

兵庫県立大学理学部

# 低温センターだより

第 14 号 ~液化機更新特集号~



2021 年 12 月

## 目 次

### 1. あいさつ（巻頭言）

|               |   |
|---------------|---|
| 低温センター長 住山 昭彦 | 1 |
|---------------|---|

### 2. 特集 ～He 液化機の更新に際して～

|                         |       |    |
|-------------------------|-------|----|
| 2-0 新型液化機の紹介            | 山根 悠  | 4  |
| 2-1 理学部ヘリウム液化機更新に際して    | 小田 祺景 | 6  |
| 2-2 発足時の思い出             | 小原 孝夫 | 8  |
| 2-3 液化機更新事業を通して知り得たこと   | 水戸 毅  | 10 |
| 2-4 光都での液体ヘリウムの利用について雑感 | 小林 寿夫 | 12 |
| 2-5 低温センターの思い出          | 岩本 雄二 | 14 |
| 2-6 ヘリウム液化装置の運転を経験して    | 本山 岳  | 15 |
| 2-7 ヘリウムと関わって           | 小山 岳秀 | 16 |
| 2-8 旧液化機（TCF-20）を振り返って  | 上田 光一 | 17 |

### 3. 寒剤を用いた研究業績

|             |    |
|-------------|----|
| 3-1 電子物性学   | 19 |
| 3-2 電磁物性学   | 21 |
| 3-3 量子物性学   | 23 |
| 3-4 光物性学    | 25 |
| 3-5 機能性物質学Ⅱ | 27 |
| 3-6 構造物性学   | 29 |
| 3-7 物質反応論Ⅱ  | 33 |

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 4. 地域への貢献・学外との連携      | 34 |
| 5. 寒剤利用状況             | 35 |
| 6. 令和2年，令和3年に行なった点検修理 | 36 |
| 7. 低温センター関係行事         | 39 |
| 8. テクノから              | 41 |
| 9. 編集後記               | 42 |



## 1. あいさつ（巻頭言）

**住山 昭彦**

低温センター長

理学研究科 電子物性学分野 教授

本年度より低温センターのセンター長の大任を拝しました、理学研究科電子物性学分野の住山と申します。前回、平成10年度から平成13年度まで務めましたので、2度目の就任となりますが、今回は、ヘリウム液化機が更新された記念すべき年から務めることとなり、新たな時代を迎えた低温センターの活動を、より充実したものにしていきたいと決心を新たにしているところです。

更新前の液化機は平成3年8月に液化を開始して以来、耐用年数をはるかに超えて運転を続けており、故障による液体ヘリウム供給停止の不安を常に抱えていたため、私ども液体ヘリウムユーザーに取りまして、その更新は長年の悲願でありました。幸い、大学本部の御理解と御支援を賜りまして、令和元年度に液化機更新の予算措置が決まり、旧液化機の撤去と新液化機の設置を経て、令和3年3月新しい液化機による液体ヘリウム供給を開始することができました。この度の液化機更新については、予算申請の段階から、機種選定を経て設置に至る全過程で陣頭に立って指揮をされた、前任の低温センター長の水戸教授に多大なるご貢献を頂きました。また、令和2年に始まりましたコロナ禍により様々な制限が課せられる中、当初の予定通りに液化機の更新が終わりましたことは、設置に携わった多くの皆様方の御尽力の賜物であると、深く感謝申し上げます。

本来でしたら、新しい液化機を皆様にお披露目する式典を執り行うべきところですが、コロナ禍が完全には収束していない状況を鑑みまして、その代わりに毎年発行しております「低温センターだより」を、液化機更新特集号として発行することに致しました。本号では、新しい液化機のご紹介に加えて、低温センターとゆかりの深い皆様方にご寄稿をお願いすることで、本センターの歴史を振り返ることに致しました。

姫路工業大学（現兵庫県立大学）理学部は平成2年4月に設置され、翌年低温センターが設置されてヘリウム液化機の稼働が開始しましたので、ほぼ一世代分の年月を経て今回更新されたこととなりますが、教員につきましても、私のように理学部設置時から奉職している者は数少なくなっており、世代交代が進んでおります。今回、液化機が第2世代へと交代するタイミングで、第1世代の時代をよく知

る皆様方のお話を本号で記録として残すことは、将来、第2世代、さらには第3世代の液化機を利用して理学部の研究を担っていく方々にとりましても、理学部や低温センターのルーツを知って頂く上で、有用ではないかと期待しております。どうか御一読下さい。

さて、今も続くコロナ禍により、大学における教育・研究活動も大きく影響を受け、研究活動をサポートする低温センターも一時寒剤の供給量が減少しましたが、現在は平常に戻りつつあります。一方、教育面では、講義のオンライン化が否応なく進みましたが、この災禍が終息した際には、急速なオンライン化に向けて整備されたオンラインのシステムや、そこで蓄積された膨大な映像教材をどのように残して利用するかを判断する上で、オンラインでの教育効果の評価が必要になってくると思われます。

私どもの低温センターでも、教育面では学生実験に寒剤(液体窒素)を供給している他、寒剤の取り扱いに関する安全教育を行っております。特に、実験で実際に液体窒素を扱えることは、実験映像や演示実験の視聴に比べ、様々な感覚(触覚・嗅覚・温覚・・・)に訴えかけられることから、教育効果は大きいと考えております。

一方で、液体ヘリウムについては、配属された研究室の使用状況によりますが、安全面からガラスデュワーから金属デュワーへの移行が進み、回収率向上のためできるだけ外部への漏洩をなくした状態で使用するため、低温の液体を扱っているということを感じ覚的に味わう程度が液体窒素に比べて低いのではないかと感じております。以前は、私自身講義の一環として、液体ヘリウムの超流動の実験を年に1度は演示していたのですが、拡大した映像の方が分かりやすいこともあって、最近では実験を撮影した映像を見せることで代替しておりました。ただ、今回のコロナ禍で、キャンパスにおける実体験の機会が減らされてみますと、現在のように様々な動画がネット上に存在し、容易に視聴できる時代には、実際の実験に立ち会う臨場感の提供こそが、大学の教育において重要なのではないかと感じております。

将来、コロナ禍前のように人の集まりが許されるようになりました際には、低温センターの教育面で活動として、例えば液体ヘリウムの性質を実感していただく機会を設けることなどを考えており、研究室で寒剤を用いている装置を、低温のブラックボックスとしないためにお役に立てるのではと考えております。

教育と研究を両輪とする大学において、私どもの低温センターが新たな世代の液化機を得て、今後教育・研究面でより一層貢献するために何をなすべきか、皆様の忌憚なきご意見、ご提案をお寄せ頂ければ幸いです。今後も、センターの円滑な運営に向けて、皆様のご協力をよろしくお願い致します。

## 2. 特集 ~He 液化機の更新に際して~



## 2-0 新型液化機を紹介

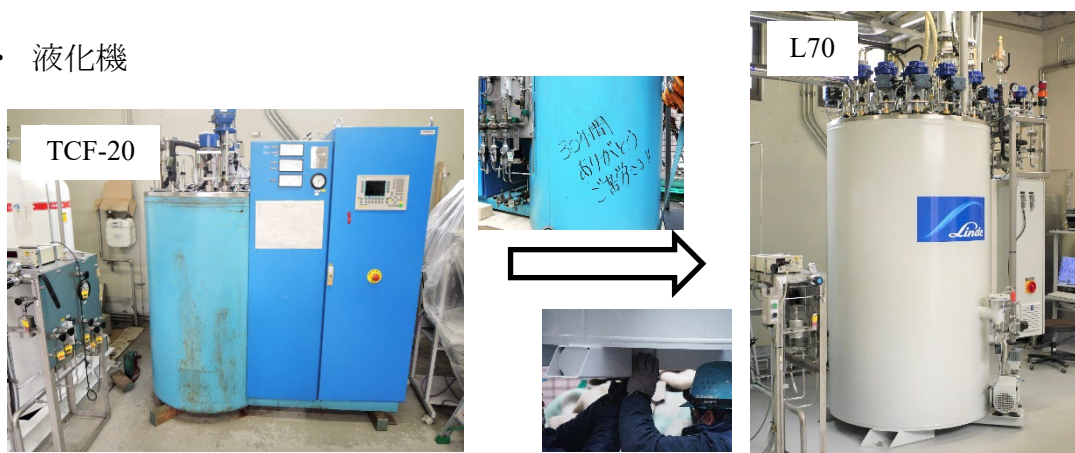
山根 悠

理学研究科 電子物性学分野 助教  
(兼務)理学部 低温センター 助教(2021.4~)

今年度から低温センターの助教を兼務している山根と申します。まだまだ至らないところも多く、ユーザーの皆様にはご迷惑をおかけすること多いかと存じますが、これからどうぞよろしくお願いいたします。

さて、歴代の先生方のご尽力の甲斐あって、令和 3 年 3 月に液化機とその周辺機器を更新することができました。本特集では、低温センターに縁のある方々に寄稿をお願いし、これまでの液化機運転に関する思い出や苦労を語っていただいております。本稿では、その前に、この度の更新による変更点を簡単に紹介いたします。

### ・ 液化機



まずは本題から。液化機本体は、Sulzer 社(現 Linde)製 TCF-20 から、Linde 社製 L70 に更新されました。これにより、液体窒素使用時の液化能力が 40 L/h から 50 L/h 程度へと向上しました。一方、外径が二回りほど大きくなったために、液化機の起動から液化開始までに要する時間が 2 時間から 4 時間ほどに増加しました。ただし、2 日目の運転の際には 1 時間ほどで液化が始まるため、連続運転に対する効率は格段に向上しています。また、液化時に使用する液体窒素の消費量も 30%程度少なくなっています。

- ・ 液化用圧縮機

液化用圧縮機は、KAESER 社製 DSD171 から同社製 CSD125 へと変更されました。同シリーズ内の更新ということで、外観上の変化はあまりありませんが、外寸が  $1930 \times 2230 \times 1850 \text{ mm}^3$  から  $1760 \times 1110 \times 1900 \text{ mm}^3$  へと小さくなったため、圧縮機室内の圧迫感が軽減されました。また、消費電力も 90 kW から 75 kW へと下がっています。



- ・ 中圧ガスタンク(写真左から 1, 2)



新たに、内容積  $5 \text{ m}^3$  の中圧ガスタンク 2 が増設されました。既設の中圧ガスタンク 1 と合わせて、タンクの総容積が  $8 \text{ m}^3$  に増えました。これにより、体感として中圧ガスの圧力の安定度が向上しています。

- ・ その他

上記の設備に合わせて、中圧ガスドライヤー、油分離機、液化機と液体ヘリウム貯槽間の三重管トランスファーチューブ、液体窒素貯槽から液化機へ向けての真空断熱配管、液化機制御用の計装空気発生設備、チラーを新設、または更新しました。

納入当初は初期不良等ありましたが、現在は大きなトラブルもなく安定した運転ができています。これから長生きしてもらえよう、メンテナンスを怠らないよう気を付けつつ運用していく所存でございます。



## 2-1 理学部ヘリウム液化機更新に際して

小田 祺景

理学研究科 名誉教授

ヘリウム液化機の更新おめでとうございます。関係各位にはご苦労様でした。私は低温センターの立ち上げ、ヘリウム液化機及び周辺機器の機種選定、維持費の要求、センター運営の仕組みなどに関わってきましたがその辺の話などは理学部 10 年史に記載されていますのでここでは省略させていただきます。ヘリウム液化機が稼働を始めたのは 1991 年でしたが、稼働後 15 年が近づくとぼつぼつ故障が出始めてきました。普通はここで液化機本体を含む主要部の更新となるのですが、幸い理学部の場合液化機本体は故障なく順調でした。タービン式液化機は摩耗部分がないので、ここまで順調であればこの先更に 15 年は稼働できるのではないかと判断しました。熱交換器などに故障が出るのであればすでに出ていると思ったわけです。そこで液化機本体は継続使用とし、電子システムを主に部分更新の予算を要求して、これが認められ 2007 年（2006 年度予算）に部分更新が完了しました。この時の私の写真を 1 枚掲載させていただきます。1991 年の最初の設置からちょうど 30 年後のこのたび本体を含む主要部全体の更新ができたことは、私としましても嬉しい限りです。



（写真 部分更新完了後試運転の時 撮影 2007 年 5 月 7 日）

91 年設置のとき問題となったタービン式を選ぶか、実績の多いレシプロ式（膨張エンジン型）を選ぶかという点に関しては、その後国内のほとんどのレシプロ式はタービン式に置き換わったことで答えは出たと思います。また、懸念された超高速回転ゆえのタービンの事故はありませんでした。この 30 年間には大きな地震もありましたが大丈夫でした。私が集めた限りの情報ではタービンの事故は、世界を見渡してもほとんど聞かないようです。少なくとも日本国内ではゼロのようです。また、ヘリウムガス資源を大切にするという観点では、30 年間変わらず純度の高いヘリウムガスの状態で、供給量の 90%以上を回収できているようです。

今回更新前の液化機本体はまだ壊れたわけではないということですが、大学では新しい機械をトコトン使ってみて評価し結果を公表する役割もあります。タービン式液化機本体は少なくとも 30 年間の過酷な使用に耐えることを示したこのタイミングで今回の更新ができたことは大変良かったと思います。予算が獲得できたことには感謝です。世代交代した低温センターが研究教育にますます貢献してくれることを祈念しております。

この記事を書きながら在職中のことをいろいろ思い出していますが、低温センター長住山教授から個人的な近況についても書くようにということでしたので少し書かせて頂きたいと思います。私もいつしか高齢になりました。率直に言えば日常生活もなかなか苦勞が多いです。しかし、必要な用事は何とかこなしています。日常生活の中にも小さな発見が結構あるものです。面白いです。買い物は生協やスーパーなどに出かけて自分で選んで買っていますが、トマトとミカンについては美味しいものを目視だけで大体選べるようになりました。当たった時は単純に嬉しいです。皆さんご存じと思いますがバナナは食べごろを逃さないのがポイントですね。

退職後力を入れていることを一つ書かせて頂きます。現代を生きる私達が避けて通れない問題の一つが温暖化、脱炭素です。私は郷里に親が残してくれた山林を少し持っています。ここで広葉樹林を整備する努力をしています。もちろん、実際の作業は専門家に依頼するわけですが、希望はいろいろ取り入れてもらえます。自然の力だけで、炭酸ガスを吸収し、酸素と水を作り、防災にもなるのは森が一番というのが私の考えです。眺めても良しとなるように要所に山桜などの天然木も残すようにしています。現在も進行中ですが、いずれ大木の森になることを期待しています。流れ出る清水が天然の蛍などを育ててくれるのが希望ですが、最近は洪水が多くてそのたびに護岸などが壊れます。その修繕のため河川のコンクリート化工事が多くて蛍計画は苦戦中です。私にできる脱炭素はこれくらいですが、50 年、100 年先を生きる人達が役に立つ投資だったと思ってくれればよいのだがという気持ちで細々やっております。



## 2-2 発足時の思い出

小原孝夫

理学研究科 名誉教授

2019 年度に低温センターに液化機更新予算がつき、今春無事に稼働できたことをお聞きして、まずお祝い申し上げます。普段は、理学部設立時の思い出や背景をふりかえる機会もなさそうなので、本特集号で設立時からの低温センターとその周辺の状況について、またこれからの本センターに期待したいことを思いつくまま書くことにします。

周知の通り、本理学部は 1990 年に新都市地区と書写地区で物質科学、生命科学の 2 学科と低温、生体材料、アイソトープの 3 センターで発足しました。当初の旧工学基礎研究所教授（私を含む 5 名）が出席していた設置推進委員会での学部設立案では、他に素材センター、大型機器センター、化学分析センターも候補でしたが、議論の末に前記 3 センターになりました。幸い、県のご配慮で 3 センターともそれぞれ助手、非常勤職員の配置が認められ、建屋も研究棟に隣接し利用しやすいセンターとして発足しました。ただ、そこでの助手ポストについては、理学部教授会で、講座助手と同様に公募制とすることにしました。また、当時他大学の低温センターでは、在職している助手の研究環境が悪い場合が多く、本センター助手採用では、積極的な研究推進ができるよう、研究上の受け入れ講座を設けるという申し合わせで進めていきました。話を、低温センターに戻しましょう。当時も寒剤は液体ヘリウムと液体窒素でしたが、予定講座からのヘリウム、窒素の寒剤需要が大きく、窒素はともかくヘリウムについては「センターで液化するのか」「業者から購入するのか」が、最初の選択肢になりました。ヘリウム資源の保持、維持費等の議論の末、やはり液体ヘリウムは「自前」で作製供給し使用ガスは回収再液化するのが、スムーズで安定した研究遂行のために必須だという結論になり、それから建屋の設計と液化機の選定作業に入りました。これらの低温センター立ち上げには、当時電子物性学講座の小田教授が主に担当されました。（おそらく詳細は、本誌別稿での記載があります。）

そうして、1992 年 4 月に最初の低温センター助手として岩本雄二さんが着任され、その年の 8 月 1 日に本センターで最初のヘリウム液化に成功しました。本センターの液化機の選定時には、当時多くの大学の低温センターで採用されていたピストンを有する「膨張エンジン型」ではなく、稼働中に発生した事故

によるトラブル以外は長所が多い「膨張タービン型」を採用されたのは、小田教授のご英断でした。その後は、寒剤の利用促進のため、毎年5月に教職員、学生を対象にした安全講習会や低温機器の安全な運転状況を維持するための検査を主に業者委託形式で行いました。細かいトラブルや故障、部品交換については、いろいろありましたが、結果的には約30年に亘って、致命的な事故や何カ月も続くトラブルも起きず安定した寒剤供給ができました。これは、単に幸運だったということに加え、教職員、学生双方の日常のご協力によることは云うまでもありません。岩本さんが2002年3月に転出されてからは、本山岳さんがセンター助手（電子物性学講座）となり、その後小山岳秀さん（電磁物性学講座）が2005年に着任されました。3センター発足以降、センター維持費の確保に各センター長、理学部長は県事務局（当時は教育課）と何回も交渉し、その後の予算化によりスムーズなセンター運営ができるようになり、より充実できました。

