

目次

1. あいさつ(巻頭言)	
低温センター長 小原孝夫	1
2. 寄稿 (研究ノート)	
・ 擬一次元有機伝導体の NMR による研究 水戸 毅	3
・ 純有機磁性金属の開発 - その1 坪 広樹	9
・ 3年物質科学実験 I, II(輸送) 小林 本忠	18
3. 寒剤を用いた研究業績	21
・ 電磁物性学	21
・ 電子物性学	24
・ 量子物性学	26
・ 光物性学	29
・ 構造物性学	31
・ 極限状態物性	33
・ 機能性物質学 II	35
・ 生体物質構造学 II	41
・ 工学部	44
4. 寒剤の利用状況	46
5. 低温センター関係行事	47
6. エレベータの利用による寒剤の運搬について	49
7. 2008 年度に行なった修理	51
8. テクノから	52
9. 編集後記	53

1. あいさつ(巻頭言)



低温センター長 小原孝夫

本学部低温センターの1年間の活動状況を利用者にもう一度再確認してもらうことと、センターの業務や存在をセンター内外の皆さんによく理解してもらうための広報活動の一貫として、発刊2号目にあたります本号を発行いたします。いまさら云うまでもありませんが、本センターの使命とは、液体ヘリウム(1気圧下での沸点は4.2K)、液体窒素(1気圧下での沸点は77K)に代表される低温寒剤を安定して学部内に供給するという、いわば「研究支援」としての役割です。皆さんが氷やドライアイスを使って簡単にものを冷やすように、低温寒剤といわれる液体ヘリウムや液体窒素を使って物質を4.2Kや77Kに簡単に冷やすことが出来るからです。これらの2種類の寒剤により、普段私たちが生活している「常温」から、常温の約一兆分の一に相当するマイクロKまでの広範囲にわたる温度設定が可能になります。もちろんそれらの温度の間では、伝導電子スピンと局在電子スピンの多体効果である近藤効果をはじめとして、零電気抵抗値や反磁性が現れる超伝導、液体ヘリウムの粘性がゼロになる超流動現象等が発現します。この低温という素晴らしい舞台をつくる液体ヘリウムは、ガスとしても半導体産業を始め、浮遊ガスや搬送ガスとして広範囲にわたって産業に利用されていますが、低温寒剤用としての用途は全体の四分の一くらいです。しかし、日本のヘリウムガス使用量は世界の約3割を占めていながら、それらはすべて外国からの輸入にたよっているのも事実です。近年米国でおきたヘリウムガス田のトラブルやこれからの世界的なヘリウムの需要の急速な拡大で、ガス価格の急騰やガス供給がひっ迫することが予想されています。我々は、実験後のヘリウムガスの回収率を上げようと研究室で申し合わせていますが、単に研究費節減の観点だけでなく、もともとヘリウムガスが貴重な天然資源であることや今後ヘリウム3・ヘリウム4とも世界的なヘリウムガス不足

がおこる可能性が非常に高いことをもう一度考え、日常の研究では丁寧に慎重に液体ヘリウムを扱っていただきたい。また、液体窒素にしても扱い方を間違えば、大怪我や大事故と隣り合わせですので、油断せず細心の注意を払っていただきたいと希望します。

前号にも書きましたが、本学部低温センターで液体ヘリウムが作られ供給を始めてから 18 年になりますが、その間大きな事故やトラブルもなく順調に運営できましたのは教員・院生・学生の皆様のご理解・ご協力とともに大学本部・キャンパス事務職員皆様のご支援があったのは云うまでもありません。この場をお借りして、厚くお礼申し上げます。

本号にも、センターの活動状況や運営状態を記載しておりますが、これらについてセンター外部の皆様からの忌憚のないご意見やご感想をぜひお寄せいただき、今後のセンター運営や発展への参考にさせていただきたく存じます。今後ともご協力をお願いいたします。

平成 21 年 12 月 10 日

2. 寄稿 (研究ノート)

物質理学研究科
物質機能解析部門 電磁物性学分野
准教授 水戸 毅

擬一次元有機伝導体の NMR による研究

(1) 新しい研究領域へ —有機伝導体—

兵庫県立大学に赴任して早 2 年, 新天地では何か新しい研究分野にも挑戦したいと思っていた私が最近取り組んでいるのは有機伝導体の研究です. 私が所属する電磁物性学講座 (小原研究室) では, NMR (核磁気共鳴) 測定を主な実験手段として, 物質の磁性, 特に超伝導現象の研究を行っています. 当講座では主に, 磁性を担う電子として f 電子が主役である物質系 (希土類やアクチノイド元素を含む化合物) や d 電子系 (遷移金属を含む化合物) を対象として研究を行ってきました. これらは, 強相関電子系[†]と呼ばれる物質群で, 特に磁性と超伝導[§]の関係について調べる上で大変興味深い研究対象です.

図 1 に, 強相関電子系として知られる代表的な物質群に提唱されている相図を示します. d 電子系化合物である高温超伝導体 (図中(a)と(b)) ではキャリアの濃度を制御する (増加させる) ことによって, また f 電子系 (図中(c)) では圧力の印加によって, 磁気秩序相が消失し (非磁性相へ移行), その磁性-非磁性相境界近傍に超伝導が出現しています. 私も, 学生時代から現在に至るまで f や d 電子系の研究を続けてきましたが, これらに加えて以前から興味を持っていたのが, 図 1 にも示されているもう一つの強相関電子系の代表, 有機伝導体です (図中(d)). f や d 電子系のフィールドで研究する我々にとって, 有機伝導

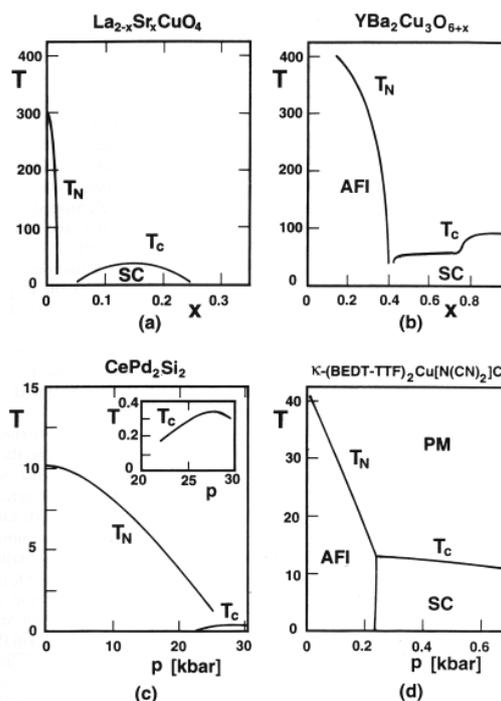


図1 高温超伝導を示す酸化物 (d 電子系) (a), (b), 及び超伝導を示す希土類化合物系(c), 有機物質(d)の相図の例. p: 圧力, T_N : Néel 温度, AFI: 反強磁性絶縁体, SC: 超伝導体, PM: 常磁性金属. 守谷亨, 上田和夫: 日本物理学会誌 Vol.52, No.6, (1997) 442, T. Moriya and K. Ueda, Adv. Physics 49, (2000) 555, から引用.

[†] 通常金属とは異なり, 電子間の相互作用による影響が顕著に物性に現れてくる物質のこと.

[§] ここでは, 従来から知られる BCS 型とは異なる新しい機構による超伝導を指します.

体には磁性と超伝導の関係を調べる上で多くの共通特性を見出すことができ (図 1 参照), これまでの研究手法や知識を大いに適用することができます. 私は, 以前からロシアの研究グループ[†]との共同研究で有機導体の NMR 測定を手伝っていましたが, 本学は有機導体の研究を行う上で非常に良い環境が揃っています. 第一に, 本学物質理学研究科では, 有機物質の合成を活発に行っている講座が幾つかあり, 特に機能性物質 II 講座は有機伝導体や有機超伝導体の開発に実績のあるグループです. 私は, 赴任直後の卒業研究発表会の場で, 少し強おもての山田順一先生に恐る恐る声をかけてみたところ, (意外にも?) 気さくにお部屋に呼んで下さり, 快く研究試料の提供を OK して下さったことが印象に残っています. 第二に, 有機導体の主に超伝導理論の研究で有名な長谷川泰正先生が居り, いろいろ教えていただくことができます.

(2) 実験の開始 — 苦難の連続 —

有機伝導体の NMR 研究を開始するための材料が整い, 私達は $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ [§] ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{etc}$) という物質シリーズから研究を開始することにしました. $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ は, 一次元性の強い結晶構造をしており (図 2, 3 参照), そのために電気伝導率の比も $\sigma_a : \sigma_b : \sigma_c \sim 10^3 : 10^1 : 10^{-2}$ と強い異方性を示す擬一次元伝導体です. このうち, $\text{X}=\text{PF}_6$ 試料が圧力下において超伝導を示す (図 4 参照) ことが報告されたのは 1980 年のことで[‡], これが有機伝導体における最初の超伝導の発見でした. その後, 幾つもの有機超伝導体が発

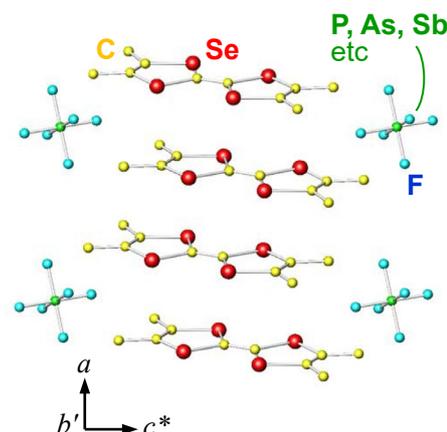


図 2 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系の結晶構造.

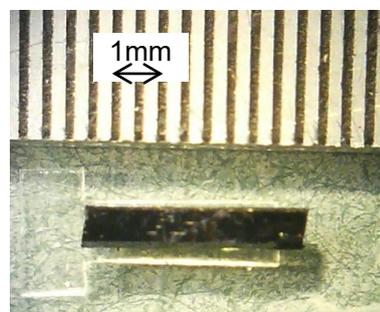


図 3 まさに一次元性を表わす針状単結晶試料 (長軸= a 軸方向) の長さは 10mm 以上) を NMR 用にカットした様子. 図は $\text{X}=\text{AsF}_6$.

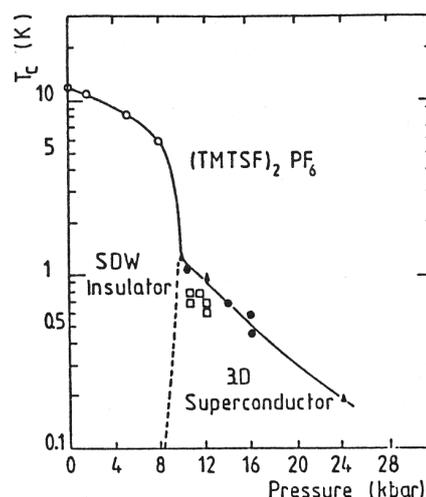


図 4 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ の圧力-温度相図. Jérôme *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79** 155 (1982)より引用.

[†] P. N. Lebedev Physics Institute.

[§] TMTSF=tetramethyltetraselenafulvalene の略.

[‡] D. Jerome, *et al.*, *J. Physique Lett.* **41** (1980) L 95.

