができた。圧力下の磁化・比熱の結果においてもこれと矛盾しない結果を得ることができ、 $CeT_2Al_{10}$  (T=Fe, Ru, Os) が圧力によりスケールできる可能性を示した。

## 論文審査の結果の要旨

申請論文は、斜方晶  $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$  型  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  が  $T_0 \sim 27 \text{ K}$  で奇妙な相転移を起こし、類似の相転移が  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  でも見られ、 $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  は近藤半導体であり、さらに超高压下での巨視的測定を行って、これら三つの試料が圧力でスケールできることを示した。さらに、核四重極共鳴 (NQR) の測定を行いこれらの物質の微視的な起源を明らかにした。

Ce 化合物の磁性は Doniach の相図で大まかに理解できるものと考えられている。Doniach の相図で重要な物理変数は伝導電子と Ce の局在 4f 電子の交換相互作用  $J_{cf}$  である。 $J_{cf}$  から二つの相反する効果が生まれる。一つは RKKY 相互作用であり、これは磁気秩序に通じる。もう一つは Kondo 効果であり、これは伝導電子と反強磁性的に結合して一重項基底状態を形成し磁性を消失させる。RKKY 相互作用は  $J_{cf}$  の平方に比例するのに対して、Kondo 効果は  $J_{cf}$  に対して指数関数的に依存する。このことから、 $J_{cf}$  の小さな領域では局在磁気秩序が支配的であるものが  $J_{cf}$  が大きくなると磁性は消失し価数揺動領域に変化することが期待される。ところが、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  は  $J_{cf}$  の大きな物質であり、このことから通常の磁気転移が起こることは期待できない。ところが  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  は  $T_0 \sim 27 \text{ K}$  で反強磁性転移を起こすことが 2008 年に Strydom らにより報告されていた。川村氏の研究目的はこの矛盾点を明らかにすることであり、そのために超高压下の物性測定を関連物質  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ 、 $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  とともにを行い、さらに  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  と  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  の NQR を行い、微視的な立場からの研究を行った。

川村氏のもっとも評価できる点は、実験設備の構築である。Ce 化合物の研究は純良単結晶、絶対温度 1 K 以下の極低温、超高压が必要であるために、高知大学のような地方大学で研究は不可能であると思われてきた。この中で最も困難なことは極低温の実現である。極低温を得る通常の方法は液体ヘリウムを利用する方法であるが、ヘリウムは希少資源であるために非常に高価である。安価に利用するには大型のヘリウム液化機に頼るしかない。ヘリウム液化機の有無が研究格差を広げているのである。川村氏が所属する西岡研究室では、市販の GM 冷凍機を用いて絶対温度 1 K を実現する方法を開発してきた。川村氏はその実現に多大な貢献をしたばかりでなく約 3 万気圧までの磁化率、電気抵抗率の測定を開発を行った。これらの開発により研究基盤ができたのである。

川村氏はまず  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) の常圧の基礎物性を磁化率、電気抵抗率、比熱から明らかにした。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の巨視的物性の温度変化は  $T_0$  以下で熱活性型の振る舞いをし、それは電荷密度波による相転移と非常に似ていることを指摘した。また、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  においても類似の相転移が 28.5 K に観測され、また  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  は近藤半導体であることを明らかにした。川村氏はさらにこれらの物質の 8 万気圧までの圧力下の巨視的物性の測定を行い、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  に 2 GPa 程度の圧力を加えると  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  になり、4 GPa 程度の圧力を加えると  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  になることを明らかにした。これは、波動関数の広がり、格子定数を考慮すると、圧力で  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) の物理がスケールできることを示しており重大な発見である。川村氏の研究を契機として研究は爆発的に広がり、1 年余りで 10 編を超える論文が発表された。圧力下の実験で明らかになったもう一つの重要なことは、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の  $T_0$  は 2 GPa 付近までは加圧とともに若干上昇するが、その後減少に転ずるものの約 3 GPa 付近で 20 K 付近から突然消失する。しかも、相転移に伴うエントロピーは加圧とともに大きく減少し、 $T_0$  が消失する直前の圧力では  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の 1/10 以下になっている。相転移に伴う比熱のエントロピーはスピンの大きさとみなしてもいいので、スピンが縮んでいるにもかかわらずあまり  $T_0$  は変化しないことになる。これは従来の理論では理解できないことであり、新しい相転移が起こっていることを強く示唆する。また、NQR 測定から  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  は近藤半導体であり、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  は  $T_0$  以下でギャップが開くことを明らかにした。このギャップの大きさは巨視的測定から得られたギャップの大きさと同程度である。これらの研究から  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  ( $T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) はいずれも価数揺動領域の近藤半導体に属することが分かった。Doniach の相図ではこの領域では相転移が起こるはずはなく未知の相転移の機構が存在することを指摘した。