小山さんが転出された2016年12月まで、助手（2007年度から助教に変更）1人体制が継続され、助手の方はセンターと講座研究室の往復が、日常だったと思います。一方センター内では、2005年に前記小田教授のご指示によるコントロールボックス、液化用圧縮機等の部分更新、その後の2018年の回収用圧縮機の更新以外は、液化機本体そのものは、前述のとおり30年に亘り老朽化にもかかわらず使用し続けていたため、いつ故障して液化停止になるか不安の連続だったと察します。こういうなかで、このたび県と大学により予算の割り当てをしていただき、液化機更新が実現できたことに、OBの一人として感謝いたします。

ここで、「云わずもがな」とおっしゃるかもしれませんが、これからの皆さんのために、一言お話しておきます。

教員数削減で、3センターとも創立当初の専任助手（助教）が現在在任しておらず、低温センターでは、助教削減後は上田助教（電磁物性）、山根助教（電子物性）がそれぞれ講座助教と兼務しております。他大学の例を見るまでもなく、本学部でのセンターは、研究教育支援の点での教員の充実化が必須です。そのため特に低温センターでは、将来は創立当初のように専任の教員が着任し、低温関連独自の研究活動（研究費、非常勤職員付、建屋増床も含めて）を展開する（もちろん学内外の方との共同研究は可）ことを希求します。

最後になりましたが、本低温センターが今まで無事で安全な運営ができたことは、担当教員はもちろん事務職員や非常勤職員（水野さん、高岸さん、三枝さん他）、学生の皆さんの協力によったことは云うまでもなく、今後とも安定した寒剤供給ができるように、さらなるご理解、ご協力をお願いします。

|                                                                                   |                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|  | <h2>2-3 液化機更新事業を通して知り得たこと</h2>   |
|                                                                                   | <p>水戸 毅<br/>理学研究科 電磁物性学分野 教授</p> |

私達にとって念願であったヘリウム液化機の更新が実現し、令和3年4月より新制低温センターがスタートしました。その総事業費は、理学部開学以来、教育・研究用設備の更新としては最大級のものであることに間違いありません。私が本学に着任した2007年、当時の液化機本体は設置されて既に15年を超え、関係する教員は皆更新の必要性を認めるどころでしたが、その目途は全く立っていませんでした。初め、私はその状況がのみ込めませんでしたが、つまるところ、国立大学法人ならば文部科学省を抛りどころとする予算を学内で勝ち取ることで活路を見出そうとするところが、県立大学ではその構図が通用しない、また少なくとも理学部ではそのような大きな更新予算を獲得した前例が無いからやりようが分からない、といったところだったのでしょうか。理学部組織全体がそうした空気に覆われていたと思います。確かに、ヘリウム液化機を保有する他の公立大学でも、更新には苦慮されている様子です（実情は存じ上げませんが）。このように全くの手探り状態で、せめて低温センターの活動を学内外に知ってもらうツールづくりをしなければと、当時低温センター助教だった小山さんを中心に創刊したのが、この「低温センターだより」です。あれから第14回目の刊行を迎え、このような喜ばしい内容を寄稿できることは大変ありがたいことですが、更新事業はあれからどのように実現に向かって舵を切っていったのでしょうか。

2017年、私は新年度から低温センター長に就任が決まっていたましたが、その直前の3月初めに、週末にもかかわらず大学に来られていた当時の経営部長Aさんをたまたま中庭でお見掛けし、フライングであることを詫びながら思い切って低温センターのことをお話ししたことがあります。私が簡単な説明と液化機更新の必要性（特に、「本学が液体ヘリウムを使える環境だからこそ、ここに着任した若い教員が何名もいる」ことをお話しした記憶があります）、そしてその予算規模をお伝えしたとき、Aさんは体を仰け反らせて、「そんな話は初めて聞いた」と驚かれたことを、私は今でもはっきりと覚えています。しかし、このフライングが、私にとっての具体的な更新事業の始まりでした。Aさんは、幾つかのアドバイスや厳しい現実などについてもお話されましたが、しかしこの更新事業が決して無理だとは言われなかった。そのお話は厳しくありながらも明らかにポジティブで、それまで我々を

覆っていたものとは違う、私には妙に力強く、光明が見出された思いでした。

部局の事務をまとめる立場にある方のこうした姿勢は何ものにも変え難いものです。この出来事をきっかけに流れが変わった、と私は感じました。理学部事務の方とも液化機更新の件でお話するようになり、大学本部事務の方にもこの問題を知っていただくようになりました。事務畑に居ない私には、最終的な予算獲得までの詳しいいきさつは分かりません。しかし、おそらく間違いないのは、A さんとの週末の会話以来土俵に乗ることができた本件は、その後も関係する方々が少しずつ動いてくださり、徐々に大きな流れに成長できたのだらうということです。例えば、県や大学本部から播磨理学キャンパスに視察があるときには、気を利かせて視察ルートに低温センターを組み入れてくださったおかげで、低温センターの説明や液化機更新の必要性をお伝えする機会が格段に増えました。

いくつかの幸運も味方しました。私の低温センター長と年度を同じくして新しい学長が就任され、播磨理学キャンパスに足を運んで私達の要望を直接聞いてくださる機会が2年続けてありました。また、私が更新決定の吉報を聞いたのは2019年7月初旬だと記憶していますが、その頃は阪神淡路大震災から25年近くが経ち、財政的な復調が感じられていた時期です。そのわずか半年後には、新型コロナウイルス感染症が猛威を振るい、兵庫県はもとより国内経済は大きな打撃を受けることになりますので、更新の決定があと一年後ろに回されていたら…、と想像すると綱渡りの思いです。しかし、私が最も肝を冷やしたのは、あのフライングをあとひと月、いや半月でも遅らせていたらそれこそどうなっていたか、ということです。実は、頼りがいがありそうなAさんを私はそれよりずっと前から意中の人と捉え、思い切って声掛けしたのが先述の中庭での会話でした。しかし、そこで逆にAさんから打ち明けられ、こちらが思わず仰け反ってしまったのは、Aさんがその3月いっぱい大学を去られるということでした。残りひと月弱で、Aさんは理学部内の引継ぎはもちろん、大学本部へも話をしてくださったのではないかと思います。

最後に、自戒を込めて短く。私がこのプロセスで改めて学んだことは、我々だけでは解決できない問題があるときに適切な人に声をかけ相談することの重要性と、大学の事務の方々は本当に私達の力になってくださる、ということです。特に、兵庫県立大学は、どこの公立大学も成し得なかった液化機更新を成し遂げる力を示してくれました。しかし、私達ユーザーはそれに甘えてばかりいて良いはずはなく、その恩義に報いる責務があります。これから10~20年後、機器更新が必要な時期はまた必ずやってきますが、私達はその時をどう迎えるか。胸を張れる教育と研究の業績、そして新たな低温センターの活用法を見出していられるかどうかは、今からの我々の努力次第です。





## 2-4 光都での液体ヘリウムの利用について雑感

小林 寿夫

理学研究科 量子物性学分野 教授

多くの皆様の長い間の努力により、理学部設立時に導入されたヘリウム液化機が昨年度末に更新されました。これまで約 30 年の長きにわたって、長期間のヘリウム液化業務の停止もなく、稼働してきたことは驚きです。これらは、歴代の低温センター・スタッフと液体ヘリウムのユーザーの日々の努力と協力によるものと思います。また、低温実験環境を自由に使えるということは、本理学研究科の大きな特徴・利点であるため、今回の更新は、液体ヘリウムのユーザーの一人としても喜ばしく、安堵いたしました。これを期に、私が理学部に赴任したころから寒剤について考えていたことを少し振り返ってみました。

さて、私は平成 14 年に当時の姫路工業大学理学部への赴任を機にユーザーとして低温センターとの関わりが始まりました。私が姫路工業大学理学部の公募に応募した大きな理由は、液体ヘリウムを自由に使える実験環境が有るということでした。もちろん、私の主に用いている実験手段や測定環境を考えると SPring-8 に隣接しているという理学部の立地も、もう一つの大きな理由でした。前任地では、液体ヘリウムの利用について、不自由を感じたことは有りませんでした。物性を実験的に研究するものとして、低温実験が行えることは当然あるべき環境と思っていました。しかし、赴任前に私が当時の理学部について知っていたことは、液体ヘリウムを使用しているのは主に 3 研究室（分野）であるということぐらいでした。液体ヘリウムユーザーが少ないので、液体ヘリウムが安定的に供給されるのかに一抹の不安を覚えたのを記憶しています。しかし、ヘリウム液化機を長きにわたって安定的に使用できたのは、逆に主な（少数の）ユーザーの高い意識によるものだと強く感じています。

赴任後、私が低温センターと関わってきた約 20 年間で寒剤であるヘリウムが関係する最も大きな出来事は、2012 年末に世界中でヘリウム・ガスの需給が逼迫し、国内ガス・メーカーの備蓄庫からヘリウム・ガスが消える、いわゆる「ヘリウム・ショック」が日本を襲ったことです。ご記憶の方も多くいらっしゃると思いますが、このときいくつかの大学に付属する寒剤供給センターでは、液体ヘリウムの供給の制限や停止にいたりしました。2012 年以降もヘリウム・ガスの供給は完全に回復した

とは言えない環境ですが、本低温センターは液体ヘリウムを安定的に供給し続けています。全てのユーザーの高い意識と低温センター・スタッフの日々の努力によるもので、私もユーザーの一人として感謝しています。

ご存知のように、ヘリウム・ガスは地球上の大気にはわずかしこ含まれておらず、天然ガス産出の副産物として分離、精製されている貴重なものです。さらに、アメリカのほかロシア、カタールなど数か国でしか生産されていません。希少資源に対するユーザーの高い意識が、安定供給の重要な要素です。しかし、私が主な実験施設として使用している SPring-8 では、液体ヘリウムを購入し回収することなく使用しています。そのため、利用者として学生と一緒に SPring-8 で実験を行うたびに寒剤使用法の教育などで大きなギャップを感じています。

COVID-19 の影響もあるのかもしれませんが、今年 10 月過ぎ頃からヘリウム・ガス供給が不足し始めているようです。現在のようなヘリウム・ガス供給状態が続く限り、ヘリウム・ガス回収設備（液化機もということになります）が無い施設での低温環境下物性実験の困難さを強く感じています。ヘリウム液化機を備えた寒剤供給施設を持ち、低温環境下での実験が自由に行える理学研究科のプレゼンスは、今後も高まって行くと思います。今回の更新と全てのユーザーの高い意識で、この素晴らしい実験環境が維持されていくことを願います。最後に、理学部設立当時に、低温センター設置に尽力して頂いた方々に感謝を申し上げます。





## 2-5 低温センターの思い出

岩本 雄二

神戸大学 海事科学研究科 准教授

兵庫県立大学 理学部 低温センター 助手(1992.4~2002.3)

念願の液化機更新おめでとうございます。更新にちなんで特集号を出すということで、「低温センターだより」の執筆を依頼されました。しかし、低温センターを離れて20年近くになり、もう思い出も虚ろになってきています。私は平成4年(1992年)4月から平成14年(2002年)3月の10年間、低温センターの初代助手として働かせていただきました。学生時代は地方大学でヘリウム液化機などなく(いまでは珍しい窒素液化機はあった)、購入した液体ヘリウムをガラスデュアに移して細細と低温実験をしていました。ヘリウム液化機のことを何もわからないまま、赴任直後からマニュアル片手に、とりあえず液化機を動かしていました。当時の液化機はスルザー社(現:リンデ社)TCF20と液化用圧縮機DSB170でした。TCF20は膨張タービン型で静かでしたが、DSB170の方は空冷でものすごい音がしていました。TCF20は、ほぼ全自動だったのでやっていけたのだと思います。現在、国内の大学にあるヘリウム液化機は膨張タービン型(大半が今回更新された液化機と同じリンデ社の液化機)になっています。使用可能な膨張エンジン型の液化機は、なんの因果か現所属の研究科のものだけだと思います。在職中には、大阪大学、分子科学研究所、東京大学などの低温センターを見学させてもらい、いろいろなことを教えていただきました。大型の液化機を持つセンターでは、複数の技官の方がいて、回収ガスの純度の維持や回収率の向上に、いろいろな工夫がなされていました。また、自主検査などを外注で委託できるだけ予算を確保していただけたおかげで、技術者の作業を見ながら機器のメンテナンス方法などを勉強させていただきました。在職中に大きなトラブルは起きませんでしたが、一度だけ記憶に残っているトラブルがあります。たぶん1998年の正月前後だったと思いますが、液化を始めようとスイッチを入れましたが、一向にタービンの回転数が上がりません。もしやタービンが天に召されたのかと思いましたが、いろいろ調べてみるとタービンの回転数を計測するセンサーが断線していることが分かりました。その頃には、国内に同型の液化機が複数台動いていたため、センサーの予備を探してもらいことなきを得ました。昨今のヘリウムガス輸入の不安定な状況から、低温実験を安定的に行うためには低温センターの役割は以前よりも重要になってきていると思われます。新しい液化機の維持、管理頑張ってください。



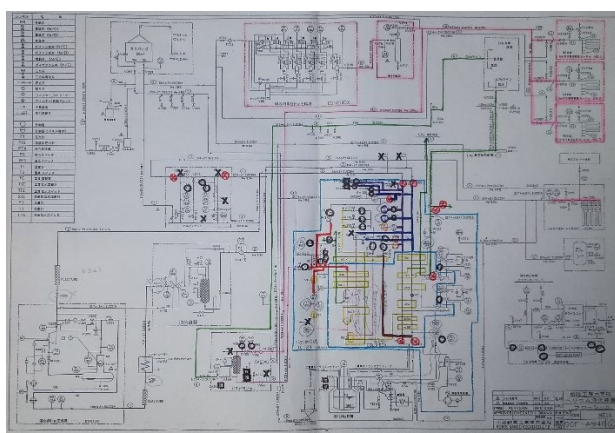
## 2-6 ヘリウム液化装置の運転を経験して

本山 岳

島根大学大学院 自然科学研究科 准教授

兵庫県立大学 理学部 低温センター 助手(2002.10~2004.10)

2002 年 10 月 1 日まだ姫路工業大学だった時に、低温センター助手として私は赴任いたしました。研究者としてやっていく覚悟も定まらないことに加え、責任が伴う業務を行ったことがない未熟者でしたが、各研究室の活動は活発に行われていましたので、早速、液化業務を行わなければなりません。20 年前とは言え、自動化されていたので運転すれば液体ヘリウムは溜まっていくのですが、全く理解できていない状態で運転されている状況は非常に気持ち悪いものでした。希釈冷凍機を初めて利用する際に 1 K ライン、混合ガスライン、バルブスタンドの配管をたどって調べるように、低温センター全体に行き来する配管の全てをたどりバルブの位置とそれぞれのラインの圧力を確認し理解することが私の人生の最初の仕事となったことを覚えています。下の写真は、当時の私が配管の役割を理解するために、それぞれの配管に色分けをしたフローシートで、20 年ぶりに実験ノートから引っ張り出して写したものです。前任の岩本雄二氏（現神戸大准教授）が時々来て面倒を見てくださったことは非常に心強かったです。今振り返れば、当時は各研究室の活動や、岩本氏によって姫工大用にアレンジされたシステムが安定しており、研究に専念できる良い時期にセンター助手を務めさせていただいたのではないかと思います。



低温センターの設備を理解するために役割ごとに配管やバルブに色付けしたヘリウム液化装置のフローシート

現在は身に付けた低温技術を生かして島根大学で低温磁性の研究に取り組んでいます。使用している希釈冷凍機は研究室で製作したもので、GM 冷凍機の 4 K コールドヘッドの下に 1 K ポット、チューブインチューブ熱交換器、分留器、混合器を組み立て、ヘリウムガスは完全リサイクルで電気だけで 0.2 K まで冷却できます。重い電子系化合物における対称性の低下した環境下の超伝導や奇パリティ多極子に起因する電気磁気効果に興味を持ち、電気抵抗率、比熱、点接合分光スペクトルなどを超低温・圧力下において測定しています。



## 2-7 ヘリウムと関わって

小山 岳秀

大陽日酸株式会社

兵庫県立大学 理学部 低温センター 助教(2005.1~2016.12)

### ・ヘリウム(He)の液化作業と研究での利用

風船を浮かせる、吸い込んで声を高くする用途でしか使ったことない He を、大学で磁性・超伝導を扱う研究室に配属されてから低温液体として利用するようになった。そして、2005 年に兵庫県立大学に着任後、研究に加えて、低温センター運営業務の中で、He 回収・液化システムの管理としても He に関わるようになった。

着任当時、He 貯槽の容量は 500 L しかなく、長時間 He 液化機を運転すると満液になってしまうため、日の間隔をあけての液化作業が必要だった。その後、2007 年の液化システム改修により液化機制御装置、1000 L 貯槽、He 圧縮機、チラーが更新され、液化機起動・停止作業が簡単化されたことに加えて、貯槽容量の増加に伴い、連日液化することで予冷に必要な液体窒素の削減が可能となった。