見されていますが、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系の超伝導に関しては未解決の問題が多く残されたままになっています。その最も重要な問題の一つが超伝導電子対の対称性についてです。Fermi 粒子である電子は、対を形成することによって Bose 凝縮状態になることが超伝導の起源です。この対形成の仕方が、従来型の BCS 超伝導機構では singlet 対であるのに対して、 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ などでは数少ない triplet 対形成が実現している可能性が報告されています[†]。しかし、どういう訳かこの問題に関して別のグループによる追試の研究報告が殆どありません。幸い当研究室ではこれまで低温、高圧下[§]での NMR 測定を行ってきた実績があり、近い将来測定環境を再整備して、この問題解決に望む予定です。

さて、現段階で私達が取り組んでいる研究について記します。図 4 に示したように、 $\text{X} = \text{PF}_6$ は常圧下 12K 以下でスピン密度波 (SDW) 秩序を生じ、金属から絶縁体に転移します。 $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ でも、SDW 転移温度や超伝導転移圧力に多少の違いはあるものの、同様の圧力-温度相図を示し、常圧下の基底状態は SDW 絶縁体です。 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系の伝導バンドには Se の 4s, 4p 電子が主に寄与していると考えられていますので、この系の超伝導を含む磁性をより直接的に調べるには、Se サイトの NMR 測定を行うのが良いと言えます。しかし、実際には Se-NMR 測定 (特に純良単結晶試料を用いたもの) の報告例は少なく、SDW 状態では私が知る限り Valfells らが米国 Tallahassee の National high Magnetic Field Laboratory にて 17 テスラ (T) 以上で測定した T_1 (核スピン-格子緩和時間) の結果のみのような[‡]。強磁場下での測定報告しかない理由の一つは、おそらく SDW 状態では後に記すように NMR 信号の線幅が急激に広がり、その分信号強度が微弱になるためだと思われ^{||}。また、単結晶試料が微少であることも測定を難しくしている原因の一つです (図 3 参照)。私達は、共鳴条件を最適化するなどして SDW 状態での信号強度減少に対処し、当研究室に設置されている 15-17 T 超伝導磁石と 8 T 超伝導磁石を用いた測定を可能にしました (図 5 参照)。私達にとって最も困難な点は、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系試料の取り扱いです。針状の単結晶試料は非常に脆く、時には温度変化だけでも割れてしまうことがあります



図5 試料を NMR 用コイルにセットした様子。コイルの直径は 1mm 程度。

[†] I. J. Lee, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 017004 (2002), など参照。

[§] 図 3 から分かるように、超伝導状態での測定には 10kbar 程度の圧力と 1K 以下の低温環境が必要です。

[‡] S. Valfells, *et al.*, Phys. Rev. B. **56**, 2585 (1997).

^{||} 原理的には、NMR 信号強度は磁場の二乗に比例します。

ま



図6 本学最大級の強磁場発生装置(15-17 T 超伝導磁石)を用いた NMR 測定. 左図: 15-17 T 用冷凍機にヘリウムを移送している様子. 右図: NMR プロブの調整をしながら実験を行っている様子. 写真は西山君と鯨井君.

す. そうした中, この分野では経験の浅い私達が何とか信頼性のあるデータを得ることができる状態にまで漕ぎつけたのは, 自前の超伝導磁石を使うことによって何度も試行錯誤を繰り返すことが可能な研究環境のおかげでした.

(3) 実験結果

以下に, 具体的な研究成果を記します. 図 7 に, $X=PF_6$ 試料における ^{77}Se -NMR の代表的なスペクトルの温度変化を示します. SDW 転移温度 ($T_{SDW}=12K$) 以上では線幅の狭い信号が観測されますが, T_{SDW} 以下では急激に線幅が増大し, 二つのピークを持ったほぼ対称的な形状を示すようになります. これは SDW 状態において物質内に磁場が発生し, Se の原子核位置に有限の局所的内部磁場が存在していることを意味します. このスペクトル形状は現在の最低温度 ($\sim 1.4 K$) まで殆ど変化し

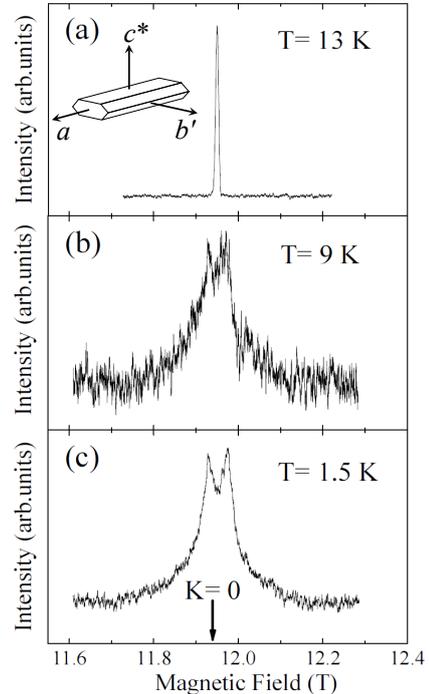


図 7 $X=PF_6$ 試料における ^{77}Se -NMR スペクトル. 磁場は結晶の c^* 軸方向に印加. 測定周波数は 97.06 MHz. $K=0$ はナイトシフトの値がゼロの磁場値.

ませんが、このことは一旦 SDW 相に転移すると秩序構造つまり SDW の波数ベクトルや秩序モーメントの大きさに顕著な変化が生じないことを示唆しており、後に示す SDW 相における内部構造について重要な情報を与えます。

次に、得られたスペクトルから Se の原子核位置における内部磁場について考察してみます。過去の X= PF₆ 試料における ¹H-NMR 測定によると[†], SDW 波数ベクトル \mathbf{Q}_{SDW} は格子に対して不整合で、 $\mathbf{Q}_{\text{SDW}} = (0.5, 0.24 \pm 0.03, -0.06 \pm 0.20)$ と見積もられています。従って、位置ベクトル \mathbf{r}_{Se} で表わされる各 Se サイトにおける局所内部磁場の大きさ $|\mathbf{H}_{\text{SDW}}|$ が $\cos(2\mathbf{Q}_{\text{SDW}} \cdot \mathbf{r}_{\text{Se}})$ に比例すると仮定することは妥当でしょう。その結果、 \mathbf{H}_{SDW} が \mathbf{H}_{ex} (NMR 測定のために必要な外部磁場。結晶の \mathbf{c}^* 軸方向 (図 7(a)参照) に印加。) に平行に、約 300Oe の振幅を持って振動しているとする、得られたスペクトルの形状が大まかに再現できることが分かりました (図 8 参照)。

次に、 T_1 の測定結果を示します。図 9 は、X= PF₆ 試料における $1/T_1$ の温度依存性で、 T_{SDW} より十分高温の領域では通常金属に近い振舞い ($1/T_1 \propto T$) を示します。高温から T_{SDW} に近づくと $1/T_1$ が急激に増大していきませんが、これは降温に従ってスピン揺らぎのエネルギーが減少し、 T_{SDW} 近傍で NMR 周波数に対応する低エネルギー帯域を交差するために生じる臨界現象です。注目すべき点は、 $1/T_1$ は T_{SDW} 直下では有限な値にとどまり、 T_{SDW} より十分低温の $T_X \sim 4\text{K}$ [§] 以下で明確な減少に転じているということです。このことは SDW 相へ転移をした後も磁気的自由度が残留しており、 T_X 以下でその自由度が凍結することを意味しています。このような $1/T_1$ に

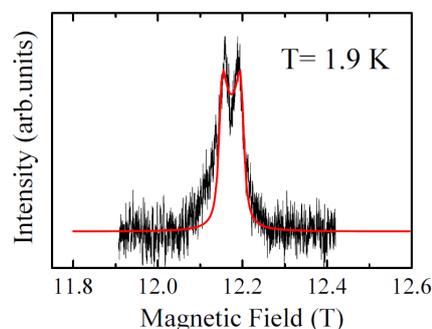


図 8 ⁷⁷Se-NMR 測定によって得られたスペクトルとフィッティングの結果 (赤線)。測定は X= PF₆ 試料について行ったもので、X= AsF₆ 試料と同じ \mathbf{Q}_{SDW} を仮定。測定周波数は 98.860 MHz。

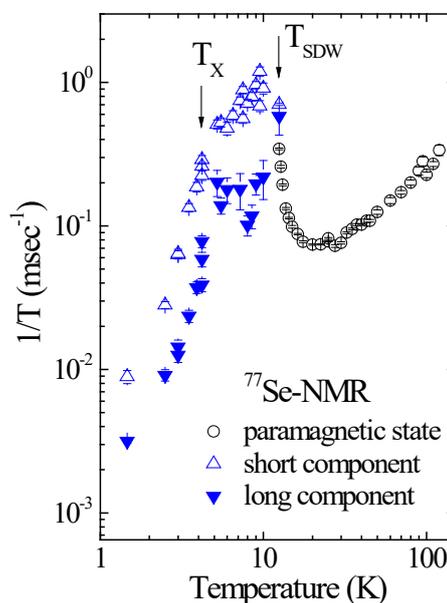


図 9 X= PF₆ 試料における $1/T_1$ の温度変化。 T_{SDW} 以下の温度領域では、 T_1 の値に分布が生じ単一の成分で決定できなくなるため、短い成分と長い成分を示している。

[†] T. Takahashi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 703.

[§] K. Nomura *et al.*, Synth. Met. **133-134**, 1295 (1995) によると $T_X \sim T_{\text{SDW}}/3$.

見られる異常は、これまでの ^1H -, ^{77}Se -NMR

でも観

測され、SDW 相に内部構造が存在すると報告されていますが、今回の ^{77}Se -NMR の結果は、先にみたようにスペクトルには殆ど異常が観測されていないことから、 T_x における現象は静的な変化を伴わない動的異常であることを示唆しています。

(4) 今後の研究

先述の $1/T_1$ に見られる T_x での異常のメカニズムを解明するために有効と考えられるのは、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系の複数の試料に渡って系統的な比較研究を行うことです。これに関しては、 $\text{X} = \text{PF}_6$ 試料に加えて $\text{X} = \text{AsF}_6$ と SbF_6 試料における ^{77}Se -NMR 測定がほぼ終了し、現在解析が進行中です。また、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 系において最も興味深い超伝導機構について調べるため、1K 以下の測定を可能にする冷凍機を準備中です。

謝辞

本研究は、本学電磁物性学講座のメンバー、特に実際に実験に携わった西山功兵君（修士 1 年生）、鯨井幸臣君（学部 4 年生）、藤田崇仁君（平成 18 年度学部卒業生）、また、試料提供をしていただいた本学機能性物質 II 講座の山田順一先生、竹内一博君（修士 2 年生）、試料評価を手伝っていただいた坪広樹先生、その他、P. N. Lebedev Physics Institute の A. Kornilov, V. M. Pudalov 両氏、Sonoma State University の J. S. Qualls 氏との共同研究です。最後に、本研究には欠かせない寒剤、特に液体ヘリウムを安定して供給していただいている低温センターに感謝します。

研究ノート 2

物質構造制御学部門 機能性物質学 II 分野

助教 ^{あくつ} 坪 広樹

純有機磁性金属の開発 – その 1

§1 有機伝導体とは

私が大学 2 年生のときに、古い現代化学という雑誌のなかにパイエルズ転移を解説した記事[1]を偶然見つけて読み、その中で「(パイエルズ転移は) 我々の周囲には、金属よりも非金属が、また、簡単な構造よりも複雑な構造をもつ結晶が多い理由とも関係している。」という一文に愕然とした (パイエルズ転移の詳細は[1]を参照)。確かに、世の中で金属と呼ばれるものの大部分は酸化物などの化合物として地中から掘り出され、それを一所懸命製錬しピカピカの金属にしても、空気中に放り出しておけばどんどん錆びて、元の酸化物にもどってしまう。パイエルズは 1955 年に出版された教科書の中で、一次元の金属は安定ではなく、冷やしていけばいつかは絶縁体になる、という理論的な予測を記述した。これをパイエルズ転移と言う。その後、パイエルズ転移を示す物質がいくつか発見され、その一つが有機物なのに電気を流す、有機伝導体であった。

しかし、今や電気を流す有機物というものはそれほど珍しくはなくなってしまった。なぜなら、2000 年の白川英樹先生のノーベル賞受賞により、携帯電話や ATM のタッチパネルなど身近なものに導電性ポリマーが使われていることなどが紹介され、伝導性有機物は今やもう普通の生活に欠かせないものとなってしまっていることが一般に知れ渡ってしまったからである。

私は、有機伝導体の中でも分子からなる導体、分子性導体、のうち特に電子ドナー分子(D)とアニオン(A)からなる錯体の研究を中心に行ってきた。この錯体中でドナーは電気化学的に酸化されたカチオンである。この開殻分子カチオンは結晶中でお互いが集まることによって伝導層を形成し、この中を電子が移動できるようになる。ドナーの正電荷を補償するアニオンはドナー層の間に収まる。