### 論文審査の結果の要旨

なお本研究の中心的な内容は、強相関電子系国際会議 2010 (SCES2010)、重い電子系国際会議 (ICHE2010)、日本物理学会第 65 回年次大会、日本物理学会 2010 年秋季大会において発表されており、関連する内容が学会誌 (Y. Kawamura ほか、J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 103701 (4 pages)) に掲載されている。さらに川村幸裕氏はこのほかに査読付きの論文を 13 報発表している。

本研究は、 $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$  型  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  における相転移が新規なものであるということを関連物質  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ 、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$  とともに超高圧、超低温、超強磁場下の巨視測定、微視的測定から明らかにし、Ce 化合物の新規相転移について重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。よって、学位申請者川村幸裕は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。

ふりがな 氏名(本籍) 学位の種類 学位記番号 学位授与の要件 学位授与年月日 学位論文題目 発表誌名	こばやし りき 小林 理気(岡山) 博士(理学) 甲総科博第3号 学位規則第4条第1項該当 平成23年3月23日 新奇相転移化合物 $CeRu_2Al_{10}$ の置換効果による研究 (1) Journal of Physics:Conference Series 150(2009) 042095 (2) Journal of Physics:Conference Series 200(2010) 012092
審査委員 主査 教授 西岡 孝 副査 教授 松村 政博 副査 教授 柳澤 和道	

### 論文の内容の要旨

斜方晶  $YbFe_2Al_{10}$  型  $CeRu_2Al_{10}$  は、半導体的な電気抵抗の振舞いに加えて  $T_0=27\text{ K}$  もの高い温度において磁気秩序を示すことが多結晶試料を用いたマクロ測定から報告されている。我々のグループは  $CeRu_2Al_{10}$  の純良単結晶を育成し、それらの詳細なマクロ測定と NMR/NQR の測定からこの  $T_0$  での相転移は磁気秩序ではなく、価数不安定領域における新奇相転移の可能性を提案した。その後 Tanida らは  $Ce_{1-x}La_xRu_2Al_{10}$  のマクロ測定から、この相転移は Ce の dimer 形成による spin Peierls 転移である可能性を提案し、Hanzawa はこのモデルの計算を行い実験結果が大まかに説明できることを示した。しかし最近行われた単結晶による中性子散乱実験では  $T_0$  以下において反強磁性長距離秩序が観測され、この相転移は反強磁性転移である見方が現在では強まってきている。本研究の目的は  $T_0$  での相転移が通常の RKKY タイプの反強磁性転移かどうかを明らかにすることであり、そのために擬三元系化合物  $Ce_{1-x}R_xRu_2Al_{10}$  ( $R = Gd, Y, La$ ) の単結晶を育成し、Ce サイトを磁性元素やイオン半径の異なる非磁性元素でそれぞれ置換することによって  $T_0$  がどう変化するかを調べた。

本研究では  $Ce_{1-x}R_xRu_2Al_{10}$  ( $R = Gd, Y, La$ ) の純良な単結晶を Al 自己フラックス法によって育成し、それらの電気抵抗、磁化及び比熱の測定を行った。 $R=Gd, x=1$  である  $GdRu_2Al_{10}$  は金属的な電気抵抗の振舞いを示し、 $T_{N1}=16.7\text{ K}$  と  $T_{N2}=17.4\text{ K}$  で連続的な反強磁性転移を引き起こす。この転移温度から予想される  $CeRu_2Al_{10}$  の転移温度は  $0.2\text{ K}$  以下になり、 $T_0=27\text{ K}$  での磁気秩序がいかに異常であるかを物語っている。Ce サイトに磁性不純物を置換した  $Ce_{1-x}Gd_xRu_2Al_{10}$  では  $x$  の増加に伴い  $T_0$  がゆるやかに減少していき、 $x=0.3$  と  $0.4$  の間で突然消失する。この突然  $T_0$  が消失する振る舞いは非磁性置換である  $Ce_{1-x}Y_xRu_2Al_{10}$  や圧力印加による  $T_0$  の変化に良く似ている。また  $x=0.1$  と  $0.3$  では Ce による  $T_0$  と Gd の  $T_N$  との共存状態も確認された。これらの振る舞いは  $T_0$  での相転移が Gd の持つ大きな磁気モーメントの影響を全く受けていないことを示しており、この相転移が通常の RKKY タイプの反強磁性秩序だけでは説明できないことを強く示唆している。一方別の非磁性置換である  $Ce_{1-x}La_xRu_2Al_{10}$  の  $T_0$  の変化は  $Ce_{1-x}Y_xRu_2Al_{10}$  とは大きく異なる。これは Ce よりイオン半径の大きな La の置換が負のケミカルプレッシャーを与えるのに対して、Ce よりイオン半径の小さな Y の置換は正のケミカルプレッシャーを与えることになり、この違いが  $T_0$  の変化に重要な影響を与えていると考えられる。この相転移では格子体積が重要なオーダーパラメータになる未知の秩序が存在しているのかもしれない。