He 回収・液化システムのメリットは貴重な資源である He を再利用できるだけでなく、液体ヘリウム (LHe) を必要なときに必要な量利用できることである。特に播磨理学キャンパスのような LHe の供給場所から離れている土地の場合、このメリットは大きい。また、LHe は極低温のため扱いが難しく危険なもの、というイメージが一般的にはあるが、学生は利用法の訓練を受けることで、その正しいイメージを持つことができ、さらには回収利用の必要性を認識できる効果もある。

### ・He 液化・冷凍システム

2017 年に大陽日酸株式会社に入社し、He 回収・液化システムのユーザーから、それを提供する立場になり、液化・冷凍プロセス設計業務に携わっている。液化機の技術を活かした He 冷凍機は高エネルギー物理学研究において超伝導キャビティの冷却、また、核融合研究において超伝導磁石によるプラズマの制御に用いられている。さらに、2 K (ケルビン) の超流動 He はその高い熱伝導性、流動性から ILC(国際リニアコライダー)計画に代表される超大型の国際プロジェクトにおいて必要とされ、我々を含め国内外で効率的な生成・活用の技術開発が行われている。

今回の機器の更新により液化システムは省電力化されている。地球にやさしい He 回収・液化システムを用いた研究により、播磨地方から発見・人材が送り出されることを願っています。



## 2-8 旧液化機（TCF-20）を振り返って

上田 光一

理学研究科 電磁物性学分野 助教

(兼務)理学部 低温センター 助教(2016.12~2021.3)

小山さんが退職するということで、2016年12月から低温センターの業務を引き継ぎました。その少し前から見習い的に液化作業等に立ち会いましたが、時々液化機の起動に失敗する事が有り、当時はやっつけいけるのか不安になった事も。まだ液化機の構成がよく判っていなかったもので、何かトラブルが出ると、拡大したフロー図をにらんで動きを調べたものです。業務の大半は高岸さんにやってもらい、電磁バルブの配線の接触不良や、液化用圧縮機の電磁開閉機の配線の緩みを直したり、少しずつトラブルを潰していく日々だった。

2017年の年末には、液化機の動作を監視するPCがクラッシュし、さらにタービンの回転数の異常が出る等して、起動が非常に困難になるダブルパンチ。高岸さんが粘り強く再起動してくれてなんとか動かし続けている状況だったが、とうとうタービンの回転数のセンサーが壊れて、目の前が真っ暗になった。幸い、小池酸素から部品を借りられることになり、なんとか液体ヘリウムの供給を続ける事ができた。2018年3月末で高岸さんが退職され、装置の事全部が私の方に回って来てしまった。4月からは三枝さんが来られ、事務的な事は全てお任せ出来たし、機械の方も飲み込みが速い人で、とても助かった。それ以降は深刻な問題は出なかったが、いろいろガタが来だしたのか、液体窒素の供給バルブを微妙な開度にしないといけなかったり、チェックバルブ内の余分なグリスを取ったりした。回収圧縮機の更新があり、新しい機械はコントローラーが付いてかえってややこしくなり、気温の低下で動作しない事が有った。回収圧縮機のモーターを起動する海外製電磁開閉器が、摩擦が多すぎて動作不良を起こしたのはビックリ。バラして当たっている部分を削って動くようにしたのは、すこし強引だったか？

『低温センターだより』を見返すと、年とともに修理の分量が増えて来ているのが一目瞭然。しかし、ごまかしながらも最後まで快調に液化してくれたTCF-20には感謝している。一時期日本中がヘリウム不足になった時も、当校は液化装置があったお陰で、研究が止まる事は無かった。新しい液化機が2021年3月に入り、私も業務を山根さんに引き継ぎました。流石は新しい装置、今の所トラブルは無いようです。ただ、でかくなった分、液化開始に4時間近く掛かるのは残念。TCF-20は2時間で液化しだしたのに。TCF-20、30年間お疲れさまでした。

### 3. 寒剤を用いた研究業績

## I 重い電子系及びその他関連物質の物性研究

Study of heavy-fermion and other related materials

住山昭彦・山口 明・山根悠

Sumiyama, A., Yamaguchi, A. Yamane, Y.

重い電子系化合物の中には、磁気秩序と超伝導の共存を示す物質が存在する。また、空間反転対称性のない超伝導体の中には、時間反転対称性の破れを示唆する物質がある。このように、従来の超伝導体には見られない新奇の超伝導性を明らかにするため、SQUID による直流磁化・交流帯磁率測定や電気抵抗測定などを行っている。強磁性と共存する超伝導体、擬 1 次元超伝導現象などを実験的に解明することを目的としている。

## II 極低温における液体・固体ヘリウムの研究

Experimental Study of Liquid and Solid Helium

山口 明

Yamaguchi, A.

極低温における液体ヘリウム、固体ヘリウムは量子液体・量子固体と呼ばれ、量子力学的な効果を強く反映した物性を示す。超流動状態、常流動状態、固体状態のヘリウム ( $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ ) の特異な物性を解明するため、様々な極限環境下の実験技術の開発、および、それらを利用した実験を行っている。最近では、放射光表面 X 線回折法により、グラファイト基板に吸着した 2 次元量子液体・固体ヘリウムの構造を解明する研究に取り組んでいる。超高真空チャンバーに組み込む冷凍機の製作を行い、大型放射光施設 SPring-8 で極低温放射光実験を行っている。

## III 分子性磁性体の極低温物性

Study of Molecular Magnetic Materials in Low Temperatures

山口 明

Yamaguchi, A.

遷移金属イオンを含む分子性磁性体は、様々なスピンネットワーク構造を作成できることから、多



体量子効果研究の舞台として有望である。フラストレート磁性体、キラルな配位子を持つ分子性錯体などを対象にして極低温領域における基底状態の解明を目的に研究を行っている。希釈冷凍機を用いた低温磁化率、比熱測定では、フラストレート効果により、相互作用に比べてはるかに低い温度まで磁気秩序を示さない化合物を発見した。

## IV 希土類化合物における多極子物性

### Multipolar Properties in Rare-earth Based Compounds

山根 悠  
Yamane, Y.

希土類化合物では、4f 電子のもつ大きなスピン・軌道相互作用のために、磁気双極子よりも高次の多極子ある電気四極子や磁気八極子が活性となる場合がある。これらの多極子自由度は、伝導電子や隣接サイトの多極子と相互作用することにより、多極子秩序や多極子近藤効果、多極子のゆらぎに起因した超伝導などを引き起こす。さらに最近、反転対称性のない化合物における奇パリティ多極子や、単位胞中の複数サイトにまたがって構成されるクラスター多極子に起因する興味深い物性が理論的に提案され、注目を集めている。我々は、新規希土類化合物の試料作製と低温マクロ物性測定を主たる手法として、上記の多極子による物性を実験的に明らかにすることを目指す。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 住山昭彦・石井優海・木村勇一郎・岩永千春・山口明・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(琉球大：重い電子系超伝導体  $\text{UPt}_3$  の磁場侵入長の圧力依存性、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- I-2 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口明・武藤哲也(島根大)・藤原賢二(島根大)・三好清貴(島根大)・住山昭彦： $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  における電気磁気効果の検証、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- I-3 小倉淳嗣・山口明・本山岳(島根大)・山根悠・住山昭彦・山村朝雄(京都大)・白崎謙次(東北大)・郷地順(物性研)・芳賀芳範(原子力機構)：強磁性超伝導体  $\text{UGe}_2$  の自己誘起磁束状態における臨界電流密度 II、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-4 高橋龍之介・谷佳樹・永澤延元・池田修悟・北尾真司(京都大)・瀬戸誠(京都大)・大槻太毅(京都大)・吉田鉄平(京都大)・高木康多(JASRI)・保井晃(JASRI)・山口明・住山昭彦・小林寿夫・和達大樹： $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  の合成と Eu 価数の探索、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-5 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・真砂全宏(島根大)・山口明・住山昭彦：電流誘起磁化を示す  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  の基礎物性測定、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-6 別所拓実(島根大)・國中柁希(島根大)・本山岳(島根大)・武藤哲也(島根大)・西郡至誠(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・郷地順(物性研)・山口明・住山昭彦：圧力下点接合分



- 光測定による  $\text{CeCoIn}_5$  の超伝導ギャップの圧力依存性の研究、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-7 A. Yamaguchi : Ferromagnetic superconductivity, 8th Molecule-Based Strong Isotropy Meeting (オンライン)、2020
- I-8 R. Oishi(広島大), Y. Ohmagari(広島大), Y. Kusanose(広島大), Y. Yamane, K. Umeo(広島大), Y. Shimura(広島大), T. Onimaru(広島大), T. Takabatake(広島大): Heavy-Fermion Behavior in a Honeycomb Kondo Lattice  $\text{CePt}_6\text{Al}_3$ , J. Phys. Soc. Jpn. 89, 104705 (2020).
- I-9 Y. Shimura(広島大), T. Kitazawa(広島大), S. Tsuda(広島大), S. Bachus(Augsburg 大), Y. Tokiwa(Augsburg 大), P. Gegenwart(Augsburg 大), R. Yamamoto(広島大), Y. Yamane, I. Nishihara(広島大), K. Umeo(広島大), T. Onimaru(広島大), T. Takabatake(広島大), H. T. Hirose, N. Kikugawa, T. Terashima, S. Uji: Fragile superheavy Fermi liquid in  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ , Phys. Rev. B **101**, 241102(R) (2020).
- II-1 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・福山寛(東京大)・櫻井吉晴(JASRI) : 表面吸着 He 層の観測に向けた放射光 X 線回折用冷凍機の製作、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- III-1 Y. Misumi(名大), A. Yamaguchi, Z. Zhang(名大), T. Matsushita(名大), N. Wada(名大), Masahisa Tsuchiizu(奈良女大), Kunio Awaga(名大): Quantum Spin Liquid State in a Two-Dimensional Semiconductive Metal–Organic Framework, J. Am. Chem. Soc. **142**, 16513 (2020).
- III-2 山口明・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・丸本涼太(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大): カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の超低温物性(III)、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- III-3 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・張中岳(名大)・山口明・榊原俊郎(物性研)・三角勇氣(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・和田信雄(名大): スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の磁場中帯磁率と磁化曲線、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- III-4 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・和田信雄(名大): スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の 1H NMR、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- IV-1 K. Wakiya(室蘭工大), T. Onimaru(広島大), S. Tsutsui(JASRI), T. Hasegawa(広島大), K. T. Matsumoto(愛媛大), Y. Yamane, N. Nagasawa(広島大), A. Q. R. Baron(JASRI), N. Ogita(広島大), M. Udagawa(広島大), T. Takabatake(広島大): Inelastic X-ray Scattering Study of the Cage-structured Compound  $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ , J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 024602 (2021).
- IV-2 Y. Ohmagari(広島大), T. Onimaru(広島大), Y. Yamane, Y. Shimura(広島大), K. Umeo(広島大), T. Takabatake(広島大), H. Sato(広島大), N. Kikugawa(NIMS), T. Terashima(NIMS), H. T. Hirose(NIMS), S. Uji(NIMS): Quantum Phase Transitions in an Yb-based Semiconductor  $\text{YbCuS}_2$  with an Effective Spin-1/2 Zigzag Chain, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 093701 (2020).
- IV-3 山根悠・山口明・住山昭彦: 擬一次元 Eu 化合物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  および  $\text{Eu}_{1.1}\text{Bi}_2\text{S}_4$  の磁性、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021.

- IV-4 山根 悠:希土類化合物中で活性な多極子が示す多彩な物性, 兵庫県立大学 物質理学セミナー (オンライン) 2020
- IV-5 山根 悠・A. Wörl(Augsburg 大)・常盤欣文(Augsburg 大)・P. Gegenwart(Augsburg 大)・山本理香子(広島大)・高島敏郎(広島大)・鬼丸孝博(広島大): Pr 希薄系  $\text{Y}(\text{Pr})\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  における単サイト四極子近藤効果による大きな熱膨張、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- IV-6 Yu Yamane: Single-site non-Fermi-liquid behaviors in a diluted  $4f^2$  system  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ , 18th Theoretical and Experimental Magnetism Meeting (TEM2020), Online, 2020.

## 大学院物質理学研究科

博士前期過程

小倉 淳嗣: 強磁性超伝導体  $\text{UGe}_2$  における自己誘起磁束状態と臨界電流

## 科学研究費補助金等

- 科学研究費補助金(令和2-4年度) 基盤研究(C) 課題番号 20K03838  
研究課題 精密磁化測定とジョセフソン効果の相互補完による超伝導と反強磁性の共存現象の研究  
研究代表者 住山昭彦
- 科学研究費補助金(令和2-3年度) 研究活動スタート支援 課題番号 20K22332  
研究課題 近藤効果を示すCe希釈系における極低温熱膨張  
研究代表者 山根 悠
- 科学研究費補助金(令和2-6年度) 特別推進研究 課題番号 20H05621  
研究課題 分子性強等方性構造の化学構築と機能開拓  
研究代表者 阿波賀邦夫  
研究分担者 山口 明
- 兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成(令和2年度)  
研究課題 超低温冷凍機の性能向上に向けた有機複合材料型熱交換器の開発  
研究代表者 山口 明
- 兵庫県立大学特別研究助成(令和2年度) 先導研究A(個人)  
研究課題 放射光表面X線回折用の超低温ステーションの開発と表面量子相の探求  
研究代表者 山口 明

**Low-Temperature Physics & Superconductivity** 大学院理学研究科物質科学専攻  
物質機能解析分野

**電子物性学**

2020 年度

国内外発表等

1. 住山昭彦・石井優海・木村勇一郎・岩永千春・山口明・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(琉球大)：重い電子系超伝導体 UPt<sub>3</sub> の磁場侵入長の圧力依存性、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
2. 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口明・武藤哲也(島根大)・藤原賢二(島根大)・三好清貴(島根大)・住山昭彦：Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub> における電気磁気効果の検証、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
3. 小倉淳嗣・山口明・本山岳(島根大)・山根悠・住山昭彦・山村朝雄(京都大)・白崎謙次(東北大)・郷地順(物性研)・芳賀芳範(原子力機構)：強磁性超伝導体 UGe<sub>2</sub> の自己誘起磁束状態における臨界電流密度 II、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
4. 高橋龍之介・谷佳樹・永澤延元・池田修悟・北尾真司(京都大)・瀬戸誠(京都大)・大槻太毅(京都大)・吉田鉄平(京都大)・高木康多(JASRI)・保井晃(JASRI)・山口明・住山昭彦・小林寿夫・和達大樹：EuSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の合成と Eu 価数の探索、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
5. 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・真砂全宏(島根大)・山口明・住山昭彦：電流誘起磁化を示す Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub> の基礎物性測定、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
6. 別所拓実(島根大)・國中柁希(島根大)・本山岳(島根大)・武藤哲也(島根大)・西郡至誠(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・郷地順(物性研)・山口明・住山昭彦：圧力下点接合分光測定による CeCoIn<sub>5</sub> の超伝導ギャップの圧力依存性の研究、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
7. A. Yamaguchi: Ferromagnetic superconductivity, 8<sup>th</sup> Molecule -Molecule-Based Strong Isotropy Meeting (オンライン)、2020
8. 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・福山寛(東京大)・櫻井吉晴(JASRI)：表面吸着 He 層の観測に向けた放射光 X 線回折用冷凍機の製作、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
9. 山口明・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・丸本涼太(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の超低温物性(III)、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020

10. 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・張中岳(名大)・山口明・榊原俊郎(物性研)・三角勇氣(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・和田信雄(名大)：スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の磁場中帯磁率と磁化曲線、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
11. 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・和田信雄(名大)：スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の  $^1\text{H}$  NMR、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
12. 山根悠・山口明・住山昭彦：擬一次元 Eu 化合物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  および  $\text{Eu}_{1.1}\text{Bi}_2\text{S}_4$  の磁性、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021.
13. 山根 悠：希土類化合物中で活性な多極子が示す多彩な物性、兵庫県立大学 物質理学セミナー(オンライン) 2020
14. 山根 悠・A. Wörl(Augsburg 大)・常盤欣文(Augsburg 大)・P. Gegenwart(Augsburg 大)・山本理香子(広島大)・高畠敏郎(広島大)・鬼丸孝博(広島大)：Pr 希薄系  $\text{Y}(\text{Pr})\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  における単サイト四極子近藤効果による大きな熱膨張、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
15. Yu Yamane: Single-site non-Fermi-liquid behaviors in a diluted 4f system  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ , 18th Theoretical and Experimental Magnetism Meeting (TEMM2020), Online, 2020.

## 発表論文

1. R.Oishi(広島大), Y.Ohmagari(広島大), Y.Kusanose(広島大), Y.Yamane, K.Umeo(広島大), Y.Shimura(広島大), T.Onimaru(広島大), T.Takabatake(広島大): Heavy-Fermion Behavior in a Honeycomb Kondo Lattice  $\text{CePt}_6\text{Al}_3$ , J. Phys. Soc. Jpn. 89, 104705 (2020).
2. Y. Shimura(広島大), T. Kitazawa(広島大), S. Tsuda(広島大), S. Bachus(Augsburg 大), Y. Tokiwa(Augsburg 大), P. Gegenwart(Augsburg 大), R. Yamamoto(広島大), Y. Yamane, I. Nishihara(広島大), K. Umeo(広島大), T. Onimaru(広島大), T. Takabatake(広島大), H. T. Hirose, N. Kikugawa, T. Terashima, S. Uji: Fragile superheavy Fermi liquid in  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ , Phys. Rev. B 101, 241102(R)(2020).
3. Y.Misumi(名大), A.Yamaguchi, Z.Zhang(名大), T.Matsushita(名大), N.Wada(名大), Masahisa Tsuchiizu(奈良女大), Kunio Awaga(名大): Quantum Spin Liquid State in a Two-Dimensional Semiconductive Metal–Organic Framework, J. Am. Chem. Soc. 142, 16513(2020).
4. K. Wakiya(室蘭工大), T. Onimaru(広島大), S. Tsutsui(JASRI), T. Hasegawa(広島大), K. T. Matsumoto(愛媛大), Y. Yamane, N. Nagasawa(広島大), A. Q. R. Baron(JASRI), N. Ogita(広島大), M. Udagawa(広島大), T. Takabatake(広島大): Inelastic X-ray Scattering Study of the Cage-structured Compound  $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$ , J. Phys. Soc. Jpn. 90, 024602 (2021).