伝導性を担うドナー分子はよって、今までに様々なものが合成されてきた。この中でもっとも徹底的に研究されている、つまり様々な種類のアニオンとの塩が合成されているのが BEDT-TTF (図 1) である。BEDT-TTF からはアニオンとの 2 対 1 の塩 (D₂A) が得られることが多い (つまり、BEDT-TTF 一分子あたり +0.5 価ということになる)。しかし、同じ 2 対 1 塩でも、組み合わせるアニオンによって結晶構造、特にドナー分子の配列が異なり、得られた塩の物性は、

伝導性を担う分子は同じであるにも関わらず、絶縁体・半導体から金属・超伝導体まで様々である（ここで金属とは、温度を冷やせば冷やすほど伝導性が良くなることを言う）。さらに、例えば κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]₂X (X = Cl or Br) では、その結晶構造は同じでも、X が Cl の場合は半導体なのに対して Br では転移温度 11.6 K の超伝導体であり、アニオンのほんのわずかな違いが物性に大きな影響を与える。実際 X = Cl の塩では、結晶をグリースで覆うと超伝導を示すようになる。これは、グリースの固化による収縮によって与えられたわずかな圧力により物性が大きく変化したと解釈されている[2]。さて、アニオンの種類や形と伝導性の間には明確な相関は無いものの、アニオンは伝導性には直接は関わらないため、ドナーが形作る伝導層の形成を邪魔しない、つまり、小さなものの方が伝導性が良いと信じられている。

§2 有機磁性伝導体とは

15 年ほど前より、アニオンに新たな機能、磁性を導入し、伝導性と磁性との *interplay* による新たな物性の発現を目指した研究が盛んになり、アニオンに FeCl₄⁻ などの遷移金属を用いた塩が盛んに作られた。特に λ -(BETS)₂FeCl₄ が有名である (BETS の分子構造は図 1 参照)。この塩では、ドナーの π 軌道の伝導電子と、Fe の d 軌道の局在磁性電子との間に π -d 相互作用があり、この相互作用により 8 K にて金属から絶縁体に転移する。しかし、Fe を非磁性でイオン半径のほぼ同じ Ga で置き換えたり、磁場によって Fe の内部磁場を打ち消すことにより、超伝導になるという驚くべき結果が観測された[3]。つまり、磁場によってこの物質を絶縁体から超伝導に変化させることが可能であるということになる。しかし、この変化は 8 K より低い温度でしか可能でなく、その後、様々な物質開発行われたが、これより大きな転移温度を持つ塩は今のところ得られていない。私はこの理由を、 π -d 相互作用が間接的である (Fe-Cl \cdots Se) ためと考えた。

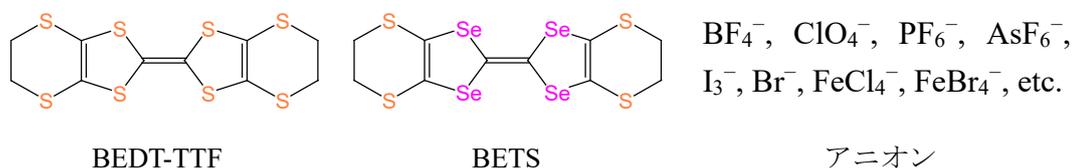


図 1. 有機伝導体を構成する代表的ドナー分子とアニオン

そこで私たちは、磁性源に有機ラジカルを用いることにした。安定有機ラジカル分子では、ある軌道に不対電子 1 つが比較的安定に存在し、このため磁性を持つ。さらにこの電子は最外殻軌道に存在するため、 p - π 相互作用は直接的でありえる ($>N-O\cdots S$)。そこで有機ラジカル誘導体をアニオンとする塩、純有機

磁性伝導体の開発を始めた。しかし、研究を始めてすぐにいろいろな問題にぶち当たった。その一つは、有機ラジカルを含む有機アニオンは無機アニオンと比べて大きいので、なかなか金属が得られなかったことである。そこで、この「研究ノート その1」では、金属伝導性を示す純有機磁性伝導体を得られるまでの話を紹介する。

§2 TEMPO ラジカルを含む磁性有機伝導体の開発

有機ラジカルをアニオンにする、つまり分子に-1の電荷を持たすために、アニオンとなる置換基としてスルホ基(-SO₃⁻)を導入することにした。有機ラジカルとしては、比較的安価で手に入り、種類も豊富な TEMPO ラジカル (図2) を用いることにした。

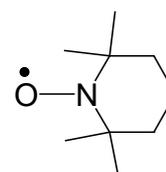


図2. TEMPO

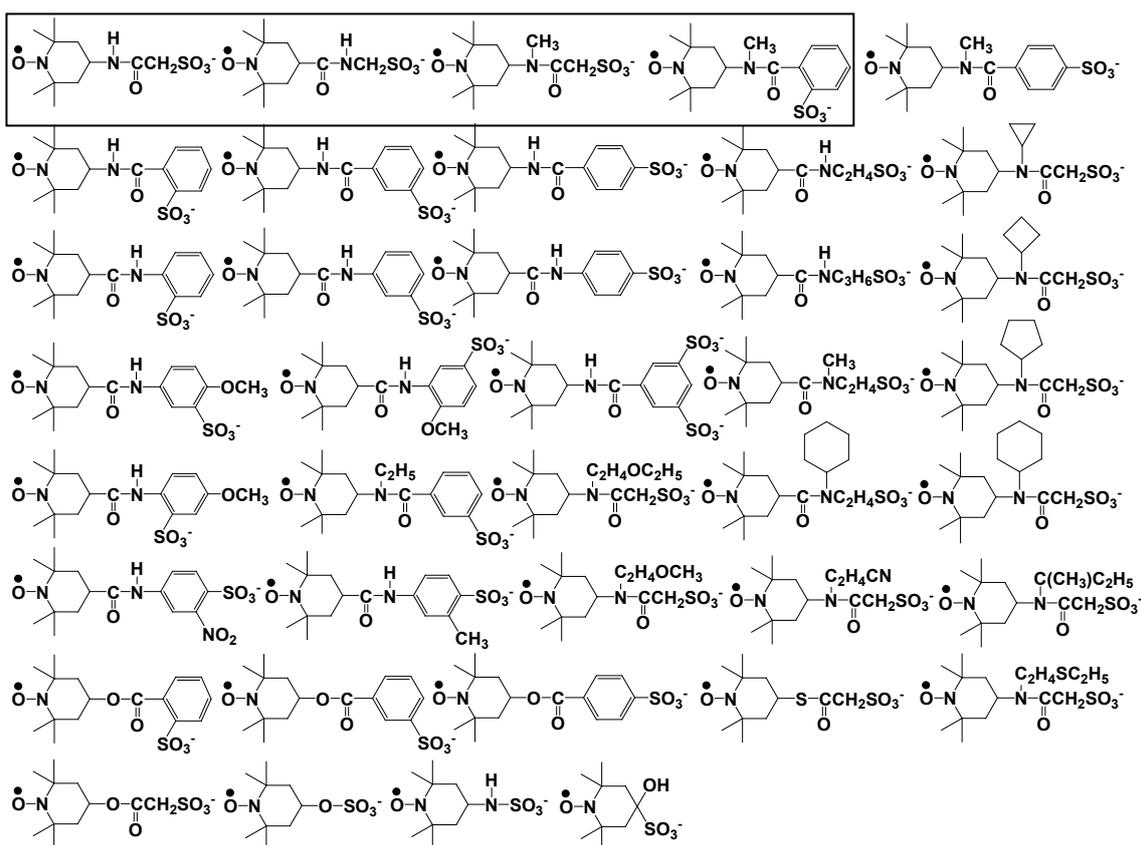


図3. 今までに合成した TEMPO 誘導体アニオン

今までに合成した TEMPO ラジカルを含むアニオンを図3に示した。これだけのアニオンを合成したにも関わらず、電解法(ドナーとアニオンを有機溶媒に

溶かし、電極を2本入れ、0.1~数 μ Aの電流を流すと、陽極に結晶が析出する)により BEDT-TTF 塩を与えたアニオンは四角で囲んだ4種類のみであった。さらに、すべて半導体で、遍歴電子(金属電子)が存在しないため、伝導電子と磁性電子との間の相互作用は望めなかった[4].

§3 より小さい PROXYL ラジカルを含む磁性有機伝導体の開発

この研究に2007年修士課程修了の佐藤が転機をもたらした。彼女は図3のTEMPOラジカル誘導体アニオンのほぼ1/4を合成し、しかしことごとくBEDT-TTF塩を得ることが出来なかった。佐藤はそこで、アニオンは小さくないとうまくBEDT-TTF塩を

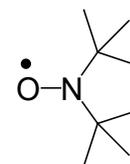


図4. PROXYL

を与えないのでは、と思い立ち、TEMPOラジカルよりも少しだけ小さいPROXYLラジカル(図4)を用いた実験を始めた。図3の中で一番小さな置換基の中から、比較的簡単に合成できる**1**(図5a)を合成し、BEDT-TTFとの電解法による結晶作製を行ったところ、黒色ブロックが得られた。X線構造解析の結果、 β'' -(BEDT-TTF)₂**1**であることが判った。得られた塩の結晶構造を図5bに示す。

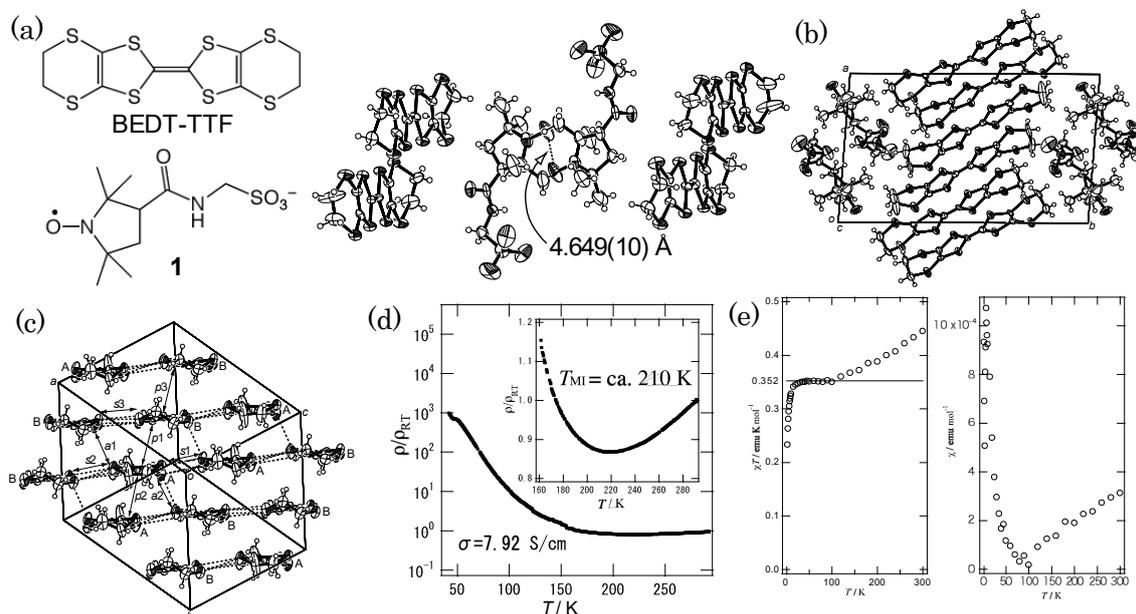


図5. (a) β'' -(BEDT-TTF)₂**1** の分子構造式(左)と分子構造(右). (b)結晶構造. (c)BEDT-TTF 二次元伝導層の配列. (d)電気抵抗率(挿入図は室温付近の拡大図)の温度依存. (e)磁化率の温度依存(左)とドナー層の磁化率($\chi_{\text{Donor}} = \chi_{\text{Total}} - 0.352/(T+1.05)$)として推定)の温度依存(右).
b軸(横方向)に沿ってアニオンが作るシートとドナーが作るシートが交互に並

んでいるのが判る. 真中のドナーシートのみを抜き出し, BEDT-TTF 分子の長軸に沿って投影したのが図 5c である. ここで点線は硫黄の van der Waals 距離(3.70 Å)よりも短い接触を示している. π 軌道(p 軌道)は分子平面に垂直に広がっているため, 分子平面が積み重なる方向に相互作用があるが, それだけではなく, S...S 接触により横方向にも相互作用があり, 2 次元的な伝導層を形成していることが判る. 有機伝導体の研究者達は, ドナーの配列を分類していて, それらにギリシャ文字を割り当てて区別している[5]. 同じ配列を持つ塩は同じような伝導挙動を示す場合が多い. この塩の配列は β'' -(ベータダブルプライム)と呼ばれる配列で, 弱い金属(不思議な呼び名だが, 研究者の間では, 温度低下による抵抗率の減少が緩い金属のことをこう呼ぶ)か半金属(抵抗率がほとんど温度変化しない)を与えることが多いと言われている. この塩の電気抵抗率測定を行った. 結果を図 5d に示す. 抵抗率は温度の低下に伴って僅かずつだが減少した(挿入図参照). よってこの塩は有機ラジカルを含む塩で初めての金属であることになる[6]. さらに冷やしていくと, 約 210 K で最小値を示し, その後なだらかに増加した. その後 150 K 以下では抵抗は明らかに増加し, 半導体になった.