## 論文審査の結果の要旨

申請論文は、斜方晶  $\text{YbFe}_2\text{Al}_{10}$  型  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  が  $T_0 \sim 27 \text{ K}$  で起こす相転移は新奇なものであると提案された Nishioka ら報告を  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  と  $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$  の擬三元系化合物  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  の単結晶の巨視的物理量の測定から支持するものである。

Ce 化合物の磁性を支配するものは、伝導電子と Ce サイトに局在している 4f 電子との交換相互作用  $J_{cf}$  である。Ce 化合物の磁性は  $J_{cf}$  の大きさに応じて大まかに 3 つの領域に分けられると考えられてきた。一つ目は  $J_{cf}$  が小さい領域であり、この場合は局在的な反強磁性などの磁気秩序が起こる。二つ目は  $J_{cf}$  が大きい領域であり、この場合は磁気秩序は起こらず Ce の 4f 電子は遍歴しておりいわゆる価数揺動状態となっている。三つ目の領域はこれら二つの境界に位置する領域で、重い電子系が出現しさまざまな異常磁性を示し、Ce 化合物の研究のほとんどはここに集中している。Nishioka らは 2009 年に  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  が価数揺動領域にあることを単結晶の精密な巨視的測定から明らかにし、それにもかかわらず 27 K という高い温度で相転移をするのは今までの理論では説明できない新しい相転移であるということ指摘した。

小林氏はこの提案を確かめるために、 $T_0$  で相転移を起こす  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  と  $J_{cf}$  が小さく単純な局在反強磁性転移を  $T_N = 16.5 \text{ K}$  で示す  $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$  の擬三元系化合物  $(\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  の純良単結晶を育成し、 $T_0$  と  $T_N$  の関係を調べた。小林氏の最も評価できる点は単結晶育成である。希土類化合物は融点が高くしかも酸化しやすいために、特殊な試料育成法が必要である。小林氏は低融点金属を用いたフラックス法によりこれらの物質の単結晶の育成条件を詳細に調べた。その結果小林氏は次の手順が最適な方法であるということ明らかにした。組成比通りの多結晶試料をアーク炉で作成し、それを細かく砕いてフラックス材として Al を加えたものを高純度のアルミナ管に入れ、それを石英綿でふさぎ、さらに石英管に真空封入する。それを 1000 °C 程度まで電気炉で熱したのちに 700 °C まで 5 °C/h でゆっくり冷却し、高温のまま遠心分離する。さらに NaOH で処理することにより純良単結晶が得られる。現在世界中で行われている単結晶育成は小林氏の方法が基準となっている。

行った測定は、電気抵抗率、磁化率、比熱である。これらの結果によると  $T_0$  は Gd 置換とともにわずかに減少するだけであり、Gd の置換量が 30 % と 40 % の間で突然消失する。また、 $T_N$  は Ce の置換とともに単調に減少するだけであり、これは通常の磁気転移で期待されることである。これらの結果から、 $\text{GdRu}_2\text{Al}_{10}$  の  $T_N$  と  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の  $T_0$  は完全に分離しており、 $T_0$  の起源は通常の磁気転移と異なったものであるということが示された。さらに小林氏は、Ce サイトを非磁性希土類元素で置換した試料についての転移点の変化も調べた。同じ非磁性元素であるにも関わらず、La で置換した場合は  $T_0$  は単調に減少するものの、Y で置換すると Gd で置換した場合とほぼ同様な振る舞いを示す。La と Y の違いはそのイオン半径であり、La のイオン半径は Ce より大きいのに対して Y のイオン半径は Ce より小さく Gd とほぼ同じである。このことは、 $T_0$  での相転移に本質的に重要な要因はイオン半径であり、これは  $T_0$  の起因の主たる要因は今までの理論で考えてこなかった電氣的なものであるということになる。この結果は、Nishioka らの提案を強力に裏付ける重要なものである。

なお本研究の中心的内容は、強相関電子系国際会議 2010 (SCES2010)、重い電子系国際会議 (ICHE2010)、日本物理学会第 65 回年次大会、日本物理学会 2010 年秋季大会において発表されており、関連する内容が学会誌 (R. Kobayashi ほか、J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012092 (4 pages)) に掲載されている。さらに小林理気氏はこのほかに査読付きの論文を 7 報発表している。

本研究は、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  における相転移が新規なものであるという提案を Ce サイトおよび Ru サイトを置換した純良単結晶を育成し、それらの詳細な巨視的測定を行うことで支持するものであり、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  の相転移の起源について重要な知見を得たものとして価値ある業績であると認める。よって、学位申請者小林理気は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。