## I サマリウム化合物における磁性－非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

希土類元素を含む化合物が示す様々な物性を、希土類元素の種類によって特徴づけることを目的に、サマリウム (Sm) 化合物の磁性、電気伝導性、Sm 価数に注目した研究を行なった。SmB<sub>6</sub> や SmS は、常圧下では Sm 価数が 2 ～ 3 価間の中間価数状態をとり、非磁性の半導体であるが、圧力の印加によって金属的かつ磁性を示すようになる。4f 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べるが、SmB<sub>6</sub> については最新の高圧力技術との組み合わせにより 7 GPa までの測定を可能にし、SmS については S 元素を NMR 観測が可能な <sup>33</sup>S 同位体で置換することによって、この物質の NMR 測定に初めて成功した。また SmB<sub>6</sub> の Sm 価数の圧力依存性を 13 GPa までの X 線吸収分光測定によって調べた。

## II ユーロピウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR and NQR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

ユーロピウム (Eu) を含む化合物が示す磁性や Eu 価数について、NMR と NQR 測定による研究を行なっている。Eu は 3 価で非磁性であるのに対し、2 価では軌道角運動量を持たないにもかかわらず、7  $\mu_B$  もの大きな磁気モーメントを持つという特徴がある。EuPtP については、この物質が温度変化に対して示す二度の価数転移による秩序構造を、<sup>31</sup>P-NMR 測定によって明らかにした。また、この物質の低温下磁気秩序状態で、P, Pt のゼロ磁場 NMR 測定、3 価状態にある Eu の NQR 測定によって磁気秩序構造を明らかにした。その他、Eu 2 価状態にある EuRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Eu 2 価から 3 価に転移する EuPd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、Eu 3 価状態にある EuNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の磁性について NMR 測定によって調べた。

### III 多極子秩序系核四重極共鳴、核磁気共鳴

NQR and NMR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

電氣的、磁氣的多極子秩序を示すと考えられる化合物について、核四重極共鳴 (NQR) と核磁気共鳴 (NMR) を用いた研究を行なっている。CeB<sub>6</sub> は、3.3 K 以下において反強四極子秩序を示す物質であるが、この物質について初めて <sup>11</sup>B-NQR 観測に成功した。また、0.05 T の極弱磁場下での <sup>11</sup>B-NMR 測定にも成功した。秩序状態での <sup>11</sup>B-NQR スペクトル測定の結果、これまで考えられてきた *O<sub>xy</sub>* 型の反強四極子秩序構造で期待される形状変化が観測されなかった。また、磁場中反強四極子相で誘起される内場が有限の磁場下でゼロになる振る舞いが観測され、磁場中とゼロ磁場中では反強四極子秩序構造が異なる可能性を示唆する新しい実験結果が得られた。

### IV 黒リンの半導体特性の微視的研究

Magnetism of geometrically frustrated systems

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

黒リンは2次元層状構造をとり、常圧下において約0.3 eV のナローギャップを有する半導体である。近年、圧力を印加するに従ってエネルギーギャップの大きさが減少し、約1.5 GPa の圧力下において半金属状態に転移するという報告がなされ、新奇的な電子状態 (Dirac cone) の発現の可能性が期待されている。本研究では、黒リンについて温度、圧力を変化させ、初めて系統的な <sup>31</sup>P-NMR 測定を行った。半導体領域では、核スピン格子緩和率測定によって見出されたフェルミ準位近傍の状態密度の圧力変化が、並列して行ったバンド構造計算の結果を用いて半定量的に説明できることを示した。また、約1.6 GPa ではこの物質が半金属状態に転移していることを NMR 測定で明らかにした。同様な現象が XSn<sub>4</sub> (X=Pd, Pt) でもみられている。

## V Shastry-Sutherland 格子の核磁気共鳴

NMR studies of Shastry-Sutherland lattice compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

Shastry-Sutherland 格子は反強磁性相互作用を持つ二次元正方格子に、幾何学的に反強磁性体各相互作用を導入したもので、磁氣的なフラストレーションが存在する。さらにスピンの相互作用により複数の磁化プラトーが発現する。その状態は多彩な磁気構造パターンを含んでおり、その構造を NMR 実験から予測したい。

## VI 層状超伝導体 $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ およびその類縁物質の核磁気共鳴

NMR studies of layered superconductor  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

新規な層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  は、van der Waals 力という非常に弱い力で結合した  $\text{SnAs}$  を伝導層とする二次元的な層状物質であるが、バルク超伝導を示す。層間の結合が弱いいため、層間に存在する元素を変更することで、超伝導のみならず、熱電材料・電極材料など多彩な物性が発現することがわかりつつある。本研究では、核磁気共鳴の元素選択的な特長を活かして、本物質群に対して微視的な構造および電子状態の解明に取り組んでいる。

## VII 複数の相転移をもつ物質での核磁気共鳴

NMR study of materials with multiple phase transitions

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

希土類を含む金属間化合物（例えば  $\text{RE}_5\text{T}_4\text{X}_{10}$ 、 $\text{RE}_2\text{T}_3\text{X}_5$ ；RE=希土類、T=遷移金属、X=Si 又は Ge）では、電荷密度波（CDW）、スピン密度波（SDW）、超伝導転移等のう



ち複数の相転移が、温度を変えていくと同一物質内で起こる。特に各構成原子についてのフェルミ面での電子の状態密度の測定に重点をおいて NMR 測定を行なっている。

## VIII イッテルビウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of ytterbium compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一  
Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

イッテルビウム (Yb) を含む化合物における非磁性－磁性転移の研究は、Ce 系や Sm 系の化合物との比較においても大変興味深い。YbPd が示す価数秩序転移について、フェルミ準位近傍の状態密度と緩和率の変化を調べ、フェルミ面と価数の不安定性の協力現象としてこの転移が発現していることを示唆する結果を得た。

## IX 隠れた秩序を示す $\text{URu}_2\text{Si}_2$ の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  that shows the hidden order

水戸 毅・中井祐介・上田光一  
Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

ウラン (U) を含む  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  化合物は、 $T_{\text{HO}}=17.5$  K 以下で秩序因子が明らかになっていない相転移 (隠れた秩序 (HO)) を示す。 $T_{\text{HO}}$  における  $f$  電子状態、磁性、系の対称性変化について調べるため、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の単結晶試料と  $^{29}\text{Si}$  の濃縮粉末試料の Ru と Si サイトの NMR と NQR 測定を行なった。また、非磁性参照物質である  $\text{ThRu}_2\text{Si}_2$  と  $\text{LaRu}_2\text{Si}_2$  についても NMR と NQR 測定を行ない、HO 状態でのイジング的スピン相関や U 価数について情報を得た。

## X ナノ粒子の核磁気共鳴

NMR study of nano-particles

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

バルクの大きさでは金属特性を示す元素をナノ粒子化し、粒子中に閉じ込められた電子に生じる量子サイズ効果や表面効果を微視的かつ直接的に観測することを目的に、銀ナノ粒子と白金ナノ粒子の NMR 測定を行なった。粒径分布幅を狭く揃えられた白金ナノ粒子と銀ナノ粒子の NMR 測定を行った。特に白金ナノ粒子では、粒径減少による金属-非金属転移を明確に捉え、量子サイズ効果の実験的な観測に成功した。

### 発表論文 List of Publications

- I-1** 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) :  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の圧力誘起磁気秩序構造の同定、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-2** 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理), N. Shitsevalova (Nat'l. Acad. Sci. Ukraine) : トポロジカル絶縁体  $\text{SmB}_6$  の NMR 測定による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-3** 吉田章吾, 遠藤宏太, 久米貴之, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) : 高圧下  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の価数揺動、磁気秩序状態の研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- III-1** 田中太知, 宮元慧介, 森弘 希, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) :  $\text{CeB}_6$  のゼロ磁場下  $^{11}\text{B}$ -NQR と弱磁場下  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究 III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- IV-1** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito, : Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by  $^{31}\text{P}$ -NMR, Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020)
- IV-2** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 宮川 仁 (NIMSA), 谷口 尚 (NIMSA), 佐野亜沙美 (JAEAB), 服部高典 (JAEAB), 町田真一 (CROSSC) : 圧力誘起ディラック電子物質黒リンの高圧下構造パラメータを用いたバンド構造計算、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年

- IV-3** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓 (東北大金研), 水戸 毅, 長谷川泰正: 3次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- V-1** 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.): シヤストリーサザーランド磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す低温相の  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-1** 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  の研究 II、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-2** 中西祥太, 伊藤大賀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): van der Waals 型層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{As}, \text{P}$ ) の NMR・NQR 研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- VII-1** CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の Lu NMR II: 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VII-2** 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫: CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の Lu NMR III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- X-1** Y. Goto(都立大理), S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura(北大工), C. Moriyoshi(広大院理工), Y. Kuroiwa(広大院理工), H. Usui(島根大), T.D. Matsuda(都立大理), Y. Aoki(都立大理), Y. Nakacho(MORESCO), Y. Yamada(都立大環境), K. Kanamura(都立大環境), Y. Mizuguchi(都立大理): The crystal structure and electrical/thermal transport properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  and its performance as a Li-ion battery anode material, J. Mater. Chem. A. **9**, 7034-7041 (2021)

## 大学院物質理学研究科

### 博士後期課程

中西祥太 : NMR, NQR 測定を用いた層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  及び類縁物質  $\text{LiSn}_2\text{P}_2$  の研究

吉田章吾 : 価数揺動物質  $\text{SmS}$  における圧力誘起非磁性-磁性転移と磁気秩序構造

### 博士前期課程

高田真有 : ディラック半金属の候補物質  $\text{PdSn}_4$  の NMR による研究

中山大輝 : Shastry-Sutherland 格子反強磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す磁気プラトー領域付近での磁気揺らぎの発達

藤田翔一 :  $(\text{BTBT})_2\text{TaF}_6$  における金属-絶縁体転移

藤原健太 : 半導体-半金属転移近傍における黒リン電子状態

## 科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 30～令和 2 年度）基盤研究（C） 課題番号:18K03545  
研究課題 「Dirac 電子系の巨大反磁性の制御と新奇秩序相の探索」  
研究代表者 中井祐介

## 2020 年度

## 国内外発表等

1. 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎(東大院理), 芳賀芳範(原子力機構先端研):  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の圧力誘起磁気秩序構造の同定、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
2. 吉田章吾, 遠藤宏太, 久米貴之, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎(東大院理), 芳賀芳範(原子力機構先端研): 高圧下  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS の価数揺動、磁気秩序状態の研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
3. 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊(茨城大理), N. Shitsevalova(Nat'l. Acad. Sci. Ukraine): トポロジカル絶縁体  $\text{SmB}_6$  の NMR 測定による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
4. 田中太知, 宮元慧介, 森弘 希, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊(茨城大理):  $\text{CeB}_6$  のゼロ磁場下  $^{11}\text{B}$ -NQR と弱磁場下  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究 III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
5. 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 宮川 仁(NIMSA), 谷口 尚(NIMSA), 佐野亜沙美(JAEAB), 服部高典(JAEAB), 町田真一(CROSSC): 圧力誘起ディラック電子物質黒リンの高圧下構造パラメータを用いたバンド構造計算、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
6. 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.): シヤストリーサザーランド磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す低温相の  $^{11}\text{B}$ -NMR による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
7. 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓(東北大金研), 水戸 毅, 長谷川泰正: 3 次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
8. 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介(東京都立大院理), 水口佳一(東京都立大院理): NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  の研究 II、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
9. 中西祥太, 伊藤大賀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一(東京都立大院理): van der Waals 型層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{As}, \text{P}$ ) の NMR・NQR 研究、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン開催)2021 年

10. CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の Lu NMR II : 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
11. 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫 ; CDW と超伝導を示す  $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$  の Lu NMR III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年

#### 発表論文

1. T. Deguchi(徳大院理工), Y. Kawasaki(徳大院理工), Y. Kishimoto(徳大院理工), K. Nakamura(徳大院理工), Y. Nakai, T. Mito, Z. Haque(Indian Inst. of Tech.), L.C. Gupta(Indian Inst. of Tech.), A.K. Ganguli(Indian Inst. of Tech.) : NMR Study of Layered Eu-based Bismuth-Sulfide  $\text{EuFBiS}_2$ , JPS Conf. Proc. **30**, 011060 (2020)
2. A. Nojirino(徳大院理工), M. Aki(徳大院理工), Y. Kawasaki(徳大院理工), Y. Kishimoto(徳大院理工), K. Nakamura(徳大院理工), Y. Nakai, T. Mito, M. Yashima(阪大院基礎工), H. Mukuda(阪大院基礎工), H. Kotegawa(神大院理), H. Sugawara(神大院理) : Electronic State of  $\text{V}_3\text{Si}$  Probed by  $^{29}\text{Si}$  NMR, JPS Conf. Proc. **30**, 011050 (2020)
3. T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito : Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by  $^{31}\text{P}$ -NMR, Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020)
4. Y. Goto(都立大理), S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura(北大工), C. Moriyoshi(広大院理工), Y. Kuroiwa(広大院理工), H. Usui(島根大), T.D. Matsuda(都立大理), Y. Aoki(都立大理), Y. Nakacho(MORESCO), Y. Yamada(都立大環境), K. Kanamura(都立大環境), Y. Mizuguchi(都立大理) : The crystal structure and electrical/thermal transport properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$  and its performance as a Li-ion battery anode material, J. Mater. Chem. A. **9**, 7034-7041 (2021)

## I Fe 系超伝導体の純良試料育成と物性研究

Single Crystalline Preparation and Study of Magnetism in iron-based  
superconductors

池田修悟・永澤延元・小林寿夫

Ikeda, S., Nagasawa, N., and Kobayashi, H.

フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行ってきている。反強磁性と超伝導の共存相、電子ネマティック相が発現する起源を調べるため、Fe 原子の s 電子密度を反映する  $^{57}\text{Fe}$  核センターシフト及び 3d 電子空間分布 (軌道秩序) の情報を、圧力下で得られるように核共鳴前方散乱実験の測定環境の高度化を推進している。現在のところ、2 K, 7 GPa までの測定に成功しており、超伝導状態での Fe3d 電子空間分布が変化する結果を得ることができている。

さらに、国内他研究機関と協力して、鉄系超伝導体の中でも梯子型構造を内在し、 $\text{AFe}_2\text{As}_2$  とは次元性の異なる  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  の単結晶試料を用いた、軌道秩序と磁気構造との関係の研究を開始した。入射 X 線の偏光方向と測定単結晶試料の結晶軸方向に、散乱光子の偏光状態が強く依存することが分かってきた。この結果は、超微細相互作用の対称性が低い、すなわち 3d 電子空間分布が異方的 (軌道秩序状態) で有ることを示している。今後、低温・圧力下での核共鳴前方散乱実験のを行い、軌道秩序状態の観測の研究へと展開する。

## II 価数揺動希土類化合物の物性研究

Study of Valence Fluctuating Phenomena in Rare-Earth Compounds

小林寿夫

Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、 $\beta\text{-YbAlB}_4$  とその異性体化合物である  $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の低温・高圧力・磁場中  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスbauer分光測定の研究を展開している。今年度は、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$  の Al を Fe で 1.4at% 置換した系での量子臨界性と Yb イオンの価数揺動時間との関係の磁場依存性についての  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスbauer分光測定を行った。

また、他の国内研究機関と協力して、Eu イオンを含む価数揺動物質の価数変化と圧力との関係について  $^{151}\text{Eu}$  放射光メスbauer分光を用いて研究を行った。

### III 3d 遷移金属酸化物・化合物の物性研究

Study of Magnetism in 3d Transition Metal Compounds

永澤延元・池田修悟・小林寿夫

Nagasawa, N., Ikeda, S., and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、酸化物永久磁石材料の主組成材料である M 型フェライト化合物に関する実験研究を行っている。M 型フェライト化合物に関しては、既に多くの実験手法を用いて基礎的、実用的な研究が行われている。しかし、Co 置換サイトなどに関しては全ての実験結果が矛盾なく説明されているわけではない。以前の  $^{57}\text{Fe}$  メスbauer分光法から求めた、Co 置換サイトの結果をもとに、低温・磁場中での  $^{57}\text{Fe}$  メスbauer分光測定の結果から、La-Co 置換 Sr M 型フェライト化合物の新たな磁気異方性の増強機構を提案した。今後の磁性材料としての性能向上のための指針となる Fe 電子状態の詳細が明らかに成ってきている。

### IV コンプトンプロファイル測定による電子状態の研究

Study of electronic states in Magnetic Material by using (magnetic) Compton profile measurement

小泉昭久

Koizumi, A.