アニオン層に存在するラジカルのスピンの局在する>N-O とドナーの硫黄原子との間には磁氣的相互作用が期待できるような短い接触は観測されなかった. このため, この塩ではドナーとラジカルの相互作用は期待できない. 代わりに隣の>N-O との間に O...O 接触があった(図 5a). 図 5e に磁化率測定の結果を示した. まず左図について解説する. もし, 有機ラジカル以外に磁性を示すものが無く, さらに, その間に磁氣的相互作用が無いとすると, この塩の磁化率は Curie 則 ($\chi = C/T$) に従うはずである. この場合, χT -T プロットでは左図に実線で示したように直線になる. 実際は, まず O...O 間に接触がある. この相互作用は直接接触のため反強磁性的であると考えられる. 反強磁性相互作用があるとき, 測定値は直線より下にずれる. そこで, 低温部分のずれは, この相互作用に起因していると考えられる. 低温部は $\chi = 0.352/(T+1.05)$ に良く合い Curie-Weiss 則に従っていた. ワイス温度は -1.05 K であり, ラジカル間に -1.05 K の反強磁性相互作用が働いていることになる. さて, それでは高温部での直線より上へのずれはなにか? 強磁性相互作用の場合の直線からのずれは Curie-Weiss 則に従うならばやはり低温部にしか現れないはずであり, 強磁性相互作用によるものではない. ラジカルの寄与では無いとすれば, BEDT-TTF の寄与であることになる. そこで続いて BEDT-TTF 上の伝導電子の磁性について考えてみる.

その物質が金属であれば自由電子を持つ. 自由電子は Pauli 常磁性を示し, 磁化率 χ は温度変化のない一定の値を示す. 有機分子性金属では一般的に $2-6 \times 10^{-4}$ emu/mol の範囲に入ると言われている(状態密度によって異っている). さて,

図 5e の左図はラジカルの寄与とドナーの寄与の足し合わせと考えることができる ($\chi_{\text{Total}} = \chi_{\text{Radical}} + \chi_{\text{Donor}}$). ドナーの寄与を調べるため, χ_{Radical} を低温部分のフィットの結果, $\chi = 0.352/(T+1.05)$ であるとして χ_{Total} から差し引いた ($\chi_{\text{Donor}} = \chi_{\text{Total}} - 0.352/(T+1.05)$). その結果を右図に示した. 室温での磁化率は約 3.5×10^{-4} emu/mol であり, 一般的な有機分子性金属での値 ($2-6 \times 10^{-4}$ emu/mol) の範囲内に入った. この結果は, この塩が室温で金属であるということの裏づけになった. しかし, 磁化率の値は温度低下に伴いだんだん減少し, 100 K 付近ではほぼゼロになった. 私たちは, 自由電子がだんだん減って行って, 100 K でほとんど無くなったためだと解釈している. そしてその後磁化は増大する. まるで絶縁化によって BEDT-TTF がスピンを持つようになったようにも見える. これについては, この論文の終わりの方でもう一度触れる. 以上の結果については[6]を参照されたい.

§3 さらに小さな PO ラジカルを含む磁性有機伝導体の開発

このように小さなアニオンを用いることで世界初の有機ラジカルを含む塩での金属を得ることができた佐藤は, この後すぐには修了し, 2008 年修士課程修了の山下が後を引き継いだ. 彼も卒研のときに図 3 の TEMPO ラジカル誘導体アニオンのいくつかを合成し, やはりことごとく BEDT-TTF 塩を得ることが出来ていなかった. 彼はさらに小さなアニオンを合成しようと思い, PROXYL ラジカルよりもさらに少しだけ小さな PO ラジカル (図 6) を用いることにした. そして **1** のラジカル部を PO ラジカルと取り替えた **2** を合成することに成功した. BEDT-TTF との電解を行ったところ, 黒色ブロックを得ることができた. X 線構造解析の結果, アニオン分子の構造は (いくら小さいものの) そっくりであるにも関わらず, 得られた塩の構造は前述の塩とはまったく異なっていて, α -(BEDT-TTF)₂·2H₂O であることが判った. 得られた塩の結晶構造を図 7b に示す. *c* 軸に沿ってアニオンシートとドナーシートが交互に並んでいることが判る. 図 7c にはドナーシートの構造を示した. たくさんの S··S 接触が縦横無尽に走っていて, この塩が 2 次元伝導体であることが判る. さて, 有機伝導体の研究者の間では, このドナー配列を α -配列と呼んでいる. そしてこの配列を持つ塩は, まれに弱い金属になることもあるが, 普通半導体である. 実際, 電気抵抗率測定を行ったところ, 室温電気伝導率 $0.038 \Omega^{-1}\text{cm}$, 活性化エネルギー 0.31 eV の半導体であった. 伝導率は前述の塩の約二百分の一であった. よって, アニオンを小さくすれば金属になるという仮説は (当たり前だが) あっけなく破綻した.

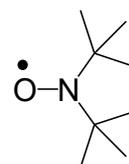


図 6. PO

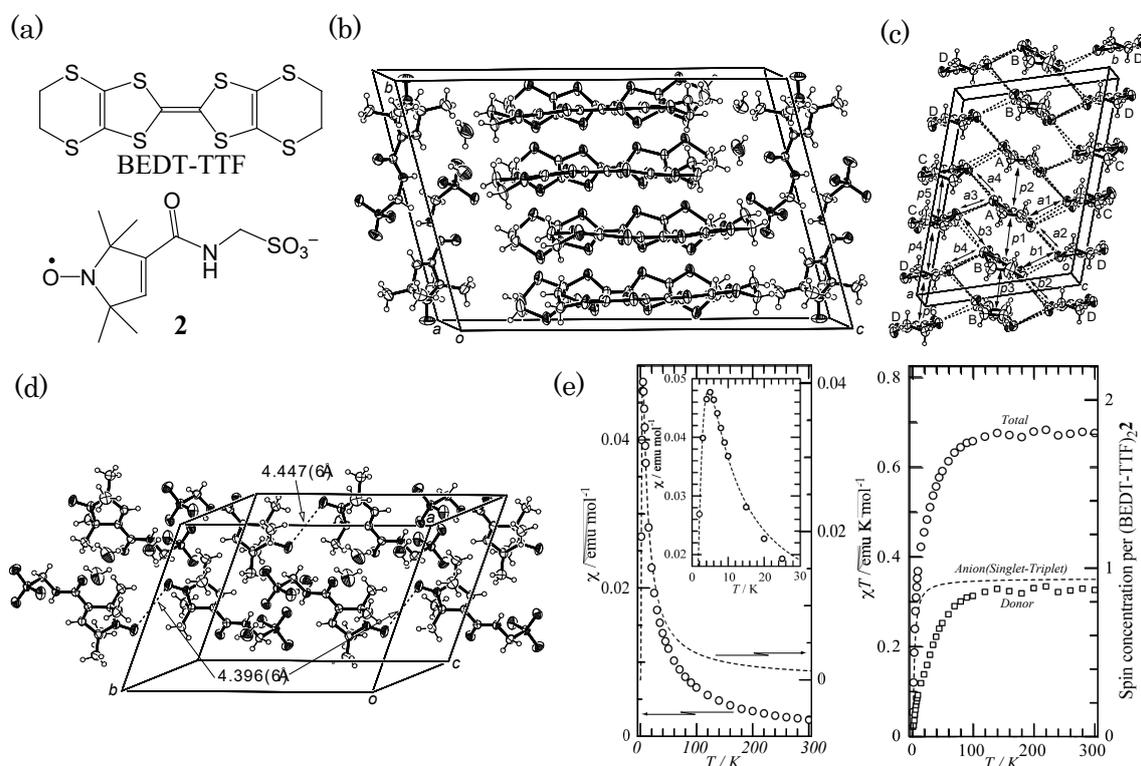


図 7. (a) α -(BEDT-TTF) $_2$ ·2H $_2$ O の分子構造式. (b) 結晶構造. (c) ドナー二次元伝導層の配列. (d) アニオンシートの構造. (e) 磁化率の温度依存, χ - T プロット(左) と χT - T プロット(右). ----は Singlet-Triplet モデルのフィッティングカーブ.

この塩でも前述の塩と同様に, 残念ながらラジカルとドナーとの間に磁氣的に有効な短距離接触は観測されなかった. よって, この塩でもドナーとラジカルとの磁氣的相互作用は期待できない. 代わりにアニオン間には図 7d に示したように短距離接触が観測された. 前述の塩と同様, ラジカル間には磁氣的相互作用が期待できる. 磁化率測定の結果を図 7e に示した. 左に χ - T プロットを示した. グラフは Curie-Weiss 則に従う反比例的なものではなく, 低温部で山を作っている. 挿入図には低温部分の拡大を示した. 5 K 付近が極大の山を作っている. 図 7d に示したように, PO ラジカルはスピンドイマーを形成していて, 直接接触のためその間には反強磁性的な相互作用が働いていると考えられる. するとスピンは, 絶対零度では $\uparrow\downarrow$ となり磁化率はゼロになり, 高温では $\uparrow\uparrow$ となる, Singlet($\uparrow\downarrow$)-Triplet($\uparrow\uparrow$)モデルに従うと考えられる. 低温部 (2-20 K) をこの ST モデルでフィットした結果を----線で示した. このように良く合っていた. Curie 定数は $0.351 \text{ emu K mol}^{-1}$, 相互作用定数 J は -3.7 K であった. $s = 1/2$ のスピンは 1 mol 当り $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ の Curie 定数を持つので, 約 0.94 個のス

ピンがあることになり、これは PO ラジカルからの寄与とみなせる。図 7e 左を見ると、低温部では実測値と-----はよく合っていたが、しかし、高温部ではまったく合っていないで、実際両者のグラフの縦軸の原点はずらしてある。このずれは、前述の塩と同様、ドナーシートも磁化率に大きく寄与しているためと考えることができる。さて、磁化率を χT - T プロットで示したのが右図である。このとき縦軸は $s = 1/2$ スピンの濃度と比例する（右軸ラベル参照）。このように、室温の値は 1.8 であり、ラジカル部のスピン濃度(0.94)を差し引くと、0.86 となり、この塩ではドナーシートにもほぼ 1 個の孤立スピンが存在していることが判る。つまり、前述の塩ではドナーシートの電子は少なくとも室温では自由電子として振舞っていたが、この塩では局在スピンとして働いていることになる。このように電子一個が隣と対を作らず、スピンを持ったままの絶縁体を Mott 絶縁体と言い、この塩は Mott 絶縁体であることになる。Mott 絶縁体では、電子は、隣の電子間反発が大きいため、隣には移れないため孤立すると説明されていて、隣にすいすいと移れた（電気の良く流れた）前述の塩とは対照的である。右図には $\chi_{\text{Donor}} = \chi_{\text{Total}} - \chi_{\text{ST}}$ も示した。 $\chi_{\text{Donor}}T$ 値は 100 K ぐらいから減少し始め、低温ではゼロに近くなった。ドナーシート状のある特定の 2 つのスピン間には強い反強磁性相互作用が働いているのだろう。以上の結果について詳しくは[7]を参照されたい。なお、前述の塩でも低温側では磁化率が增大していて、この塩と同じような電子状態を取っているものと考えている。

§4 まとめ

以上、同じドナーと、ほんの少しだけ大きさや形の異なるアニオン **1** と **2** との塩のドナー層が、前者は金属に、後者は磁性体になるという結果を紹介した。同じドナー分子からなるのに、前者は隣の電子をほとんど意識せずに動けるのに対して、後者では意識しすぎて動けないというのは、よく考えてみれば不思議なことである。この結果を生み出した後、山下は修了間際の 2 月にこの研究に更なる転機をもたらした。その実験結果とその後の実験で明らかになったことについては、近い将来「研究ノート その 2」で紹介できたらと考えている。

以上の実験を遂行する上で、低温センターの存在は欠かせない。伝導度測定には液体ヘリウムを使用している。また、SQUID 磁束計による磁化率測定では、量子物性学講座および電子物性学講座の装置を使用させていただいた。この装置の冷却にも低温センターの液体ヘリウムが使用されている。

これらの研究は、山下真司（2008 年修了）、佐藤桂子（2007 年修了）、山田佳菜（2007 年卒業）、長谷川賢志（2005 年卒業）、山下亜希子（2004 年卒業）、井出上隼人（2004 年卒業）、正木一嘉（2003 年卒業）、森健二（2003 年卒業）、松

本悠介（2002年卒業）によって行われた。

参考文献

- [1] 「金属状態は安定か」 小林浩一, 現代化学, **103**, 24 (1979).
- [2] 「有機導電体の化学」 齋藤軍司 (2003) 丸善 (特に 15 章).
- [3] 「2次元有機導体 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の磁場誘起超伝導」 宇治進也, 固体物理, **36**, 359 (2001).
- [4] 他にも, ドナー分子に直接有機ラジカルが導入された例など, 多数の試みがあるが, 金属伝導を示す例は無い. また, アニオン側への導入は我々しか行っていない([6]も参照).
- [5] 「有機剛性金属の構造と物性 BEDT-TTF 塩を中心として」 森健彦, 固体物理, **26**, 149 (1991). (なお, 「剛性」は「合成」の間違い)
- [6] 「The first organic paramagnetic metal containing the aminoxyl radical」 H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3313 (2008).
- [7] 「Novel Purely Organic Conductor with an Aminoxyl Radical, α -(BEDT-TTF) $_2$ (PO-CO-NHCH $_2$ SO $_3$) \cdot 2H $_2$ O (PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical)」 H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, *Chem. Lett.*, **37**(8), 882-883 (2008).

研究ノート 3

3年物質科学実験 I, II (輸送)

小林本忠

理学部では物質科学科 3 年生に必修科目として物質科学実験 I, II を課しており, 全員が週 1 回 4 時間 45 分, 1 年間 24 週かけて受講することになっている。実験内容は, 固体における輸送現象 I, 固体における輸送現象 II, 固体分光実験, 分子分光実験, 単結晶の X 線回折, ガンマ線の計測, パソコンによる計測制御入門, 工作実習の 8 テーマに分かれる。受講者は例年 90-100 人程度であり, これを 8 班に分けて上記テーマを実施する為 1 班あたり 10-12 名の人員になる。固体における輸送現象はそのうち 2 班分 20-24 名を受け持ち, 教官 2 人乃至 3 人と Teaching assistant(TA) 1 人が対応し, 6 週間かけて実験を行う。以下が標準的な日程とその内容である。

- 第 1 週 : 半導体試料の電気伝導度を直流四端子法で 77K から室温まで測定し, エネルギーギャップの値を求め, ギャップが定義できる温度領域について調べる。
- 第 2 週 : 金属試料 (アルミ箔, 10 μ 厚) の電気伝導度を van der Pauw 法で 77K から室温まで測定し, 温度依存性を調べ, 絶対値を文献値と比較。
- 第 3 週 : YBa₂Cu₃O_{7-x} 超伝導体原料をモル比で秤量, 粉碎・混合後電気炉で仮焼きし, 測定の準備。
- 第 4 週 : YBa₂Cu₃O_{7-x} 仮焼き試料を再粉碎し混合後本焼き仕込み。van der Pauw 法を用いて YBa₂Cu₃O_{7-x} 超伝導体標準試料の電気伝導度を 77K から室温まで測定。転移温度 (T_c^{on}, T_c^{zero}) を求める他, 常伝導領域についても温度依存性や絶対値等の特性を調べる。
- 第 5 週 : 前 2 週かけて作製した自作 YBa₂Cu₃O_{7-x} 試料の電気伝導度を van der Pauw 法を用いて 77K から室温まで測定。転移温度 (T_c^{on}, T_c^{zero}) を求める他, 常伝導領域についても温度依存性や絶対値等の特性を調べて標準試料と比較。
- 第 6 週 : 半導体, 金属, 超伝導体のうちから指定された試料について得た結果を 4 分間で発表。さらに 2 分間で教官・TA 及び学生からの質疑応答に耐える

このテーマは、当初より3K（きつい、汚い、帰れない？）実験とよばれてきた。そのうち、汚いは実際手を下して試料作りを行うので手や机が汚れるところから来ており、実験に対する見解の問題にすぎない。また、帰れないは実験時間が時として人により正規の時間を大幅に超えるところから来ているが、運や要領・手際等の個人の資質に多くを負うと思われる。きついがこの実験の真骨頂であり、定電流を流して眼と手で読み取った大量の電圧値データを処理して電気伝導度を求め、グラフを描くことが最初のヤマになる。さらに温度領域を様々に設定して関数フィッティングにより温度依存性を調べる、偏差による確からしさの判定、また転移温度の定義とそれに基づいた決定等、やることはたくさんある。発表が第二のヤマ。手書き OHP2-3 枚を使うことになっているが、グラフの書き方の作法外れも多く、まとめ方の上手下手がもろに出る。質疑応答で悪戦苦闘する人が時として現れるが、質問の意味を正確につかみ必要十分に答える訓練も発表を取り入れた目的の一つ。第三のヤマはレポートで、発表時の質疑応答内容も取り入れ、発表後1週間で提出することになっている。考察が肝心であることを教官が口を酸っぱくして云うので、学生にとってはまとめる手間が大変と思われるが、教官にとっても読んでコメントなどを付けて返すので非常に手間がかかる。年々、読んでも意味が通じない文章が書かれたレポートが多くなっているのが頭の痛いところではある。



試料プローブを液体窒素に浸けて実験開始。はじめはおっかなびっくり、だんだん大胆になる。



実験は二人一組。
飲食物、危険物以外は持ち込み可。
コンピューターを持ち込む人もちらほら。

寒剤に関しては、各種試料の電気抵抗の 77K から室温までの温度依存性を調べるのに各班 6 週の内 4 週で液体窒素を用い、この際低温センターに御世話になる。年間使用量はほぼ 5000 である。大半の学生にとっては液体窒素を扱うのは初めての経験なので当初は感動するようである。布ではなく皮手袋着用など標準的な注意事項の他、この機会に、液体窒素に瞬間直接接触するのは膜沸騰になるのでそれほど危険では無いが、服や髪の毛を通して触れる（ある時間浸す）のは大変危険であることを実感させることもある。

液体窒素が必要な週は、教官と共に学生が 2 人ずつ順番に低温センターに向き、100 容器 2 個に汲み出す。この機会に寒剤の汲み出しや運搬に伴う取り扱い方を学ぶ他、貯蔵用 100000 窒素タンクを眺め、時と場合あるいは人にも依るが、低温センター内に立ち入ってヘリウム液化関連装置を見学していろいろな知識を得る。例えば、エレベーター等小さな密室では閉じ込められた場合を想定すれば窒息の危険性があり人との同乗は極力避ける、供給した液体ヘリウムは研究棟とを結ぶ配管によって回収され低温センターには回収用のガスバッグがある、等々。

以下は時々発する学生への標準的な質問。

「液体窒素容器には蓋があり、蓋には小さな穴が開いている。この穴は何のためにあり、どんな働きをしているのか。」

毎年、当たらずとも遠からずの答えに辿り着く学生は 2 人程度。さて正解は??



実験の最後を締めくくる発表風景。

3. 寒剤を用いた研究実績

Electrophysics

電磁物性学

2008年度

国内外学会等

1. 中村裕之 (京大工), 小山岳秀: 遍歴電子磁性体 Mo_3Sb_7 の対称性の低下, 粉体粉末冶金協会平成 20 年度春季大会 (早稲田大学, 2008).
2. 小山岳秀, 山下裕貴, 高橋慶紀, 小原孝夫, 田端吉計 (京大院工), 中村裕之 (京大院工): 超伝導体 Mo_3Sb_7 の常伝導状態における構造相転移, 6 特定領域の合同研究会スピンの拓く物性科学の最前線 (東京大学, 2008).
3. 小山岳秀, 山下裕貴, 上田光一, 水戸毅, 小原孝夫, 田畑吉計 (京大院工), 中村裕之 (京大院工), 田中良和 (理研): 超伝導体 Mo_3Sb_7 の構造相転移と物性, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学, 2008).
4. 田畑吉計 (京大院工), 中村裕之 (京大院工), 小山岳秀, 小原孝夫, 渡邊功雄 (理研 仁科): μSR による Mo_3Sb_7 の基底状態の研究, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学, 2008)
5. 水戸毅, 中川原圭太郎, 小山岳秀, 上田光一, 小原孝夫, 松林和幸 (東大物性研), 才賀裕太 (広大先進セ), 上床美也 (東大物性研), 重い電子系 $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ の NMR/NQR, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009).
6. 上田光一, 小原孝夫: CeCoSi_3 の超伝導, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学, 2008)
7. 上田光一, 本山岳, 小原孝夫: CePt_3Si の NMR スペクトル, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学, 2008).
8. 上田光一, 本山岳, 小原孝夫, CePt_3Si の NMR スペクトルから見た相と磁気構造, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009).
9. 小山岳秀, 神田啓司, 上田光一, 水戸毅, 小原孝夫, 中村裕之 (京大院工), 超伝導体 $\text{Rh}_{17}\text{Si}_{15}$ の ^{103}Rh -NMR による研究, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009).
10. 正木了 (神戸大自然), 小手川恒 (神戸大院理), 藤秀樹 (神戸大院理), 和田信二 (神戸大院理), 水戸毅, 菅原仁 (徳島大総合科), 菊地大輔 (首都大理工), 佐藤英行 (首

都大理工):P-NMR による単結晶 $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の多極子秩序の研究, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学, 2008).

11. 小原孝夫, 水戸毅, A. Kornilov (P. N. Lebedev Phys. Inst.), 西山功兵, 小山岳秀, 上田光一, 山田順一, V.M. Pudalov (P. N. Lebedev Phys. Inst.), J.S. Qualls (Sonoma State Univ.), 压力下 Se-NMR による $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ の磁性-非磁性転移, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009).
12. T. Koyama, H. Yamashita, Y. Takahashi, T. Kohara, Y. Tabata (京大院工), H. Nakamura (京大院工), Symmetry lowering in Mo_3Sb_7 with spin fluctuations and superconductivity, Moscow International Symposium on Magnetism MISM 2008, (June 20-25, 2008, Moscow, Russia)2008.
13. T. Mito, High Pressure Studies On Yb Based Strongly Correlated Electron Systems (招待講演), The European Conference "Physics of Magnetism 2008 (PM08)", June 24-27, 2008, Poznan, Poland.