放射光 X 線を用いた高分解能コンプトン散乱測定により、重い電子系化合物を対象にした電子構造の研究を行っている。Ce 系化合物  $\text{CeIn}_3$  や  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Rh}, \text{Co}$ ) においては、 $4f$  電子の遍歴・局在性の変化に加えて、反強磁性相や超伝導相における測定を行う。また、ドイツのグループとの共同研究としておこなった Yb 系の重い電子系化合物  $\text{YbT}_2\text{Si}_2$  ( $T = \text{Co}, \text{Rh}$ ) におけるコンプトン散乱二次元再構成実験の結果は、Physical Review B に掲載され、Editor's Suggestion に選定されている。



## 発表論文 List of Publications

- I-1** 神田智弘・池田修悟・永澤延元・今泉聖司(東北大)・青山拓也(東北大)・今井良宗(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫「単結晶  $\text{BaFe}_2\text{X}_3$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) の  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法による研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月 オンライン開催)
- II-1** A. Mitsuda(九大), H. Wada(九大), R. Masuda(弘大), S. Kitao(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), and H. Kobayashi: Valence transition of  $\text{EuRh}_2\text{Si}_2$  studied by synchrotron Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** (2020) 104703-1–5.
- II-1** 黒澤知樹・永澤延元・池田修悟・増田亮(弘大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・高橋直樹(茨大)・伊賀文俊(茨大)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫「価数揺動化合物  $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$  における Yb イオンの基底状態の研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月 オンライン開催)
- III-1** N. Nagasawa, M. Oura, S. Ikeda, T. Waki(京大), Y. Tabata(京大), H. Nakamura(京大), and H. Kobayashi: Magnetic anisotropies of La-Co substituted M-type Sr hexaferrites studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy with external magnetic fields. *J. Appl. Phys.* **128** (2020) 133901-1–8.
- IV-1** M. Gttler(ドレスデン工科大), K. Kummer(ESRF), K. Kliemt(ゲーテ大), C. Krellner(ゲーテ大), S. Seiro(ライプニッツ研), C. Geibel(マックス・プランク研), C. Laubschat(ドレスデン工科大), Y. Kubo(日大), Y. Sakurai(JASRI), D. V. Vyalikh(ドノスティア国際セ), and A. Koizumi: Visualizing the Kondo lattice crossover in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  with Compton scattering, *Phys. Rev. B* **103** (2021) 115126. (Editor's Suggestion)

## 大学院物質理学研究科

## 科学研究費補助金等

- 1** 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (C)  
研究課題 コンプトン散乱測定による重い電子系 Ce 化合物における電子構造の研究  
研究代表者 小泉昭久

2020 年度

国内外発表等

1. 神田智弘・池田修悟・永澤延元・今泉聖司(東北大)・青山拓也(東北大)・今井良宗(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫「単結晶  $\text{BaFe}_2\text{X}_3$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) の  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法による研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月オンライン開催)
2. 黒澤知樹・永澤延元・池田修悟・増田亮(弘大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・高橋直樹(茨大)・伊賀文俊(茨大)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫「価数揺動化合物  $\alpha\text{-YbAl}_{11}\text{-xFe}_x\text{B}_4$  における Yb イオンの基底状態の研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月オンライン開催)

## 発表論文

1. A. Mitsuda(九大), H. Wada(九大), R. Masuda(弘大), S. Kitao(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), and H. Kobayashi: Valence transition of  $\text{EuRh}_2\text{Si}_2$  studied by synchrotron Mössbauer spectroscopy. J. Phys. Soc. Jpn. 89 (2020) 104703-1-5.
2. N. Nagasawa, M. Oura, S. Ikeda, T. Waki(京大), Y. Tabata(京大), H. Nakamura(京大), and H. Kobayashi: Magnetic anisotropies of La-Co substituted M-type Sr hexaferrites studied by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy with external magnetic fields. J. Appl. Phys. 128 (2020) 133901-1-8.
3. M. Gttler(ドレスデン工科大), K. Kummer(ESRF), K. Kliemt(ゲーテ大), C. Krellner(ゲーテ大), S. Seiro(ライプニッツ研), C. Geibel(マックス・プランク研), C. Laubschat(ドレスデン工科大), Y. Kubo(日大), Y. Sakurai(JASRI), D. V. Vyalikh(ドノステシア国際セ), and A. Koizumi: Visualizing the Kondo lattice crossover in  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  with Compton scattering, Phys. Rev. B 103 (2021) 115126. (Editor's Suggestion).

## I 放射光・レーザー等高輝度ビームを用いた光物性研究

Photophysics using brilliant beam including synchrotron and laser sources

田中義人  
Tanaka, Y.

放射光X線光源の時間特性と高い強度を利用して、物質の高速光応答の研究を進めている。特に、無機単結晶を対象とした光誘起高速構造ダイナミクスとそれに対応する光物性を明らかにすることを目標として、時間分解X線回折法、光電子分光法、近赤外分光法を駆使している。対象は代表的な半導体単結晶であるシリコン、ヒ化ガリウムその他、磁性体や構造相転移物質である。昨年度は、SACLAの硬X線自由電子レーザーを用いて、大強度パルスX線照射による半導体のバンドギャップ付近の光学特性および、磁性変化を調べてきた。半導体については高強度X線パルス照射でバンドギャップ付近の複雑なスペクトル形状変化が得られたことを受け、当該年度では、対照実験として、伝導帯の底近くに近赤外光にて励起した際の時間分解近赤外スペクトルを取得し、X線励起時の特異なスペクトル変化を議論した。また、磁性体については、SACLAにてX線励起時の可視光域でのファラデー回転特性を観測した結果、磁気モーメントが超高速で乱れ、復元する様子が観測された。

## II 超短パルス自由電子レーザー発生に向けた装置開発

Development of ultrashort pulse free electron laser

田中義人  
Tanaka, Y.

放射光施設ニュースバルにて自由電子レーザーによる超短パルス光発生にむけた装置開発を進めている。本研究では、モードロックレーザーパルスを生光として用いる方法を採用しているため、フェムト秒パルスレーザーを、ニュースバルの電子バンチに時間同期させて入射させる必要がある。当該年度では、ニュースバルの実験ホールに設置されたフェムト秒チタンサファイアレーザーパルスが蓄積リング内のシングルバンチに時間同期するように、同期系回路を開発し、その遅延時間制御系を構築した。さらに、フェムト秒チタンサファイアレーザーを蓄積リングの直線部の軌道と一致するように導入し、アンジュレーター下流にて、フェムト秒レーザーとアンジュレーター光を一つのフォトダイオードで観測し、ほぼ同時刻で到達していること、および、その遅延時間制御ができることを確認した。また、次年度に向けて、分光器付きストリークカメラの整備を行った。

### III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔  
Ishikawa, K.

核磁気共鳴は基礎から応用研究まで広く使われる計測法で、物質について多彩な情報を与える。一方、従来法は感度が低いのが欠点である。レーザー誘起核スピン偏極は、その短所を長所に変える。レーザー光を照射し、物質内の原子核のスピン向きをそろえると、物質が大きな磁気共鳴信号を発生する。非平衡状態の信号なので、注目する相互作用のみを観測することもできる。

我々は、光により気体・液体や固体の核スピンを偏極する汎用的な手法の開発をめざしている。光を吸収する物質だけでなく、吸収しない物質をスピン偏極するため、光によりスピン偏極が容易な原子を介し、光のスピン角運動量を目的物質に移す。光誘起スピン偏極が物質に移る過程、物質内で緩和する過程を詳しく調べ、スピン偏極率を向上させる。

これまでに、気体のアルカリ金属原子と希ガスの混合系の核スピン偏極、偏極希ガス溶液中でスピン緩和機構を調べてきた。加えて、アルカリ金属原子と固体アルカリ塩の系が有望である。

### IV スピン緩和抑制コーティングの NMR 計測

NMR diagnosis and design for anti spin-relaxation coating

石川 潔  
Ishikawa, K.

偏極原子気体は、原子・分子との衝突や壁との衝突により、スピン偏極を失っていく。気体の偏極を長期保存するためには、壁におけるスピン緩和を抑制することが重要である。偏極希ガスの場合、アルカリ金属コーティングが有効である。

ガラス容器内面を金属 Cs や Rb でコートする際、不純物が混入すると伝導電子密度が変化する。薄膜の伝導電子は気体原子に対するポテンシャルを形成し、密度制御は原子を使った精密計測に重要である。一方、伝導電子により NMR 周波数はナイトシフトするので、金属中の不純物を NMR 検出できる。これまで、不純物として酸素とナトリウムを同定した。ガラス容器を壊さずにコーティングを検査できる NMR 計測に加え、金属蒸気密度を光吸収で測定する。これらの特徴を生かし、高性能なコーティングを開発する。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** A. Verna, G. Stefani, F. Offi, T. Gejo, Y. Tanaka, K. Tanaka, T. Nishie, K. Nagaya, A. Niozu, R. Yamamura, T. Suenaga, O. Takahashi, H. Fujise, T. Togashi, M. Yabashi, M. Oura: **Photoemission from the gas phase using soft x-ray fs pulses: an investigation of the space-charge effects**, New J. Phys., **22**, 123029 (2020).
- I-2** T. Hasegawa, Y. Okushima, Y. Tanaka: **Characteristics of terahertz wave emissions under the coexistence of different sub-picosecond transient phenomena in GaAs nanostructured films**, Applied Physics Express **14**, 041005 (2021).
- I-3** 田中義人, 片山哲夫, 久保稔: 特集号「時間軸でみる高輝度放射光/X線自由電子レーザー利用研究」企画説明, 放射光 Vol. 33, No. 4, pp.241-242 (2020)
- I-4** 田中義人: 時間分解測定法とその放射光 X線・XFEL 利用実験への適用 ～本企画のイントロダクション～, 放射光 Vol. 33, No. 4, pp.243-247 (2020)
- I-5** 近藤啓介, 鈴木基寛, 安田伸広, 福山祥光, 久保田雄也, 富樫格, 岡部純幸, 田中義人: **XFEL 励起による GaAs 半導体の近赤外過渡吸収分光**, 第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (オンライン 2021 年 1 月)
- II-1** T. Tanaka, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, S. Okabe, Y. Tanaka: **Development of an undulator with a variable magnetic field profile**, J. Synchrotron Rad. **28**, 404-409 (2021).
- II-2** Y. Tanaka, S. Okabe, K. Kondo, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Tanaka: **Laser-SR synchronization for laser seeding to generate monocycle FEL radiation at NewSUBARU**, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2020), Digital Conference, April 23-24 (2020)
- III-1** 石川 潔, 井上秋津: **リチウム原子超微細準位の CPT 共鳴による磁場計測 II**, 日本物理学会 2020 年 秋季大会 (オンライン 2020 年 9 月)
- III-2** 石川 潔, 井上秋津: **Li 原子超微細準位の CPT 共鳴に最適な緩衝ガス**, 日本物理学会 2021 年 年次大会 (オンライン 2021 年 3 月)

## 大学院物質理学研究科

### 博士前期課程

- 近藤啓介 : パルス X 線照射時の半導体の高速バンドダイナミクスの研究  
泉 瞭 : 円偏光 X 線レーザー照射に対する磁性体の高速光学応答  
井上秋津 : Li 原子の超微細準位と磁気副準位のコヒーレンス  
岡部純幸 : モノサイクル自由電子レーザー光発生のためのレーザー  
シーディング法の開発

## 科学研究費補助金等

### 1 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和 1-3 年度) 基盤研究 (B)

課題番号 19H04397  
研究課題 X線励起による半導体単結晶のバンドダイナミクスの研究  
研究代表者 田中義人

### 2 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 30-令和 4 年度) 基盤研究 (A)

課題番号 18H03691  
研究課題 スリッページ制御による自由電子レーザーの短パルス化  
研究代表者 田中隆次  
研究分担者 田中義人

### 3 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和 1-令和 4 年度) 基盤研究 (A)

課題番号 19H00661  
研究課題 共鳴 X 線回折による拡張磁気多極子秩序の研究  
研究代表者 田中良和  
研究分担者 田中義人

2020 年度

国内外発表等

1. 田中義人, 片山哲夫, 久保稔: 特集号「時間軸でみる高輝度放射光/X 線自由電子レーザー利用研究」企画説明, 放射光 Vol. 33, No. 4, pp.241-242 (2020)
2. 田中義人: 時間分解測定法とその放射光 X 線・XFEL 利用実験への適用～本企画のイントロダクション～, 放射光 Vol. 33, No. 4, pp.243-247 (2020)
3. 近藤啓介, 鈴木基寛, 安田伸広, 福山祥光, 久保田雄也, 富樫格, 岡部純幸, 田中義人: XFEL 励起による GaAs 半導体の近赤外過渡吸収分光, 第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(オンライン 2021.1)
4. 石川潔, 井上秋津: リチウム原子超微細準位の CPT 共鳴による磁場計測 II, 日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン 2020 年 9 月)
5. 石川潔, 井上秋津: Li 原子超微細準位の CPT 共鳴に最適な緩衝ガス, 日本物理学会 2021 年年次大会 (オンライン 2021 年 3 月)



## 発表論文

1. A. Verna, G. Stefani, F. Offi, T. Gejo, Y. Tanaka, K. Tanaka, T. Nishie, K. Nagaya, A. Niozu, R. Yamamura, T. Suenaga, O. Takahashi, H. Fujise, T. Togashi, M. Yabashi, M. Oura: Photoemission from the gas phase using soft x-ray fspulses: an investigation of the space-charge effects, *New J. Phys.*, 22, 123029 (2020).
2. T. Hasegawa, Y. Okushima, Y. Tanaka: Characteristics of terahertz wave emissions under the coexistence of different sub-picosecond transient phenomena in GaAs nanostructured films, *Applied Physics Express* 14, 041005 (2021).
3. T. Tanaka, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, S. Okabe, Y. Tanaka: Development of an undulator with a variable magnetic field profile, *J. Synchrotron Rad.* 28, 404-409 (2021).
4. Y. Tanaka, S. Okabe, K. Kondo, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Tanaka: Laser-SR synchronization for laser seeding to generate monocycle FEL radiation at NewSUBARU, *Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2020)*, Digital Conference, April 23-24 (2020)

### I 新しい TTP ドナーを用いた有機分子性導体の開発

Development of organic molecular conductors based on new TTP donors

山田順一・久保和也・角屋智史  
Yamada, J., Kubo, K., Kadoya, T.

新しい TTP ドナーの合成に成功し、以下の研究を行った。

- (1) ビス(メチルチオ)基をもつ TTP ドナー(MTDT-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性
- (2) ジエチル置換 TTP ドナー(DEDT-DH-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性

### II BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of organic superconductors based on BEDT-TTF

山田順一  
Yamada, J.

有機分子性導体には、電子物性の異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示すとともに、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して顕著な物性変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料を開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基礎的物性を総合的に理解するために、結晶構造がわかっている BEDT-TTF 系超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電子物性の関係を明らかにした。

### III 新しい有機電界効果トランジスタの作製と特性評価

Fabrication and characterization of new organic field-effect transistors

山田順一・角屋智史・久保和也  
Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (1) 当研究室では、重なり積分から擬三次元的相互作用が示唆される BDH-TTP が高移動度(2.03

cm<sup>2</sup>/Vs)を示すことを見出している。本研究では、等方的な三次元的相互作用の発現を期待して、分子の長軸方向に硫黄原子や酸素原子が導入された新しい p 型半導体の合成を成し遂げ、これらを活性層とした OFET を作製し、特性評価を行った。

- (2) 非対称な分子構造をもつ有機半導体群は、特徴的な二分子層膜や大面積に均一な単結晶性膜を作製しやすい性質が報告されている。本研究では、非対称有機半導体として Br-BTBT-C<sub>4</sub> を合成し、その構造とトランジスタ特性を評価するとともに、ハロゲン原子が分子配列に与える効果を明らかにした。

## IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

New electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・角屋智史・山田順一

Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック (EC) 材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子に基づく EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。スピコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移(LLCT)に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LLCT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体をもつ特性を生かし、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

## V アルキルチオ基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移

Structural phase transitions induced by unsymmetrical metal-dithiolene complexes with alkylthio groups

久保和也・角屋智史・山田順一

Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック材料として開発した非対称型金属錯体は、分子内にジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる平面的な  $\pi$  電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が 5 から 12 のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析を行ったところ、炭素数により様々な熱的構造相転移を起こすことがわかり、新たな金属錯体液晶開発の端緒を得た。

## VI 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたスピンラダー結晶の開発

Development of spin-ladder structures based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

久保和也・角屋智史・山田順一  
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

スピン鎖が複数本並んだスピンラダー系は、ホールをドープすることにより超伝導の出現が予測され注目を集めている。我々は、2,2'-ビピリジンに二つの *t*-ブチル基を導入した配位子とテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつ白金(II)錯体を電解酸化することにより、two-leg ladder 系の分子配列の構築を目指した。

## VII Mn/Cr オギザレート錯体と超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド結晶の構築

Development of organic/inorganic hybrid crystals based on Mn/Cr oxalate complexes and supramolecular cations

久保和也  
Kubo, K.

結晶工学的手法を用いて分子性結晶の対称性を制御し、機能発現につなげる試みが数多く行われている。本研究では、Mn/Cr オギザレート錯体とクラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド構造の構築を通じて、結晶溶媒を含まない安定な複合結晶作製手法の確立を目指した。本研究では、[18]crown-6 骨格にシクロヘキサン部位を導入した *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6 を新たに合成し、[(*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(*trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6)][Mn(II)Cr(III)(oxalate)<sub>3</sub><sup>2-</sup>]を溶液拡散法により作製した。単結晶 X 線構造解析を行った結果、クラウンエーテルに導入したシクロヘキサン部位が[Mn(II)Cr(III)(oxalate)<sub>3</sub><sup>2-</sup>]の空隙を埋めるように分子が配向し、溶媒を含まない安定な複合結晶が得られていることがわかった。クラウンエーテルの修飾により安定な有機/無機複合結晶を作製できることを明らかにし、分子性マルチフェロイクス材料などの開発につながる結果を得た。

## VIII 有機トランジスタ分子に基づく有機導体の構造と物性 Structural and physical properties of organic conductors based on organic transistor molecules

角屋智史・久保和也・山田順一  
Kadoya, T., Kubo, K., Yamada, J.

当研究室では、これまでに BEDT-BDT という非 TTF ドナー分子を用いて、二次元モット絶縁体  $\theta$  (BEDT-BDT)PF<sub>6</sub> を開発し、その構造と基礎物性を報告した。この物質はスピン液体の可能性があるが、バンド幅は 308 meV、反強磁性相互作用が  $J=7.5$  K と分子間相互作用が小さい。本研究では分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体である BEDT-BDS を設計・合成し、分子性導体の開発を行った。これを用いて、分子性導体(BEDT-BDS)PF<sub>6</sub> の作製に成功し、構造と物性評価を行った。

## IX 有機半導体・金属界面の電荷注入障壁の測定

Estimation of the charge injection barrier at an organic semiconductor  
/metal interface

角屋智史・山田順一  
Kadoya, T., Yamada, J.

有機電子デバイスの性能は、①材料として用いる有機半導体の固有の性質と②有機半導体/金属電極の接合界面の性質に依存する。②に関して、通常、有機物と金属の界面(ショットキー接合界面)には電荷注入障壁が存在する。その障壁がデバイス性能を律速する重要なパラメータとなる。有機半導体/金属電極界面の研究は、これまで主に分光法を用いて行われてきた。我々は、実際のデバイス構造に近い素子で電荷注入障壁を測定する「蓄積電荷測定法」を報告した。この手法を用いて、代表的な p 型半導体である C8-BTBT と金電極の電荷注入障壁を評価した。

## X BTBT 系分子を配位子に用いた金属錯体の開発と電気化学

Synthesis, characterization, and electrochemical properties of  
new metal complexes containing a BTBT-type ligand

角屋智史  
Kadoya, T.

本研究では、金属にパラジウムと白金を用いた新規 BTBT 系カテコラート金属錯体の開発に成功した。また、BTBT 系分子を用いた表面修飾材料として、新しい誘導体の開発に取り組んだ。この分子を用いて、酸化シリコン膜の修飾ができることを確認した。これを用いてトランジスタを作製し、その伝達特性を評価した結果、特徴的なヒステリシスループを実現した。今後はこれを用いて、メモリデバイスとしての応用に展開する。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 T. Wada (都立大院理), S. Nikaido (阪市大院理), H. Yoshino (阪市大院理), J. Yamada, T. Kodama (都立大院理), K. Kikuchi (都立大院理): Crystal Structures and Physical Properties of Charge-Ordered Conductor  $\beta$ -(MTDT-TTP) $_2$ BF $_4$ , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 164–169 (2021).
- I-2 鈴木拳士(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工): エチル基が置換した  $\pi$  縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 101 春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- II-1 S. Tsuchiya (北大院工), T. Mertelj (ヨーゼフ・ステファン研究所), D. Mihailovic (ヨーゼフ・ステファン研究所), J. Yamada, Y. Toda (北大院工): Ultrafast Carrier Dynamics in an Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br by Spectrally Resolved Pump-Probe Spectroscopy, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 2299–2303 (2020).
- III-1 T. Kadoya, S. Mano, A. Hori, K. Tahara, K. Sugimoto (高輝度光科学研究センター), K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Steric Effect of Halogen Substitution in an Unsymmetrical Benzothienobenzothiophene Organic Semiconductor, *Org. Electron.* **78**, 105570–1–4 (2020).
- IV-1 久保和也, 堀葵, キムユナ(北大電子研): エレクトロクロミック材料, 公開特許 特願 2021-51935(申請中).
- V-1 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 脱プロトン化した 2-フェニルピリジンとビス(アルキルチオ)-TTF-ジチオレン配位子をもつ非対称型金(III)錯体の構造相転移, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- VI-1 弓野瑞季, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子をもつ平面四配位型非対称白金錯体の電子状態と伝導材料への応用, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19 日–22 日(2021).
- VII-1 K. Kubo, M. Yoshitake (北大院環境化学), N. Hoshino (東北大多元研), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大院環境化学): Stable Ferromagnetic Crystal of Two-Dimensional Manganese-Chromium Oxalate with Supramolecular Cation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1670–1675 (2020).
- VIII-1 T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), K. Tahara, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Sasaki (東北大金研), K. Takimiya (理研・東北大院理), J. Yamada: Two-Dimensional Radical-Cationic Mott Insulator Based on an Electron Donor Containing Neither Tetrathiafulvalene nor Tetrathiapentalene Skeleton (Front Cover Art 採択、Hot Articles 選出), *CrystEngComm.* **22**, 5949–5953 (2020).
- VIII-2 角屋智史, 東野寿樹(産総研), 杉浦栞理(東北大金研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研・東北大院理), 山田順一: 非 TTF 系ドナーを用いた二次元モット絶縁体  $\theta$ -(BEDT-BDT)PF $_6$ , 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日(2020).
- IX-1 下元純, 角屋智史, 谷村利精, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工), 小簗剛, 田島裕之: 蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電荷注入障壁測定, 分子科学会オンライン討論会, 9 月 14–17 日(2020).
- X-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa (群馬大院理工), Y. Ozawa, H.

Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), Y. Haruyama (兵庫県大高度研), M. Abe: Immobilizing a  $\pi$ -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO<sub>2</sub> Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance (Supplementary Cover Art 採択), *Inorg. Chem.* **59**, 17945-17957 (2020).

- X-2 T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), S. Yasuno (高輝度光科学研究センター), Y. Ozawa, M. Abe: Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO<sub>2</sub> Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer (Supplementary Cover Art 採択), *Langmuir*, **36**, 5809-5819 (2020).
- X-3 池田貴志, 田原圭志朗, 角屋智史, 小澤芳樹, 阿部正明: フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発, 錯体化学会第 70 回討論会, オンライン開催, 9 月 28-30 日 (2020).

## 大学院物質理学研究科

博士前期課程

堀葵: 非対称型金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料の開発

弓野瑞季: 非対称型金属錯体を用いた新規分子性導体の開発

## 科学研究費補助金等

- 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30~令和 2 年度) 基盤研究(C) 課題番号: 18K05065  
研究課題 三次元的分子間相互作用の発現と有機分子性導体・有機電子材料への展開  
研究代表者 山田順一
- 令和 2 年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究 B  
研究課題 分子間相互作用の変調に基づく有機  $\pi$  電子化合物の新物性・新機能性開拓  
研究代表者 山田順一
- 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30~令和 2 年度) 基盤研究(B) 課題番号: 18H01956  
研究課題 強磁性秩序を共存させた超分子カチオン柔粘性結晶によるマルチフェロイクス開発  
研究代表者 久保和也
- 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和 2 年度) 展開研究 B 課題番号: 20204014  
研究課題 色調調整可能な非対称金属錯体を導入した全固相型エレクトロクロミックデバイス開発  
研究代表者 久保和也
- 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和 2 年度) 基盤共同研究 課題番号: 20201048  
研究課題 非対称型金属錯体を用いた液晶性エレクトロクロミックデバイスの開発  
研究代表者 久保和也
- 日本学術振興会科学研究費補助金(令和 2~4 年度) 若手研究 課題番号: 20K15356  
研究課題 電荷を有するトランジスタ分子の分子間相互作用の実験的評価と分子軌道計算への応用  
研究代表者 角屋智史
- 公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団(令和 2 年度)

研究課題      ベンゾチオフェン系分子性導体の熱電特性：カルコゲン元素に基づくフォノン効果の検証

研究代表者    角屋智史

8 公益財団法人木下記念事業団(令和2年度)

研究課題      有機分子性導体に基づく有機熱電化合物の開発と化学的フォノン制御

研究代表者    角屋智史



2020 年度

国内外発表等

1. 鈴木拳士 (愛媛大院理工), 木下直哉 (愛媛大院理工), 白旗崇 (愛媛大院理工), 山田順一, 御崎 洋二 (愛媛大院理工): エチル基が置換した  $\pi$  縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 101 春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
2. 久保和也, 堀葵, キムユナ(北大電子研): エレクトロクロミック材料, 公開特許特願 2021-51935(申請中).
3. 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 脱プロトン化した 2-フェニルピリジンとビス(アルキルチオ)-TTF-ジチオレン配位子をもつ非対称型金(III)錯体の構造相転移, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
4. 弓野瑞季, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子をもつ平面四配位型非対称白金錯体の電子状態と伝導材料への応用, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19 日–22 日(2021).
5. 角屋智史, 東野寿樹(産総研), 杉浦栞理(東北大金研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研・東北大院理), 山田順一: 非 TTF 系ドナーを用いた二次元モット絶縁体  $\theta$ -(BEDT-BDT)PF<sub>6</sub>, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日(2020).
6. 下元純, 角屋智史, 谷村利精, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工), 小寰剛, 田島裕之: 蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電荷注入障壁測定, 分子科学会オンライン討論会, 9 月 14–17 日(2020).
7. 池田貴志, 田原圭志朗, 角屋智史, 小澤芳樹, 阿部正明: フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発, 錯体化学会第 70 回討論会, オンライン開催, 9 月 28–30 日(2020).

## 発表論文

1. T. Wada (都立大 院理), S. Nikaido (阪市大 院理), H. Yoshino (阪市大院理), J. Yamada, T. Kodama (都立大院理), K. Kikuchi (都立大院理): Crystal Structures and Physical Properties of Charge Charge-Ordered Conductor  $\beta$ -(MTDT MTDT-TTP) 2BF 4, Bull. Chem. Soc. Jpn. 94, 164164–169 (2021).
2. S. Tsuchiya (北大院工), T. Mertelj (ヨーージェフ・ステファン研究所), D. Mihailovic (ヨーージェフ・ステファン研究所), J. Yamada, Y. Toda (北大院工): Ultrafast Carrier Dynamics in an Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT BEDT-TTF) 2Cu[N(CN) 2]Br by Spectrally Resolved Pump Pump-Probe Spectroscopy, J. Supercond. Nov. Magn. 33, 2299–2303 (2020).
3. T. Kadoya, S. Mano, A. Hori, K. Tahara, K. Sugimoto (高輝度光科学研究センター), K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada Yamada: Steric Effect of Halogen Substitution in an Unsymmetrical Benzothienobenzothiophene Organic Semiconductor, Org. Electron. 78, 105570–1–4 (2020).
4. K. Kubo, M. Yoshitake (北大院環境化学), N. Hoshino (東北大多元研), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大院環境化学): Stable Ferromagnetic Crystal of Two Two-Dimensional Manganese Manganese-Chromium Oxalate with Supramolecular Cation, Eur. J. Inorg. Chem. 1670–1675 (2020).
5. T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), K. Tahara, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Sasaki (東北大金研), K. Takimiya (理研・東北大 院理), J. Yamada Yamada: TwoTwo-Dimensional Radical Radical-Cationic Mott Insulator Based on an Electron Donor Containing Neither Tetrathiafulvalene nor Tetrathiapentalene Skeleton (Front Cover Art 採択、 Hot Articles 選出), Cryst. Eng. Comm. 22, 5949–5953 (2020).
6. K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa (群馬大院 理工), Y. Ozawa, H. Tajima, N. Toyoda(兵庫県大院工), Y. Haruyama (兵庫県大高度研), M. Abe Abe: Immobilizing a  $\pi$ -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO2 Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance (Supplementary Cover Art 採択), Inorg. Chem. 59, 17945–17957 (2020).
7. T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), S. Yasuno(高輝度光科学研究センター), Y. Ozawa, M. Abe:Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to aSiO2Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer(Supplementary Cover Art 採択), Langmuir, 36, 5809–5819 (2020).

## I ボトムアップ型アプローチによる新しい多核クラスター分子群の構築と電子・光機能の開拓

Development of Bottom-Up Approach to a New Series of Multi-Metallic Coordination Clusters and the Electronic/Emissive Properties

阿部正明・小澤芳樹・田原圭志朗

Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

高い分子設計性と優れた光・電子機能を持つ遷移金属錯体を分子ブロックと見立て、それらを合理的に並べ、つなげ、積み上げる戦略により、巨大な分子サイズとユニークな化学特性を示す多核クラスター錯体を創出することを目指している。本研究では、ルテニウム多核錯体を基本骨格とした「大環状クラスター」および「ワイヤー状クラスター」の合成と構造決定、多電子移動能と長距離レドックスコミュニケーションの評価、次世代分子エレクトロニクスを志向した新規な分子材料開発の研究を推進している。本年度は、酸化状態に応じて可逆な色調変化を示すポルフィセニルルテニウム錯体を連結化・薄膜化した配位高分子の構築とそのエレクトロクロミック機能の発現と制御に成功した。本年度はさらに、異なる金属核数と架橋配位子および末端配位子を有する一連の大環状クラスター群の合成と構造、電子移動特性の解明、およびルテニウム三核クラスターを基本単位とする二次元シート状構造体の形成について研究を推進している。

## II 異相界面を舞台とした錯体化学の展開：多核錯体の超分子配列化と外場応答機能

Development of Interfacial Coordination Chemistry: Studies on New Multi-Metallic and Supramolecular Ensembles under External Stimuli

阿部正明・小澤芳樹・田原圭志朗

Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

精緻にデザインされた機能性分子を固体電極表面に集積化・配列化・積層化することにより、所望の界面機能を発現させる研究は、分子素子開発などの観点から重要性を持ち、近年急速な勢いで発展を遂げている。本研究では、一分子中に $\pi$ 共役性の発達したルテニウム三核クラスターとその大環状連結体を単結晶 Au(111)電極表面へ固定化することにより、可逆な多電子移動能を示す単分子膜や多積層膜の作製を目指している。走査型トンネル顕微鏡を用いることにより、分子・原子レベルで界面に配列・集積化した錯体分子の構造と電子状態を直接観察し、機能の発現へとつなぐ研究を展開する。本年度は、当研究室にて独自に開発した発光性銅(I)、銀(I)多核錯体を気液界面へ単分子膜として配列化することに成功し、その外場圧力応答性について研究を進めている。

### III 放射光を利用した過渡的・極限状態の単結晶構造解析法の開発と多核金属錯体結晶への適用

Synchrotron Radiation Crystallography: Development of X-ray Crystal Structure Analyses under Extreme and/or Transient Conditions, and Its Application for Multi-Metal Cluster Complexes

小澤芳樹・阿部正明・田原圭志朗  
Ozawa, Y., M., Abe, M., Tahara, K.

X線結晶構造解析は、金属錯体の物性や電子状態を評価考察するために必要な、配位環境や立体構造を直接正確に知る基本的な分析手段である。高輝度放射光源(SPring-8)を利用し、結晶相における光励起状態や、光化学反応遷移状態など短寿命の化学種の立体構造を結晶構造解析法で明らかにすることを目指している。また、圧力により分子構造と物性が変化する分子性多核金属錯体の高圧単結晶構造解析法の開発を目指す。

### IV 発光性多核金属錯体の合成と構造－発光挙動関連の結晶化学

Synthesis, Photo-Physical Properties, and Chemical Crystallography of Photo-Luminescent Coinage Multi-Metal Complexes having Flexible Metal-Ligand Frameworks

小澤芳樹・阿部正明・田原圭志朗  
Ozawa, Y., Abe, M., Tahara, K.

d<sup>10</sup> 電子配置を持つ一価の貨幣金属 (金、銀、銅) イオン同士をハロゲンあるいはイオウ原子で架橋した、金属クラスター骨格をもつ多核金属錯体には、紫外光照射により可視光領域に強い発光を示す化合物が知られている。クラスター骨格はイオン結合の性質をもち、圧力や温度などの外場の変化、配位子の化学修飾などにより、結晶中で分子が柔軟に変形し、これに対応して光物性が変化するユニークな性質を備える。これらの柔軟な内部構造を持ち、フォトルミネッセンスを示す分子性の多核金属錯体について、結晶中で圧力や温度に応答して発光エネルギー等の光物性が変化する機構を結晶化学的手法などにより解明するとともに、発光状態を制御できる物質の開発を目指す。

### V 分子内の電荷移動特性を生かした金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Using Intramolecular Charge Transfer Properties

田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明  
Tahara, K., Ozawa, Y., Abe, M.