発表論文

1. T. Koyama, H. Yamashita, Y. Takahashi, T. Kohara, I. Watanabe (理研仁科), Y. Tabata (京大院工), H. Nakamura (京大院工), Frustration-Induced Valence Bond Crystal and Its Melting in Mo_3Sb_7 , Physical Review Letters, **101**, 126404 1-4(2008).
2. T. Koyama, H. Yamashita, T. Kohara, Y. Tabata (京大院工), H. Nakamura (京大院工), Structural transition in the normal state of the superconductor Mo_3Sb_7 , Material Research Bulletin, **44**, 1132-1135(2009).
3. Y. Tabata (京大院工), T. Koyama, T. Kohara, I. Watanabe (理研仁科), H. Nakamura (京大院工), Structural transition in Mo_3Sb_7 probed by muon spin relaxation, Physica B, **404**, 746-768(2009)
4. T. Mito, M. Otani (神大理), M. Nakamura (神大理), T. Koyama, S. Wada (神戸大院理), H. Kotegawa (神戸大院理), T. C. Kobayashi (岡山大理), B. Idzikowski (Polish Academy of Sciences), M. Reiffers (Polish Academy of Sciences), J. L. Sarrao (LANL), Pressure effect on Yb-based strongly correlated electron systems, Acta Physica Polonica A **115**, 47-52 (2009).
5. K. Ueda, G. Motoyama, T. Kohara, Microscopic Properties in Non-centrosymmetric Superconductors, Magnetic Materials [AIP], (Proc. of ICMM-2007), 187-191(2008).

6. S. Masaki (神戸大院理), T. Mito, S. Wada (神戸大院理), H. Sugawara (徳島大総合科), D. Kikuchi (首都大理工), H. Sato (首都大理工), M. Takigawa (物性研), N. Takeda (新潟大工), G.-q. Zheng (岡山大理), ^{31}P -NMR study in single crystal $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** Suppl.A, 206-208 (2008).
7. S. Tomisawa (神戸大院理), T. Mito, S. Wada (神戸大院理), K. Hashi (物材機構), T. Shimizu (物材機構), A. Goto (物材機構), S. Ohki (物材機構), Y. Kato (埼玉大理), M. Kosaka (埼玉大理), NMR study of YbAl_3C_3 in high magnetic field, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** Suppl.A, 291-293 (2008).
8. S. Masaki (神戸大自然), T. Mito, S. Wada (神戸大院理), H. Sugawara (徳島大総合科), D. Kikuchi (首都大理工), H. Sato (首都大理工), Dual magnetic correlations in filled skutterudite compound $\text{NdRu}_4\text{P}_{12}$, *Phys. Rev. B* **78**, 094414-1-5 (2008).
9. T. Mito, S. Tomisawa (神戸大院理), S. Wada (神戸大院理), H. Harima (神戸大院理), K. Hashi (物材機構), T. Shimizu (物材機構), A. Goto (物材機構), S. Ohki (物材機構), Y. Kato (埼玉大理), M. Kosaka (埼玉大理), ^{27}Al NMR/NQR studies on YbAl_3C_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 014709 (2009).

2008年度

国内外学会等

1. 青木義弘, 住山昭彦, 小田祺景, 安田敬 (阪大), 摂待力生 (阪大), 大貫惇睦 (阪大) : 空間反転対称性のない超伝導体 CePt_3Si , LaPt_3Si のジョセフソン効果, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第1回研究会 (柏, 2009).
2. 青木義弘, 住山昭彦, 本山岳, 小田祺景, 安田敬 (阪大), 摂待力生 (阪大), 大貫惇睦 (阪大) : 空間反転対称性のない CePt_3Si , LaPt_3Si の超伝導性の比較, 日本物理学会秋季大会 (盛岡, 2008).
3. 青木義弘, 住山昭彦, 本山岳, 小田祺景, 安田敬 (阪大), 摂待力生 (阪大), 大貫惇睦 (阪大) : 重い電子系超伝導体 CePt_3Si の圧力下におけるマイスナー効果, 日本物理学会第64回年次大会 (東京, 2009).
4. 村川智 (東工大), 山口明, 荒井美穂 (東工大), 田村雄太 (東工大), 和才将大 (東工大), 青木悠樹 (東大), 石本英彦 (東大), 野村竜司 (東工大), 奥田雄一 (東工大) : 強磁場中における超流動 ^3He の横波音響応答 II, 日本物理学会第64回年次大会 (東京, 2009).
5. 山口明, 荒井美穂 (東工大), 村川智 (東工大), 青木悠樹 (東大), 鈴木邦彦 (東大), 石本英彦 (東大), 小島東生 (Rutgers 大) : 超流動ヘリウム ^3He - A_1 相におけるスピンポンプ実験(II), 日本物理学会第64回年次大会 (東京, 2009).
6. 武田啓司 (東大), 所裕子 (東大), 箱江史吉 (東大), 山口明, 栗城眞也 (北大), 大越慎一 (東大) : 高温超伝導体マイクロ SQUID 磁束計による $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の磁気ヒステリシス測定, 日本化学会大89回春季年会 (東京, 2009).
7. 横山暢之, 本山岳, 住山昭彦 : URu_2Si_2 における圧力下電気抵抗及び熱膨張率測定, 日本物理学会秋季大会 (盛岡, 2008).
8. 上田光一, 本山岳, 小原孝夫 : CePt_3Si の NMR スペクトル, 日本物理学会秋季大会 (盛岡, 2008).
9. 本山岳, 横山暢之, 住山昭彦, 小田祺景 : URu_2Si_2 における多重臨界点の存在と電気抵抗率からみた HO 相と AF 相の違い, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第1回研究会 (柏, 2009).
10. 横山暢之, 本山岳, 住山昭彦 : URu_2Si_2 における圧力下電気抵抗及び熱膨張率測定II, 日本物理学会第64回年次大会 (東京, 2009).

11. 小泉昭久, 本山岳, 横山暢之, 境秀樹, 塩月聖博, 久保康則 (日大), 櫻井吉晴 (JASRI) : CeRu_2Si_2 と LaRu_2Si_2 における運動量密度分布の比較による電子状態の研究, 日本物理学会第 64 回年次大会 (東京, 2009).
12. 上田光一, 本山岳, 小原孝夫: CePt_3Si の NMR スペクトルから見た相と磁気構造, 日本物理学会第 64 回年次大会 (東京, 2009).
13. 本山岳, 小泉昭久, 横山暢之, 境秀樹, 塩月聖博, 久保康則 (日大), 櫻井吉晴 (JASRI) : 高分解能コンプトンプロファイルの 2 次元再構成法による LaRu_2Si_2 の電子状態の研究, 日本物理学会第 64 回年次大会 (東京, 2009).

論文等

1. A. Sumiyama, R. Onuki, Y. Oda, H. Shishido (京大), R. Settai (阪大) and Y. Ōnuki (阪大): Point-Contact Study of the Heavy-Fermion Superconductor CeCoIn_5 , *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (2008) 3018.
2. Point-Contact Spectroscopy of the Heavy-Fermion Superconductor CePt_3Si : R. Onuki, A. Sumiyama, Y. Oda, T. Yasuda, R. Settai and Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **21** (2009) 075703.
3. A. Yamaguchi, Y. Aoki, K. Suzuki, H. Ishimoto and H. Kojima : Magnetically induced spin flow and relaxation in superfluid $^3\text{He A}_1$, *J. Phys.: Conference Series* **150**(2009) 032122.
4. A. Yamaguchi, H. Ishimoto (Univ. of Tokyo), H. Kojima (Rutgers Univ.) : ^3He Spin Pump, APS March Meeting (Pittsburgh, 2009).
5. Gaku Motoyama, Nobuyuki Yokoyama, Akihiko Sumiyama, Yasukage Oda: Electrical Resistivity and Thermal Expansion Measurements of URu_2Si_2 under Pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 123710.
6. G. Motoyama, M. Watanabe, A. Sumiyama, Y. Oda: Crystal field effect on specific heat and magnetic susceptibility of single crystals of $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Pt}_3\text{Si}$, *Journal of Physics: Conference Series* **150** (2009) 052173.
7. Y. Oda A. Tamura G. Motoyama A. Sumiyama: Superconductivity and magnetism in exchange-enhanced paramagnetic compound TiCo , *Journal of Physics: Conference Series* **150** (2009) 052192.
8. Koh-ichi Ueda, Gaku Motoyama, Takao Kohara: Two superconducting phases in CePt_3Si confirmed by NMR, *Journal of Physics: Conference Series* **150** (2009) 052276.

2008年度

国内外学会等

1. 池田修悟, 達本泰弘, 森本絵美, 小林寿夫, 「単結晶試料による Fe 系層状物質 EuFe_2As_2 のメスバウアー効果測定」, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大 2009 年 3 月)
2. 山岡慎吾, 鈴木亮太, 小林寿夫, 加藤宏朗 (山形大), 「イルメナイトの高圧力下 ^{57}Fe メスバウアー分光」, 第 49 回高圧討論会 (姫路, 2008 年 11 月)
3. 池田修悟, 依田芳卓 (JASRI), 山岡慎吾, 高原忠司, 小林寿夫, 「複合極限環境下 ^{151}Eu 核共鳴前方散乱による EuNiO_3 の電子状態研究」, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大 2008 年 9 月)
4. H. Kobayashi: Magnetic Compton scattering under high pressure: IUCr (Osaka Japan, August, 2008)
5. 小泉昭久, 本山岳, 横山暢之, 境秀樹, 塩月聖博, 久保康則 (日大), 伊藤真義 (JASRI), 櫻井吉晴 (JASRI), 「 CeRu_2Si_2 と LaRu_2Si_2 における運動量密度分布の比較による電子状態の研究」, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月)
6. 本山岳, 小泉昭久, 横山暢之, 境秀樹, 塩月聖博, 久保康則 (日大), 伊藤真義 (JASRI), 櫻井吉晴 (JASRI), 「高分解能コンプトンプロファイルの二次元再構成法による LaRu_2Si_2 の電子状態の研究」, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月)
7. 伊藤真義 (JASRI), 小泉昭久, 櫻井吉晴 (JASRI), 「X 線磁気コンプトン散乱によるスピン磁気モーメントのみの磁化曲線測定手法」, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月)
8. 辻成希 (群馬大), 伊藤正久 (群馬大), 桜井浩 (群馬大), 鈴木宏輔 (群馬大), 西野啓之 (群馬大), 安達弘通 (KEK), 河田洋 (KEK), 伊藤真義 (JASRI), 櫻井吉晴 (JASRI), 小泉昭久, 中尾裕則 (東北大), 村上洋一 (東北大), 田口康二郎 (東北大), 十倉好紀 (東大), 「磁気コンプトン散乱による YTiO_3 の電子状態観測」, 日本物理学会 第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月)
9. B. Barbielline (Northeastern Univ.), H. Kobayashi, M. Itou (JASRI), S. Todo (東大), P.E. Mijnarends (Delft Univ. of Tech.), A. Bansil (Northeastern Univ.): Charge-ordering in Magnetite studied by Magnetic Compton scattering: Meeting of The American Physical Society (Pennsylvania USA, March, 2009)

10. 小林 寿夫, 山岡 慎吾, 高原 忠司, 依田 芳卓 (JASRI), 落合 明 (東北大), 「 ^{149}Sm 核共鳴前方散乱を用いた高圧力下 Sm_4Bi_3 の磁性」, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大 2008 年 9 月)
11. 堀川賢 (高度研), 天野壮 (高度研), 宮本修治 (高度研), 望月孝晏 (高度研), 坂井信彦, 小泉 昭久, 早川岳人 (JAEA), 李大治 (レーザー総研), 今崎一夫 (レーザー総研), 「レーザーコンプトン散乱による MeV ガンマ線源の研究」, レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会 (徳島大学, 2009 年 1 月)