分子エレクトロニクスの観点から、分子が持つ電荷分布を利用したデバイスの開発が注目されており、混合原子価錯体や原子価互変異性錯体が候補化合物となっている。これまでにビフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した□共役コンジュゲートなどを基幹物質に用い、非共有結合による組織化法や外部電荷への応答部位の導入法の探索を行ってきた。本研究によって得られる揺動電荷と電荷の相互作用の知見は、次世代デバイス「量子セルオートマトン」の分子設計指針の確立に役立つと期待される。現在、混合原子価錯体の原子価間電荷移動特性を生かして、近赤外領域の通信波長でのクロミック特性を制御する研究を行っている。また、これまでの研究で用いてきたフェロセンボロン酸をルイス酸触媒として用い、これを電気化学的に活性化することで、有機合成反応へ応用する研究も行っている。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 “A pyrazine-bridged trimer of oxo-centered triruthenium-carbonyl clusters and the supramolecular assembly built from multiple non-covalent contacts” Keita Daicho, Yoshiki Ozawa, Kuniyoshi Sugimoto, and Masaaki Abe, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2020**, 67, 2225-2232.
- I-2 “Dinuclear triple-stranded helicates composed of tetradentate ligands with Al(III) chromophores: optical resolution and multicolor circularly polarized luminescence properties” Toshikazu Ono, Kohei Ishihama, Ai Taema, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2020**, 60, 2614-2618.
- I-3 “Dinuclear triple-stranded helicates comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a hydrazine-linked bisiminopyrrolyl ligand: synthesis, structure, optical resolution, and chiroptical properties” Kohei Ishihama, Toshikazu Ono, Toru Okawara, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Taro Koide, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 573-578.
- I-4 「混合原子価オキソ架橋ルテニウム三核錯体の電子状態の評価」 森野喬・小澤芳樹・田原圭志朗・堀田育志・和達大樹・杉本邦久・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020, 09).
- II-1 「ベイポクロミック・クリスタル ～揮発性有機化合物(VOCs)に応答する発光分子マテリアルの開発～」 池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- II-2 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- II-3 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- II-4 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

- II-5 「ピリジルチアゾール配位子をもつハロゲン架橋銅(I)二核錯体の合成、構造と固体発光サーモクロミズム」梶原光稀・松田雄貴・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021, 03).
- III-1 "Solid-state high-pressure chemistry of coordination clusters: structural dynamics and piezochromic luminescence" Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-2 「シクロファンを有する有機ボロン錯体の静水圧変化によるフルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 2020 年 web 光化学討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-3 「シクロファン部を有するボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム挙動」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 39 回固体・表面光化学討論会 (オンライン, 2020. 11).
- III-4 「シクロファン部を有する有機ボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 基礎有機化学若手オンラインシンポジウム (オンライン, 2020. 11).
- III-5 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- III-6 「ヨード基またはシクロファン部をもつ有機ボロン錯体の静水圧依存性フルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 第 47 回有機典型元素化学討論会 (オンライン, 2020. 12).
- III-7 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」宮下花・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-8 「銅(I)非対称二核錯体の温度、すり潰し、および静水圧を用いた固体フォトルミネッセンスの制御」宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- III-9 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・昇一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-1 "Non-linear phenomenon observed in photochromic crystals of a rhodium dithionite complex with *n*-propyl moieties" Hidetaka Nakai, Seiya Miyata, Yuu Kajiwar, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 1721-1725.
- IV-2 "Tetra- and hexanuclear copper(I) iminothiolate complexes: synthesis, structures, and solid-state thermochromic dual emission in visible and near-infrared regions" Yoshiki Ozawa, Marino Mori, Hidetoshi Kiyooka, Yuumi Sugata, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Chemical Papers*, **2020**, 74, 3717-3725.
- IV-3 "A cuboidal Cu<sub>4</sub>S<sub>4</sub> cluster supported by bulky iminothiolate ligands: synthesis, solid-state structure, and solution study" Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Hidetoshi Kiyooka, Katutaka Nobori, Keishiro Tahra, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 616-622.
- IV-4 "Adduct Formation of Lithium and Decanobate" Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, Advance Publication.
- IV-5 「分子間相互作用の制御に基づく金属多核錯体の発光バイポクロミック応答性」井上晴貴・山下悠雅・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).

- IV-6 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銀(I), 銅(I)六核錯体結晶」井上晴貴・山下悠雅・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-7 「近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」昇一隆・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- V-1 “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadoya, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Jun-ichi Yamada, *Organic Electronics*, **2020**, 78, 105570.
- V-2 “Stimuli-responsive mixed-valence architectures: synthetic design and interplays between mobile and introduced charges” Keishiro Tahara and Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, **2020**, 49, 485-492.
- V-3 “Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO<sub>2</sub> Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Satoshi Yasuno, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Langmuir*, **2020**, 36, 5809-5819.
- V-4 “Immobilizing a  $\pi$ -conjugated catecholato framework on surfaces of SiO<sub>2</sub> insulator films via a one-atom anchor of a platinum metal center to modulate organic transistor performance” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Fujisawa, Yoshiki Ozawa, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Yuichi Haruyama, and Masaaki Abe, *Inorganic Chemistry*, **2020**, 59, 17945–17957.
- V-5 「レドックス活性な単分子膜を有する不揮発性有機メモリの開発 ～分子一層で機能するフローティングゲート～」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- V-6 "Preparation of self-assembled monolayers of  $\pi$ -extended catecholate complexes of Pt(II) on SiO<sub>2</sub> insulator films toward organic transistor application" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-7 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発」池田貴志・田原圭志朗・角屋智史・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-8 「酢酸コバルト(II)を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合のアセトキシ化とシクロメタル化 Co(III)錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-9 「フェニル基をペンダントして含むシクロメタル化 Pt(II)錯体の合成と光物理的性質」山田紗智・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-10 「絶縁膜表面での金属錯体単分子膜の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗, 第 8 回 SPring-8 次世代先端デバイス研究会／第 56 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ (オンライン, 2021. 03).
- V-11 「ピリジル基を導入した非対称型ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の合成をルイス酸との複合体の発光特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・久枝良雄・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

## 大学院物質理学研究科

博士前期課程

池田貴志：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を利用した有機デバイス材料の開発

森野喬：混合原子価ジクロロ酢酸架橋ルテニウム三核錯体をユニットとする超分子構造の構築

山田紗智：光反応を利用した白金(II)錯体による物質変換システムの構築

井上晴貴：金属多核錯体の分子間相互作用に基づく発光ペイポクロミック応答性

竹崎駿：シクロメタル化 Co 錯体の単離と電気化学特性の探索

昇一隆：可視・近赤外発光を示す貨幣金属多核錯体の励起状態操作と固体発光ピエゾクロミズム

松田雄貴：蒸気誘起発光特性を示す新規レニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動

宮下花：ヨウ化銅(I)多核錯体結晶における発光サーモ・メカノ・ピエゾクロミズムと分子変形の相関

## 科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) 平成 28～令和 2 年度 課題番号：16H06514  
研究課題 アシンメトリック超分子クラスター相の創出と構造・集積制御に基づく機能開発  
研究代表者 阿部正明
- 2 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 30～令和 2 年度 課題番号：18K04890  
研究課題 混合原子価分子デバイスの開発：電荷揺動を利用した電荷の位置情報の書き換えと伝播  
研究代表者 田原圭志朗
- 3 令和二年度物質・デバイス領域共同研究拠点共同研究課題 (基盤共同研究)  
研究課題 遷移金属二核錯体の光物理的性質の解明と可視光駆動 C-H 結合官能基化  
研究代表者 阿部正明
- 4 第 35 回村田学術振興財団研究助成 研究助成  
研究課題 不揮発性有機トランジスタメモリ：レドックス活性単分子膜導入による電荷捕獲能の開拓と放射光を利用した動作機構の解明  
研究代表者 田原圭志朗
- 5 第 42 回日本板硝子材料工学助成会 研究助成  
研究課題 レドックス活性な金属錯体を利用したシリコン酸化膜の化学修飾法の開拓と有機電界効果トランジスタにおけるゲート絶縁膜への応用  
研究代表者 田原圭志朗



2020 年度

国内外発表等

1. 「混合原子価オキソ架橋ルテニウム三核錯体の電子状態の評価」 森野喬・小澤芳樹・田原圭志朗・堀田育志・和達大樹・杉本邦久・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
2. 「ベイポクロミック・クリスタル ～揮発性有機化合物(VOCs)に応答する発光分子マテリアルの開発～」 池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
3. 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
4. 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
5. 「ピリジルチアゾール配位子を持つレニウム(I)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」 松田雄貴・中村瞭汰・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
6. 「ピリジルチアゾール配位子をもつハロゲン架橋銅(I)二核錯体の合成、構造と固体発光サーモクロミズム」 梶原光稀・松田雄貴・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021, 03).
7. 「シクロファンを有する有機ボロン錯体の静水圧変化によるフルオロクロミズム」 太田英輔・阿利拓夢・山本俊・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 2020 年 web 光化学討論会 (オンライン, 2020. 09).
8. 「シクロファン部を有するボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム挙動」 大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 39 回固体・表面光化学討論会 (オンライン, 2020. 11).
9. 「シクロファン部を有する有機ボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム」 大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 基礎有機化学若手オンラインシンポジウム (オンライン, 2020. 11).
10. 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).

11. 「ヨード基またはシクロファン部をもつ有機ボロン錯体の静水圧依存性フルオロクロミズム」 太田英輔・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 第 47 回有機典型元素化学討論会 (オンライン, 2020. 12).
12. 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 宮下花・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
13. 「銅(I)非対称二核錯体の温度、すり潰し、および静水圧を用いた固体フォトルミネッセンスの制御」 宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
14. 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の圧力応答性発光」 入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・昇一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
15. 「分子間相互作用の制御に基づく金属多核錯体の発光バイポクロミック応答性」 井上晴貴・山下悠雅・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
16. 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銀(I), 銅(I)六核錯体結晶」 井上晴貴・山下悠雅・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
17. 「近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 昇一隆・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
18. 「レドックス活性な単分子膜を有する不揮発性有機メモリの開発 ～分子一層で機能するフローティングゲート～」 池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
19. "Preparation of self-assembled monolayers of  $\pi$ -extended catecholate complexes of Pt(II) on SiO<sub>2</sub> insulator films toward organic transistor application" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
20. 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発」 池田貴志・田原圭志朗・角屋智史・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
21. 「酢酸コバルト(II)を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合のアセトキシ化とシクロメタル化 Co(III)錯体の単離」 竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
22. 「フェニル基をペンダントして含むシクロメタル化 Pt(II)錯体の合成と光物理的性質」 山田紗智・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).

23. 「絶縁膜表面での金属錯体単分子膜の作製と有機トランジスタへの応用」 田原圭志朗, 第 8 回 SPring-8 次世代先端デバイス研究会／第 56 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ (オンライン, 2021. 03).
24. 「ピリジル基を導入した非対称型ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の合成をルイス酸との複合体の発光特性の評価」 池田貴志・田原圭志朗・小野利和・久枝良雄・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

## 発表論文

1. “A pyrazine-bridged trimer of oxo-centered triruthenium-carbonyl clusters and the supramolecular assembly built from multiple non-covalent contacts” Keita Daicho, Yoshiki Ozawa, Kunihisa Sugimoto, and Masaaki Abe, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2020, 67, 2225-2232.
2. “Dinuclear triple-stranded helicates composed of tetradentate ligands with Al(III) chromophores: optical resolution and multicolor circularly polarized luminescence properties” Toshikazu Ono, Kohei Ishihama, Ai Taema, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, 2020, 60, 2614-2618.
3. “Dinuclear triple-stranded helicates comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a hydrazine-linked bisiminopyrrolyl ligand: synthesis, structure, optical resolution, and chiroptical properties” Kohei Ishihama, Toshikazu Ono, Toru Okawara, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Taro Koide, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2021, 94, 573-578.
4. “Non-linear phenomenon observed in photochromic crystals of a rhodium dithionite complex with n-propyl moieties” Hidetaka Nakai, Seiya Miyata, Yuu Kajiura, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, 2020, 49, 1721-1725.
5. “Tetra- and hexanuclear copper(I) iminothiolate complexes: synthesis, structures, and solid-state thermochromic dual emission in visible and near-infrared regions” Yoshiki Ozawa, Marino Mori, Hidetoshi Kiyooka, Yuumi Sugata, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Chemical Papers*, 2020, 74, 3717-3725.
6. “A cuboidal Cu<sub>4</sub>S<sub>4</sub> cluster supported by bulky iminothiolate ligands: synthesis, solid-state structure, and solution study” Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Hidetoshi Kiyooka, Katutaka Nobori, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2021, 94, 616-622.
7. “Adduct Formation of Lithium and Decanobate” Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters, Advance Publication*.
8. “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadota, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto,

- Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Jun-ichi Yamada, *Organic Electronics*, 2020, 78, 105570.
9. “Stimuli-responsive mixed-valence architectures: synthetic design and interplays between mobile and introduced charges” Keishiro Tahara and Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, 2020, 49, 485-492.
  10. “Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO<sub>2</sub> Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Satoshi Yasuno, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Langmuir*, 2020, 36, 5809-5819.
  11. “Immobilizing a  $\pi$ -conjugated catecholato framework on surfaces of SiO<sub>2</sub> insulator films via a one-atom anchor of a platinum metal center to modulate organic transistor performance” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Fujisawa, Yoshiki Ozawa, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Yuichi Haruyama, and Masaaki Abe, *Inorganic Chemistry*, 2020, 59, 17945–17957.

## I 新規不斉合成反応の開発と天然物全合成

### Development of Novel Asymmetric Syntheses and Total Synthesis of Natural Products

杉村高志・藤田守文・下垣実央  
Sugimura, T., Fujita, M., Shimogaki, M.

分子内反応は非常に特徴的な反応性を示し、高い反応選択性が期待できる。この性質を利用して通常の手法では困難な光学活性物質の不斉合成法を開発している。柔軟な不斉源を架橋に用い、分子内反応すると様々な光学活性物質が高選択的に合成できる。このキラル架橋反応を鍵反応として、生理活性天然物の全合成を行っている。

## II 高選択的固体触媒反応の開発

### Development of Solid Catalysts for Highly Selective Reactions

杉村高志・藤田守文  
Sugimura, T., Fujita, M.

固体触媒に有機化合物を修飾することによりその反応選択性を改善する研究を行っている。キラル化合物で修飾した不斉固体触媒反応はこれまでに3種類の水素化反応が95%以上の不斉収率を達成しているが、その内の2つは我々のグループによるものである。固体触媒は実用性が高く、医薬品原料などへの応用研究も展開中である。

## III 超原子価ヨウ素を用いた反応の立体制御

### Stereochemical Control in the Reaction of Hypervalent Iodine

藤田守文・下垣実央・杉村高志  
Fujita, M., Shimogaki, M., Sugimura, T.

金属を使用しない酸化反応系として、超原子価ヨウ素を用いる反応が注目を集めている。特に、光学活性超原子価ヨウ素による不斉酸化反応の開発を行っている。反応途中に生成する電子欠損型

の短寿命活性種の反応制御によって新規な反応を開発するとともに、生理活性天然物の不斉合成への応用展開を行っている。

## 発表論文 List of Publications

- I-1. T. Kuri, Y. Mizukami, M. Shimogaki, M. Fujita: Oxetane Intermediate during a Direct Aldol Reaction: Stereoselective [5 + 1] Annulation Affording Tetralines, *Org. Lett.* **22**, 7613–7616 (2020).
- I-2. M. Shimogaki, A. Takeshima (京大), T. Kano (京大), K. Maruoka (京大): Enantioselective synthesis of monosaccharide analogues by two-step sequential enamine catalysis: benzoyloxylation and aldol reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2028–2032 (2020).
- I-3. A. Takeshima (京大), M. Shimogaki, T. Kano (京大), K. Maruoka (京大), Development of Ketone-Based Brominating Agents (KBA) for the Practical Asymmetric  $\alpha$ -Bromination of Aldehydes Catalyzed by Tritylpyrrolidine. *ACS Catal.* **10**, 5959–5963 (2020).
- II-1. B. Kim, M. Nakatsuji, T. Mameda, T. Kubota, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Okamoto: Kinetic Analysis of Enantioselective Hydrogenation of 2,3-(*E*)-Diarylpropenoic Acids over a Chiral Cinchona Alkaloid-Modified Pd/C Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 163–175 (2020)
- II-2. M. Nakatsuji, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Kinetic Analysis of the Asymmetric Hydrogenation of (*E*)-2,3-diphenylpropenoic acid over Cinchonidine Derivative-Modified Pd/C: Quinoline Ring Modification, *Catal. Sci. Techn.* **10**, 6573–6582 (2020).

## 大学院理学研究科

博士後期課程

キムボクン：キラル CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応の速度論的研究

博士前期課程

水上佳彦：アルドール反応を経るテトラリン生成反応の開発

## 科学研究費補助金等

### 1 令和2年度特別研究助成金（若手研究者支援）

研究課題 新規求電子型超原子価臭素の合成と酸化反応への応用

研究代表者 下垣実央

### 2 女性研究者研究活動助成金

研究課題 オキセタン中間体を經由する立体選択的アルドールー環化連続反応の開発

研究代表者 下垣実央

2020 年度

発表論文

1. T. Kuri, Y. Mizukami, M. Shimogaki, M. Fujita: Oxetane Intermediate during a Direct Aldol Reaction: Stereoselective [5 + 1] Annulation Affording Tetralines, *Org. Lett.* 22, 7613–7616 (2020).
2. M. Shimogaki, A. Takeshima (京大), T.Kano (京大), K. Maruoka (京大): Enantioselective synthesis of monosaccharide analogues by two-step sequential enamine catalysis: benzoyloxylation and aldol reaction. *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 2028–2032 (2020).
3. A. Takeshima (京大), M. Shimogaki, T. Kano (京大), K. Maruoka (京大), Development of Ketone-Based Brominating Agents (KBA) for the Practical Asymmetric  $\alpha$ -Bromination of Aldehydes Catalyzed by Tritylpyrrolidine. *ACS Catal.* 10, 5959–5963 (2020).
4. B. Kim, M. Nakatsuji, T. Mameda, T. Kubota, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Okamoto: Kinetic Analysis of Enantioselective Hydrogenation of 2,3-(E)-Diarylpropenoic Acids over a Chiral Cinchona Alkaloid-Modified Pd/C Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 93, 163– 175 (2020)
5. M. Nakatsuji, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Kinetic Analysis of the Asymmetric Hydrogenation of (E)-2,3-diphenylpropenoic acid over Cinchonidine Derivative-Modified Pd/C: Quinoline Ring Modification, *Catal. Sci. Techn.* 10, 6573–6582 (2020).

## 4. 地域への貢献

液体窒素を用いて物質を冷やすことで、物質の性質は大きく変化します。この仕組みを理解してもらうとともに、科学への興味をもっていただくため、近隣の小・中学校への寒剤の提供や出張授業を行いました。

○ 寒剤の提供等

令和3年

5月12日 兵庫県立大学附属中学校

液体窒素提供

### ・ 学外との連携

本学、理学部が主催する第三回技術・人材マッチング交流会が12月9日に開催されました。低温センターからは、「新型液化機による希少資源液体ヘリウム安定供給」という題目で山根がポスター発表し、参加企業や学生と持続可能な社会について議論しました。

企業や他の大学・研究機関が、本学において行なう研究活動にも寒剤が利用されています。今後も産学連携など学外との協力、交流の一助としても当センター供給の寒剤が役立てば幸いです。



## 5. 寒剤利用状況

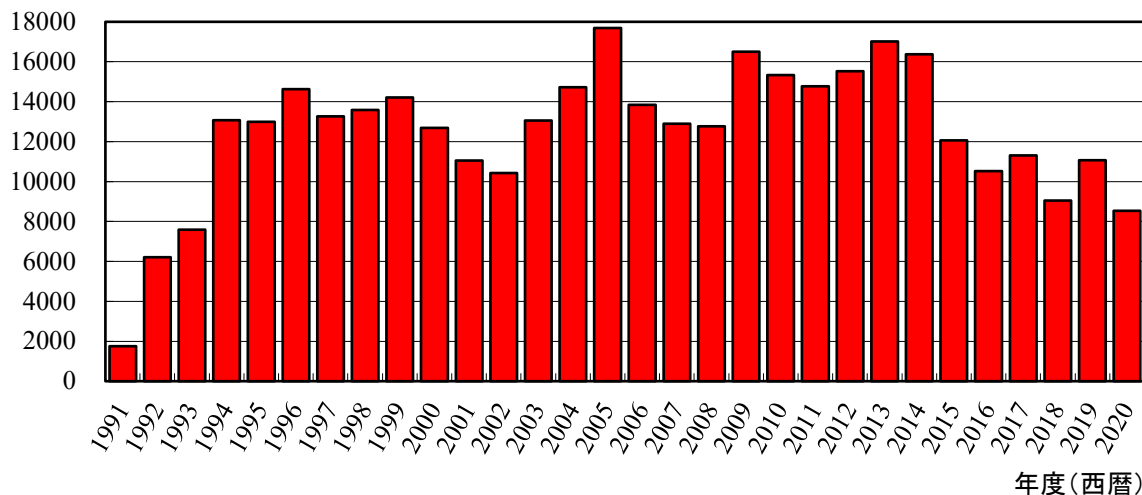
### 1. 利用分野

- ・液体ヘリウム           理学部物質科学科 6 分野
- ・液体窒素           理学部物質科学科 11 分野, 生命科学科 13 分野  
学部 3 年次学生実験

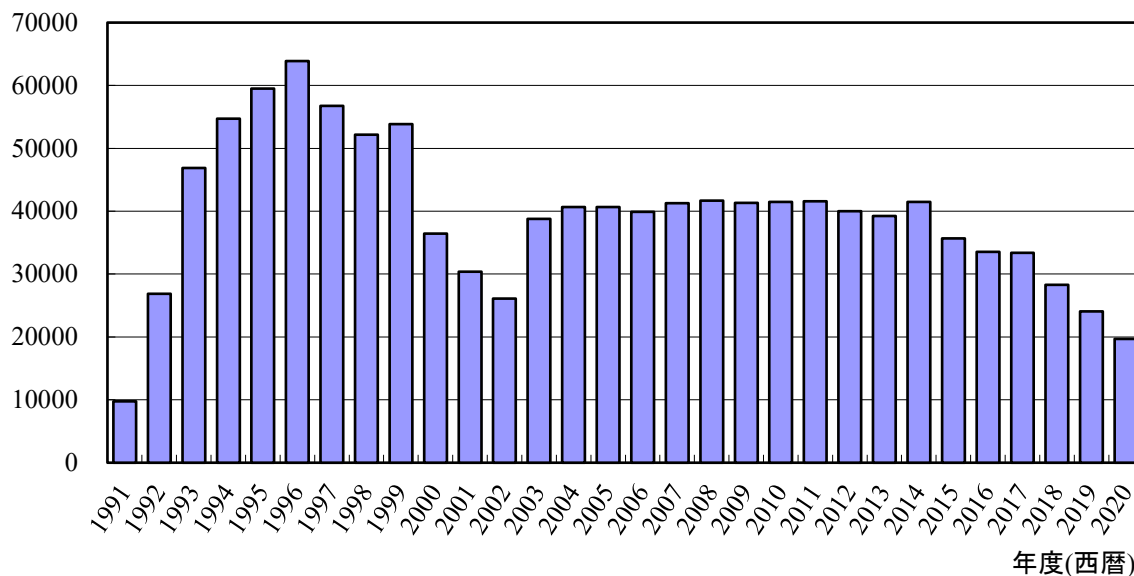
### 2. 液体ヘリウム・液体窒素の消費量

近年、液体ヘリウムは年間 10,000 ℓ～12,000 ℓ が使用されている。液体窒素に関しては、年間 25,000 ℓ の汲み出しがあり、ヘリウム液化の際の液体窒素の消費を加えると年間 40,000 ℓ が消費されている。

リットル   **液体ヘリウム汲出量**



リットル   **液体窒素汲出量**



## 6. 令和 2 年、令和 3 年に行った点検修理

### ・ 2020 年 4 月 21 日～5 月 28 日 新型コロナ肺炎流行による縮小運用

県からの休業要請に伴い、低温センターの日常業務にあたっているものの在宅勤務を可能にするために、センターの運営を縮小した。液体窒素と液体ヘリウムの汲み出しは原則、月・水・金曜日に行うこととなった。6 月 1 日より、修士、卒研究生の入構が可能となったため、縮小運用は終了。

### ・ 2020 年 5 月 22 日 カードル下の窒素配管真空引き

ヘリウム回収用カードル A の定期検査を行うために搬出した後、カードルが邪魔で真空引きできなかった窒素の断熱配管の真空引きを行った。当初 1 Pa 程度の真空度であった。ターボ分子ポンプを用いて 4 時間引き続け、 $8.1 \times 10^{-4}$  Pa に到達し、真空引きを終了した。

### ・ 2020 年 6 月 4 日～ カードル下の鉄骨交換

ヘリウム回収用カードル A の定期検査を行うために搬出した後、カードルが邪魔で真空引きできなかった窒素の断熱配管の真空引きを行った際、縞鋼板を支える溝形鋼がボロボロに錆びており、崩壊寸前だった。業者に発注し、溝形鋼を交換した。また、縞鋼板も再塗装を行った。

### ・ 2020 年 7 月 1 日 CE(液体窒素タンク)の再塗装

昨年度から CE の錆がひどくなってきたので、今年度の予算請求に再塗装費用を要求してあった。放置すると外殻にピンホールが開きそうな恐れがあった。今回は部分補修でなく、全面の塗膜を剥いでさび落としを行った。

### ・ 2020 年 6 月 15 日～7 月 10 日 回収圧縮機の起動不良

6 月 15 日に回収圧縮機が異常停止していたのを発見。異常停止は 13 日に起こったもよう。その時はリセットしたのち正常に動作した。回収圧縮機のログを解析しようにも、USB メモリにログをセーブできなかった。6 月 19 日、7 月 1 日、6 日、7 日、9 日と再発。小池酸素の木下氏と連絡を取り、電磁開閉器周辺が怪しいとのこと。動作を確認すると、QA0201 開閉器の可動部の動きが渋い。電源を切った状態へ可動部を押し込むと、入ったままになって戻ってこない。そこで開

閉器を分解し、こすれている部分を削って動くようにした。まだ少し動きが渋いので、再度削る必要があると思われる。

## ・ 2020 年 12 月 31 日 回収圧縮機の起動不良

年末から正月の休みの間、4 日以上無点検なのを避けるため、大みそかに高压ガスの設備の点検に赴くと、回収圧縮機の警報が鳴っている。「最終段温度異常(低)」という表示で、回収圧縮機が起動していない。したがって、回収バルーンはパンパンに膨らんで、オイルトラップからヘリウムガスがオーバーフローしている状態。リセット作業を繰り返すが、エラーは消えない。この時は、最終段圧縮シリンダヘッドの温度センサをいじるとエラーが消えたので、回収圧縮機を手動で起動して回収。この時点では温度センサの接触不良等のトラブルだと思っていたが、翌日も発生。翌日は少々センサをいじり回しても回復せず、センサをドライヤーで温めて復帰させた。マニュアルを調べると、当初の回収圧縮機の動作温度は+5℃以上となっており、この条件から外れていたため、起動しなかったと思われる。昨年度の冬は温暖だったので、この種のトラブルは起きなかった、この冬は冷え込みがきついため発現した。設置時に下限の温度を-1℃に下げて設定したということだが、今年は-5℃を下回りかねない冷え込みである。液化機更新の折に再設定をお願いしようと思っているが、下限温度のさらに低温への再設定が困難な場合もある。そうすると、長時間の監視員不在の時は、ヒーター等で加温する必要がある。今般のヘリウムガスの損失は、2.4 m<sup>3</sup>と軽微だった。

## ・ 2021 年 4 月～7 月 導入した液化用圧縮機 CSD125 の初期不良

3 月の液化機更新にあわせて導入された液化用圧縮機の軸シール部分に初期不良があり、運転時に 0.5~1 L/h 程度の油が漏れだした。小池酸素に連絡し、モーター部分を新品に交換してもらったが、再発。当初原因がわからず困惑したが、最終的には軸シール部分の材質が従来品から変更されていたことが原因と判明。従来品の軸シールに戻すと、油の漏れはほぼなくなった。

## ・ 2021 年 5 月 ターボ分子ポンプユニットの故障

新型液化機 L70 の断熱真空層を Pfeiffer 社製ターボ分子ポンプ排気システム TSH071 で真空引きしていた時のこと。朝センターに来ると、ポンプの音がやけに静かだった。確認すると、どうもロータリーポンプが停止しており、ターボ分

子ポンプだけが回転している状態。停止させてロータリーポンプを確認すると、回転部が完全にロックして動かなくなっていた。代理店に問い合わせたところ交換の必要があるとのことだったので、新しいポンプ DUO3 を単体で購入し、こちらで付け替えを行った。

故障したポンプを廃棄する際、油を抜いてみると、真っ黒になっていた。油を交換していなかったことが、故障の原因かもしれない。

#### ・ 2021 年 6 月 24 日 CE の再々塗装

2020 年に全面的再塗装を行ったはずであったが、どうもさび落としが不十分であったために、一年以内に再び錆が生じてしまった。業者に連絡し、錆が生じた部分について再度さび落としと塗装を施してもらった。

#### ・ 2021 年 8 月 26 日 CE 真空層の真空引き

寒剤の汲み出し効率を調べたところ、直近一年の液体窒素の効率が 50%を下回っていた。つまり、納入した液体窒素の半分以上を大気に放出していることになる。効率低下の原因は断熱真空層の真空度であると考え、業者に真空引きを依頼した。成果は来年以降明らかになるが、真空引き終了後には、CE の放出弁から気体が流れ出る音が明らかに小さくなった。

#### ・ 2021 年 8 月 リフタースピード調整

液体ヘリウム汲み出し時に使用するリフターが、経年劣化により高さを保てなくなり、汲み出し中にも徐々に下がっていく問題が発生した。このため、液化機更新に合わせてリフターを更新した。更新したリフターでは盤面の低下はなくなったが、昇降スピードが速すぎて運転が少々危険であったため、業者に依頼してアダプタをつけ、スピードを約半分にした。

## 7. 低温センター関係行事

令和2年度

2020年

5月18日          ヘリウム回収カードルA・B・Cの開放検査  
                    ～8月24日

6月 1日          液化窒素貯槽・ヘリウム液化設備定期自主検査  
                    ～6月 3日

6月19日          低温センター運営委員会

7月 8日          安全講習会

7月17日          兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査

7月21日          液化機更新説明会

10月23日        高圧ガス保安活動促進週間  
                    ～10月29日

12月15日        液化窒素貯槽定期自主検査

2021年

2月18日          液化機更新工事（液化機更新、リフター更新、床・扉塗装）  
                    ～3月22日

2月26日          兵庫県保安課完成検査

3月23日          学内完成検査

3月24日          液化機運転講習会

令和 3年度

2021年

4月14日          安全講習会 講師：低温センター 山根 悠

- ① 寒剤の性質と危険防止についての説明
- ② 液体窒素，液体ヘリウム容器の取り扱い，保安に関する訓練
- ③ 液体窒素，液体ヘリウムの取り扱いに関する訓練
- ④ 異常の発見と緊急連絡の方法について

5 月 25 日 低温センター運営委員会（リモート会議）

（住山昭彦，水戸毅，小林寿夫，上田光一，澤井仁美，山根悠）

① 2021 年度の低温センター予算について

② 保安管理組織について

③ 緊急時の対応について

④ 2020 年度寒剤使用量についての報告

⑤ 2020 年度の寒剤価格の決定

6 月 1 日 ヘリウム液化設備定期自主検査、ガスドライヤー開放検査

～6 月 3 日

6 月 5 日 液化窒素貯槽定期自主検査

6 月 7 日 液化用圧縮機補修

6 月 24 日 液化窒素タンク補修塗装工事

7 月 16 日 兵庫県高圧ガス保安協会による保安検査

8 月 27 日 ヘリウム汲み出し用リフター整備工事

9 月 16 日 防火設備点検

10 月 5 日 ヘリウム回収カードルDの開放検査

～11 月 26 日

10 月 23 日 高圧ガス保安活動促進週間

～11 月 29 日

11 月 14 日 電気設備点検

12 月 14 日 液化窒素貯槽定期自主検査

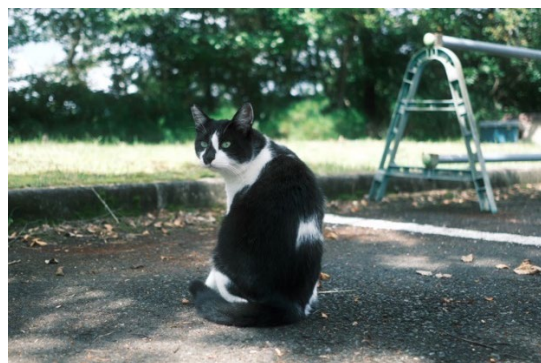
## 8. テクノから

今年も、去年に引き続き新型コロナウイルスに振り回された 1 年だった。国内では、変異株「アルファ株」「デルタ株」「オミクロン株」などが猛威を振るい、なかなか終息の兆しを見せない。一方、我々の所属する播磨理学キャンパスでは、都市圏から離れているためか、これまでの感染者数は数名に留まっているようだ。

今年も何度か緊急事態宣言が発出されたことに伴い、低温センターの定常的な運営も危ぶまれた。しかし、ワクチンの職域接種などの成果もあり感染爆発を抑えられたために、需要に対して十分な供給を行うことができた。今年度の供給量も、幸いコロナ禍前の水準と大差ないほどに回復してきている。

さて、光都では、2021 年 11 月 25 日から 2022 年 2 月 10 日まで、「次世代モビリティを活用した西播磨 MaaS 実証実験」として、写真の小型電気自動車や電動キックボードが公道上を走行している。光都に住んでいる人、または勤めている人は無料だが、その他の人も 300 円/30 分で借りられるそう。光都に立ち寄ることがある際は、一度借りてみてはいかがだろうか。

少し前から、大学に新たな住民(猫 2 匹)が加わった。もともとは捨て猫だったようだ。ペットを捨てることは大変罪深い行為であるが、当の猫たちに罪はない。現在は大学教職員の有志の方々が去勢や虫よけの薬をはじめ、色々とお世話をしてくださっているおかげで、二匹とも健康そうに暮らしている。最近は学生にも認知されてきているようで、良くおやつをもらっている姿を目にする。すでに、研究や講義で疲れた構成員を癒す、重要な存在となっているのかもしれない。なお、里親募集中のようである。



## 9. 編集後記

今号は、私の低温センター運営委員拝命後、初の編集号にして、いきなりの特集号でした。兵庫県立大学へ着任して2年弱。まだ直接お話ししたこともない教員の割合の方が多い中、低温センターに所縁のある方に寄稿を依頼するのは大変困難なことなのではないかと思っていました。しかし、実際の依頼は、大学のことを良く知る先生方が私に代わって行って下さったため、上の心配は全くの杞憂に終わりました。依頼して下さった先生方、また快く寄稿依頼を受け入れて下さった執筆者の皆様には、ここに深く感謝申し上げます。

この一年での一番の変化は、やはり液化機が更新されたことです。私は旧液化機のこととはあまり良く存じませんが、話に聞く限り、最後のほうはいつ動かなくなってもおかしくない状態だったようです。先生方のご尽力の結果更新された液化機。まだまだ分からないことだらけですが、少しずつ勉強しながら、丁寧な運転・運用を心がける所存です。

今年はコロナ禍のため、地域や企業との交流がほとんどありませんでした。来年以降は、この騒動が収まることを願いつつ、学外やオープンキャンパスでの演示実験を準備していきたいと考えています。今のところ、高温超伝導体を用いたジェットコースターや透明ガラスデューワーを用いた液体ヘリウムの可視化実験ができたかと考えています。

低温センターが供給した寒剤を用いた研究成果の一部と低温センターの活動内容を皆様に知っていただくために、今年も「低温センターだより」を発行します。この一年も継続的に安定した寒剤の供給を行えたことは、利用者の方々に低温センターの運営についてのご理解、ご協力をしていただいているためだと考えています。今後とも関係者皆様のご協力とご支援をよろしくお願い致します。

令和3年12月

低温センター

山根 悠



(写真は、最近飼い始めた我が家の犬です。)



兵庫県立大学理学部低温センターだより

第 14 号 ~液化機更新特集号~

令和 3 年 (2021 年) 12 月

編集責任者 低温センター長 住山昭彦

編集担当 山根悠 三枝和史

表紙画 山根悠

発行 兵庫県立大学理学部低温センター

〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町 3-2-1

TEL & FAX 0791-58-0130

表紙:新液化機 L70 が積み下ろされる様子