論文等

1. H. Kobayashi, J. Umemura, X.-W. Zhang (KEK) and Y. Uwatoko (東大): Magnetic properties of Fe_2P single-crystal under multi-extreme conditions. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**(2008) 295228-1-7.
2. N. Tsuji (群馬大), M. Ito (群馬大), H. Sakurai (群馬大), K. Suzuki (群馬大), K. Tanaka (群馬大), K. Kitani (群馬大), H. Adachi (KEK), H. Kawata (KEK), A. Koizumi, H. Nakao (東北大), Y. Murakami (東北大), Y. Taguchi (東北大), and Y. Tokura (東大): Magnetic Compton Profile Study of Orbital Ordering State of $3d$ Electrons in YTiO_3 : *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008)023705.
3. H. Kobayashi, Y. Kazekami, N. Sakai, Y. Ohishi (JASRI), M. Shirakawa (東北大), and A. Ochiai (東北大): Pressure-induced melting of charge-order in Eu_4As_3 without structural change.: *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 415217-1-4.
4. S. Ikeda, H. Sakai (JAEA), T.D. Matsuda (JAEA), N. Tateiwa (JAEA), A. Nakamura (JAEA), E. Yamamoto (JAEA), D. Aoki (東北大), Y. Homma (東北大), Y. Shiokawa (東北大), M. Hedo (東大), Y. Uwatoko (東大), Y. Haga (JAEA) and Y. Onuki (阪大): Pressure Effect on Paramagnet $\beta\text{-US}_2$: *Physica B* **403**(2008) 893.
5. S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi, J.P. Sutter (JASRI), H. Uchiyama (JASRI), A.Q.R. Baron (JASRI), Y. Yoda (JASRI) , D. Kikuchi (首都大), H. Sugawara (首都大), C. Sekine (室蘭工大), I. Shirotni (室蘭工大), A. Ochiai (東北大), and H. Sato (首都大): Investigation of the anharmonic guest modes in filled skutterudites using inelastic X-ray scattering techniques: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. A 257-259.
6. S. Ikeda, H. Sakai (JAEA), T.D. Matsuda (JAEA), N. Tateiwa (JAEA), D. Aoki (東北大), Y. Homma (東北大), A. Nakamura (JAEA), E. Yamamoto (JAEA), Y. Shiokawa (東北大), M. Hedo (東大), Y. Uwatoko (東大), Y. Haga (JAEA) and Y. Onuki (阪大), : Pressure Effect on Ferromagnet UTeS .: *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) Suppl. A 359.
7. T. D. Matsuda (JAEA), Y. Haga (JAEA), H. Sakai (JAEA), D. Aoki (東北大), S. Ikeda, E.

- Yamamoto (JAEA), H. Shishido (阪大), R. Settai (阪大), H. Harima (神戸大), and Y Onuki (阪大): Single Crystal Growth and the Fermi Surface Property in LuCoGa₅.: J. Phys. Soc. Jpn. **77**(2008) 024704.
8. N. D. Dung (阪大), T. D. Matsuda (JAEA), Y. Haga (JAEA), S. Ikeda, E. Yamamoto (JAEA), T. Endo (阪大), R. Settai (阪大), H. Harima (神戸大) and Y. Onuki (阪大) : Single Crystal Growth and de Haas van Alphen Effect in Lu₂Rh₃Ga₉ with Quasi-Two-Dimensional Electronic State.: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064708.
 9. T. Kawai (阪大), H. Muranaka (阪大), T. Endo (阪大), N. D. Dung (阪大), Y. Doi (阪大), S. Ikeda, T. D. Matsuda (JAEA), Y. Haga (JAEA), H. Harima (神戸大), R. Settai (阪大) and Y. Onuki (阪大): Split Fermi Surface Properties of LaTGe₃ (T: Transition Metal) and PrCoGe₃ with the Non-centrosymmetric Crystal Structure.: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 064717.
 10. N. D. Dung (阪大), T. D. Matsuda (JAEA), S. Ikeda, E. Yamamoto (JAEA), Y. Haga (JAEA), Y Takeda (阪大), T. Endo (阪大), Y. Doi (阪大), R. Settai (阪大), H. Harima (神戸大), and Y. Onuki (阪大): The de Haas-van Alphen Oscillation and Fermi Surface Properties of YCu₂Si₂.: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 094702.
 11. Y. Takeda (阪大), N. D. Dung (阪大), Y. Nakano (阪大), T. Ishikura (阪大), S. Ikeda, T. D. Matsuda (JAEA), E. Yamamoto (JAEA), Y. Haga (JAEA), T. Takeuchi (阪大), R. Settai (阪大), and Y. Onuki (阪大) : Calorimetric Study in Single Crystalline RCu₂Si₂ (R: Rare Earth).: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 104710.
 12. N. D. Dung (阪大), T. D. Matsuda (JAEA), Y. Haga (JAEA), S. Ikeda, E. Yamamoto (JAEA), T. Ishikura (阪大), T. Endo (阪大), S. Tatsuoka (首都大), Y. Aoki (首都大), H. Sato (首都大), T. Takeuchi (阪大), R. Settai (阪大), H. Harima (神戸大) and Y. Onuki (阪大) : de Haas-van Alphen Effect and Fermi Surface Properties in High-Quality Single Crystals YbCu₂Si₂ and YbCu₂Ge₂. : J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 084711.
 13. S. Tsutsui (JASRI), H. Kobayashi, and A.Q.R. Baron (JASRI): Direct observation of motion in an atom cage: SPring-8 Research Frontiers (2008).

2008 年度

国内学会等

1. 長谷川 尊之, 溝口 幸司 (大阪府大), 中山 正昭 (大阪市大): GaAs/AlAs 超格子におけるシュタルク階段状態特有の重い正孔 - 軽い正孔励起子量子ビート, 日本物理学会第 63 回秋季大会 (岩手大学, 2008 年 9 月).
2. 牧野哲征 (東北大 WPI 材料機構), 古田洋平, 瀬川勇三郎 (理研 CMRG), 塚崎敦 (東北大金研), 大友明 (東北大金研), 平山康博 (東大物性研), 嶽山正二郎 (東大物性研), 高木芳弘, 川崎雅司 (東北大金研): MgZnO/ZnO 量子井戸の光学特性と障壁層への Ga ドーピングへの影響, 第 69 回応用物理学会学術講演会 (中部大学, 2008 年 9 月).
3. 高木芳弘: 放射光とレーザーの高繰返し短パルス特性を利用した超高速発光相関分光法の開発, 平成 20 年度兵庫県立大学研究発表会 (兵庫県立大学明石キャンパス, 2008 年 11 月).
4. 竹内 日出雄 (滋賀県立大), 柳沢 淳一 (滋賀県立大), 長谷川 尊之, 中山 正昭 (大阪市大): アンダープレ GaAs/n 型 GaAs エピタキシャル層構造におけるテラヘルツ電磁波増強機構, 第 19 回光物性研究会 (大阪市立大学, 2008 年 12 月).
5. 増元真史, 岡崎勇樹, 原田知典, 牧野哲征 (東北大 WPI 材料機構), 高木芳弘: フェムト秒発光分光における多重励起相関法の開発, 第 19 回光物性研究会 (大阪市立大学, 2008 年 12 月).
6. 山口潤, 北川雄司, 高木芳弘: スピン混合状態を用いた励起三重項光誘起スピン偏極, 第 19 回光物性研究会 (大阪市立大学, 2008 年 12 月).
7. 山口潤, 北川雄司, 長谷川尊之, 高木芳弘: 有機分子の励起三重項状態における光誘起スピン偏極の異方性, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月).
8. 増元真史, 長谷川尊之, 牧野哲征 (東北大 WPI 材料機構), 高木芳弘: 非縮退励起相関分光におけるポンプ・プローブ測定と発光測定の比較解析, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月).
9. 古田洋平, 牧野哲征 (東北大 WPI 材料機構), 塚崎敦 (東北大金研), 大友明 (東北大金研), 瀬川勇三郎 (理研 CMRG), 平山康博 (東大物性研), 嶽山正二郎 (東大物性研), 高木芳弘, 川崎雅司 (東北大 WPI 材料機構): ZnO 変調ドーピング量子井戸における励起子発光・反射の偏光特性, 日本物理学会第 64 回年次大会 (立教大学, 2009 年 3 月).

10. 石川 潔: ガラス容器内の原子のスピンダイナミクス, 日本物理学会 2009年第64回
年次大会 (立教大学, 2009年3月).

論文等

1. H. Takeuchi (滋賀県立大), J. Yanagisawa (滋賀県立大), T. Hasegawa, and M. Nakayama (大阪市大): Enhancement of terahertz electromagnetic wave emission from an undoped GaAs/n-type GaAs epitaxial layer structure, Applied Physics Letter: **93**(2008) 081916-1--081916-3.
2. T. Hasegawa, K. Mizoguchi (大阪府大), and M. Nakayama (大阪市大): Pump-energy dependence of usual and unusual Bloch oscillations in a GaAs/AlAs superlattice, Physica Status Solidi (c): **6** (2009) 264-267.
3. T. Makino (東北大 WPI 材料機構), Y. Furuta, A. Tsukazaki (東北大金研), A. Ohtomo (東北大金研), Y. Segawa (理研 CMRG), Y. Takagi, and M. Kawasaki (東北大 WPI 材料機構) : Quantum-Confined Stark and Franz-Keldysh Effects in ZnO/MgxZn1-xO Quantum Well Structures, 2009 WPI-AIMR Annual Workshop.

2008 年度

国内外学会等

1. 山崎翔太, 満身稔, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎: キラルロジウム(I)-セミキノナト錯体の合成と構造, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009) 2PA-014.
2. 石田通, 木村公洋, 小澤芳樹, 満身稔, 鳥海幸四郎: 6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)及び銀(I)六核錯体の合成, 構造と単結晶光励起構造解析, 第 58 回錯体化学討論会 (金沢, 2008)3Bb-10.
3. 石田通, 小澤芳樹, 満身稔, 鳥海幸四郎, 馬越啓介 ^a(^a長崎大工): 3,5-ジメチルピラゾレートで架橋された白金-銀多核錯体[Pt₂Ag₄(μ-dmpz)₈]の単結晶光励起構造解析, 第 58 回錯体化学討論会 (金沢, 2008)2PB-019.
4. 北川白馬, 小澤芳樹, 満身稔, 鳥海幸四郎: キュバン構造を持つハロゲン化銀(I)四核錯体の合成, 構造と単結晶光励起構造解析, 第 58 回錯体化学討論会 (金沢, 2008)2PB-017.
5. 石田通, 小澤芳樹, 満身稔, 鳥海幸四郎: 6-エチルピリジン-2-チオラト銅(I)および銀(I)六核錯体の単結晶光励起構造解析, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009) 2PA-015.
6. 北川白馬, 小澤芳樹, 満身稔, 鳥海幸四郎: キュバン型構造を持ちトリフェニルホスフィンを配位子とするヨウ化銅(I)四核錯体の新奇多形結晶の結晶構造と発光特性, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009) 3PB-190.
7. M. Mitsumi, T. Nishitani, N. Shimada, Y. Ozawa, K. Toriumi: Crystal Structure, Magnetic and Dielectric Property of Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P07.10.54, Osaka, Aug. 24, 2008.
8. M. Mitsumi, S. Itoda, Y. Ozawa, and K. Toriumi: Magnetic and Dielectric Properties of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, The 11th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2008), P1.68, Florence, Italy, Sept. 21-24, 2008.
9. Y. Ozawa, S. Yoshida, N. Kitayama, M. Mitsumi, K. Toriumi, K. Tsuge, ^aH. Araki, ^aY. Sasaki ^a(^a北大院理): Single Crystal Structure Analysis of Photo-Excited State of Halogen-Bridged Dicopper(I) Complexes, 21th Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr 2008), P20.12.33, Osaka, Aug. 26, 2008.

論文等

- 1 M.Mitsumi, H. Ueda, K. Furukawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, and M. Kurmoo^a (Université Louis Pasteur): Constructing Highly Conducting Metal–Metal Bonded Solids by Electrocrystallization of $[\text{Pt}^{\text{II}}_2(\text{RCS}_2)_4]$ (RCS_2^- =Dithiocarboxylato, R=Methyl or Ethyl), *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14102-14104 (2008).
- 2 M. Mitsumi, et al.: Odd Electron Chains (*J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14102-14104 (2008)), Editor's Choice, *Science* **322**(17), 348, 2008.
- 3 H.Tanaka,^a H. Nishiyama,^a S. Kuroda,^a T. Yamashita, M. Mitsumi, and K. Toriumi(^a名大院工): ESR Observation of Optically Generated Solitons in the Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Diplatinum Complex $\text{Pt}_2(n\text{-pentylCS}_2)_4\text{I}$, *Phys. Rev.* **B78**, 033104 (2008).

Chemical Physics under Extreme Conditions

極限状態物性学

2008年度

国内外学会等

1. 赤浜裕一, 川村春樹, 平尾直久 (JASRI), 大石泰生 (JASRI): DACによる超高压 X 線回折実験, 第 49 回高压討論会 (姫路, 2008).
2. 赤浜裕一, 川村春樹, 平尾直久 (JASRI), 大石泰生 (JASRI): 固体酸素高压相のレーザーアニールと粉末構造解析, 第 49 回高压討論会 (姫路, 2008).
3. 赤浜裕一, 川村春樹, 平尾直久 (JASRI), 大石泰生 (JASRI): 固体水素の低温超高压ラマン散乱, 第 49 回高压討論会 (姫路, 2008).
4. 赤浜裕一, 川村春樹, 平尾直久 (JASRI), 大石泰生 (JASRI), 竹村謙一 (NIMS): 固体水素の X 線回折, 第 49 回高压討論会 (姫路, 2008).
5. 赤浜裕一, 川村春樹: ダイヤモンドアンビルセルの超高压発生技術: 静的圧力発生限界への挑戦, 日本高圧力学会高圧力科学技術セミナー「高压装置技術の最新動向ー実験室から生産現場までー」(神戸, 2009).
6. 平郡諭, 木全希, 小林本忠: ストロンチウムナノカーボン化合物の作製と磁化率, 第 35 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京, 2008).
7. 木全希, 平郡諭, 小林本忠: 超伝導相ナトリウム添加フラーレン化合物 $\text{Na}_{8.2}\text{C}_{60}$ の ESR 測定, 第 35 回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (東京, 2008).
8. 平郡諭, 木全希, 小林本忠: アルカリ土類金属—黒鉛層間化合物の作製と超伝導探索, 第 36 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名古屋, 2009).
9. 小林本忠, 平郡諭, 木全希: 各種グラファイトの磁化率, 日本物理学会第 62 回年次大会 (岩手, 2008).
10. 木全希, 平郡諭, 小林本忠: Na_xC_{60} の超伝導, 日本物理学会 2008 年秋季年大会 (岩手, 2008).
11. 平郡諭, 木全希, 小林本忠: ストロンチウムナノカーボン化合物の作製と磁化率, 日本物理学会 2008 年秋季年大会 (岩手, 2008).
12. 木全希, 金澤陽介, 平郡諭, 木全希, 小林本忠: Na 添加フラーレン化合物 Na_xC_{60} ($2 < x < 11$) の磁化率, 日本物理学会第 64 回年次大会 (東京, 2009).
13. 平郡諭, 木全希, 小林本忠: ストロンチウムカーボン化合物の磁気特性, 日本物理学会第 64 回年次大会 (東京, 2009).

論文等

1. A. K. Singh (NAL, India), A.P. Liermann (CIW, US), Y. Akahama, S. K. Saxena (Florida Int. Univ., US), E. Menendez-Proupin (Univ. Chile): Strength of Polycrystalline Coarse-Grained Platinum to 330 GPa and of Nanocrystalline Platinum to 70 GPa from High-Pressure X-Ray Diffraction Data, *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 63524/1-8.
2. L. Temleitner (RISSP, Hungary), L. Pusztai (RISSP, Hungary), Y. Akahama and H. Kawamura, S. Kohara (JASRI), Y. Ohishi (JASRI) and H. Takata (JASRI): Orientational Correlations in High-Pressure Fluid Oxygen and Nitrogen, *Phys. Rev.* **B78** (2008) 014205/1-6.
3. 川村春樹, 赤浜裕一: 超高压, 低温下の固体水素, 高圧力の科学と技術, Vol.18(1), (2008)73-78.
4. S. Heguri, T. Hara (JPO), M. Kobayashi: Synthesis and physical properties of $Mg_xC_{70}(1 < x < 5)$, *Solid State Commun.*, **148** (2008) 251-254.

2008 年度

国内外学会等

1. M. Nobusawa, K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Structures and Properties of Novel Spin-Carrying Acceptor Systems, 8th International Symposium on Functional π -Electron Systems (Graz, 2008).
2. M. Nobusawa, K. Sato, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Structures and Properties of Nitroxide-Carrying CT Complexes and Radical Salts, 5th International Conference on Nitroxide Radicals (Ancona, 2008).
3. S. Nakatsuji: Preparation of Organic Functional Radical Compounds, Institut für Organische Chemie Seminar, Universität Düsseldorf (Düsseldorf, 2008).
4. S. Nakatsuji: Development of Organic Photo-Functional Spin Systems, College of Chemical Engineering and Materials Science Seminar, Zhejiang University of Technology (Hangzhou, 2008).
5. 中辻慎一: 機能性有機物質の開発とセレンディピティー, 近畿化学協会機能性色素部会研修セミナー (播磨, 2008).
6. 中辻慎一: 有機色素化学の歴史と最近のトピックスから, 第5回化学史研修セミナー (東京, 2008).
7. 中辻慎一: 特異な性質を示す有機化合物の世界, 福崎高校出前講義 (福崎, 2009).
8. 信沢光徳, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一: 安定ラジカルを用いた単一成分系有機 CT 錯体類の合成と性質, 第19回基礎有機化学討論会 (大阪, 2008).
9. 坪 広樹, 佐藤桂子, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一: 安定ラジカル置換アルキルスルフォネート誘導体を用いた新規有機ラジカル塩類の構造と性質, 第19回基礎有機化学討論会 (大阪, 2008).
10. 青木和徳, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 小島崇寛 (東工大院総合理工), 山下敬郎 (東工大院総合理工): TEMPO ラジカル置換ナフタレンイミドおよびジイミド誘導体の構造と性質, 第19回基礎有機化学討論会 (大阪, 2008).
11. 信沢光徳, 青木和徳, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一: 新奇な安定ラジカル置換アクセプター類の構造と性質, 第17回有機結晶シンポジウム (大阪, 2008).
12. 青木和徳, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一: 安定ラジカル置換ペリレンジイミド誘導体の合成と性質, 日本化学会第89春季年会 (船橋, 2009).
13. 鈴木秀人, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一: TEMPO 誘導体とアクセプター類との反応生成物の構造と性質, 日本化学会第89春季年会 (船橋, 2009).

14. 芝田宙宣, 坪 広樹, 山田順一, 中辻慎一: 安定ラジカル及びアルコキシ置換アントラキノン誘導体の合成と性質, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
15. J. Yamada, Y. Aoki, H. Akutsu, S. Nakatsuji, M. Ogasawara (首都大院理工), T. Isono (首都大院理工), K. Kikuchi (首都大院理工): Chemical Modification in Molecular Conductors: Towards Control of Electron Correlation, *The 8th International Symposium on Functional p-Electron Systems (Fp8)*, Graz, Austria, July 21–25 (2008).
16. H. Ito (名大院工), T. Ishihara (名大院工), H. Tanaka (名大院工), S. Kuroda (名大院工), S. Onari (名大院工), Y. Tanaka (名大院工), J. Yamada, K. Kikuchi (首都大院理工): Uniaxial Compression on the superconductivity of b-BDA-TTP Salts, *International Symposium on Molecular Conductors (ISMC 2008)*, Okazaki, Japan, July 23–25 (2008).
17. M. Uruichi (分子研・総研大), M. Tanaka (分子研・総研大), C. Nakano (分子研・総研大), K. Yakushi (分子研・総研大), T. Kaihatsu, J. Yamada: Infrared and Raman spectroscopic study of electronic state of b-(BDA-TTP)₂I₃, *International Symposium on Molecular Conductors (ISMC 2008)*, Okazaki, Japan, July 23–25 (2008).
18. J. Yamada: Chemical Modifications in Molecular Conductors: Toward Occurrence of Phase Transitions (Part II), *2nd Japan-Russia Joint Seminar*, Osaka, Japan, August 20–24 (2008).
19. J. Yamada: Structures and Physical Properties of BDA-TTP Salts with Linear Anions (Invited Presentation): *IUCr2008 Satellite Meeting—Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions—*, Osaka, Japan, August 21–22 (2008).
20. K. Kikuchi (首都大院理工), T. Isono (首都大院理工), M. Kojima (首都大院理工), W. Fujita (首都大院理工), T. Kodama (首都大院理工), T. Kaihatsu, H. Akutsu, J. Yamada: Pressure Effects on the Electrical Properties of (BDA-TTP)₂X (X = I₃, IBr₂), *IUCr2008 Satellite Meeting—Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions—*, Osaka, Japan, August 21–22 (2008).
21. K. Miura, N. Muramoto, Y. Kuri, H. Akutsu, S. Nakatsuji, J. Yamada: Synthesis and Properties of the Dimethyl-Substituted p-Electron Donors: Toward Control of Electron Correlation, *IUCr2008 Satellite Meeting—Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions—*, Osaka, Japan, August 21–22 (2008).
22. K. Takeuchi, Y. Aoki, H. Akutsu, S. Nakatsuji, J. Yamada: Synthesis and Properties of the Bis(methylthio)-Substituted p-Electron Donors: Toward Control of Electron Correlation, *IUCr2008 Satellite Meeting—Molecular Crystals Exhibiting Exotic Functions—*, Osaka, Japan, August 21–22 (2008).
23. J. Yamada: Development of Organic Superconductors: From Metallic State to Superconducting State, *Special Seminar in Zhejiang University of Technology*, Hangzhou, China, September 30 (2008).

24. J. Yamada: Physical and structural properties of BDA-TTP conductors, *IV International Conference "High-spin Molecules and Molecular Magnets" (including II Russian-Japanese Workshop "Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices")*, Yekaterinburg, Russia, October 14–19 (2008).
25. 野村一成 (北大院理), 村岡竜二 (北大院理), 松永悟明 (北大院理), 市村晃一 (北大院工), 山田順一: β -(BDA-TTP)₂SbF₆の異方的超伝導: STM 分光, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (盛岡), 9 月 20-23 日(2008).
26. 三浦弘貴, 下野智史, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一 (首都大院理工): 立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御, 兵庫県立大学シンポジウム (姫路), 9 月 22 日(2008).
27. 竹内一博, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一: ビス(メチルチオ)基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 兵庫県立大学シンポジウム (姫路), 9 月 22 日(2008).
28. 小島正幸 (首都大院理工), 磯野貴之 (首都大院理工), 兒玉健 (首都大院理工), 藤田渉 (首都大院理工), 菊地耕一 (首都大院理工), 改發敬之, 坏広樹, 山田順一: β -(BDA-TTP)₂X (X = I₃, IBr₂)の超伝導臨界圧力の圧力印加方向依存性, 第 2 回分子科学討論会 (福岡), 9 月 24-27 日(2008).
29. 三浦弘貴, 下野智史, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一 (首都大院理工): 立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御, 第 2 回分子科学討論会 (福岡), 9 月 24-27 日(2008).
30. 竹内一博, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一: ビス(メチルチオ)基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第 2 回分子科学討論会 (福岡), 9 月 24-27 日(2008).
31. 山田順一, 改發敬之, 坏広樹, 中辻慎一, 磯野貴之 (首都大院理工), 菊地耕一 (首都大院理工): アニオン交換による BDA-TTP 塩の電子構造制御, 第 17 回有機結晶シンポジウム (吹田), 11 月 13-14 日(2008).
32. 竹内一博, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一: ビス(メチルチオ)基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 第 17 回有機結晶シンポジウム (吹田), 11 月 13-14 日(2008).
33. 山田順一: 有機強相関電子系の構築を目指して, 新学術領域研究「新分子物質科学」, キックオフミーティング (本郷), 1 月 7-8 日(2009).
34. 能田直弥, 青木克之, 竹内一博, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一: メチルチオ基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋), 3 月 27-30 日(2009).
35. 竹内一博, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一 (首都大院理工): テトラ(メチルチオ)基を有するドナーの合成と性質, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋), 3 月 27-30 日(2009).

36. 三浦弘貴, 下野智史, 坏広樹, 中辻慎一, 山田順一, 菊地耕一 (首都大院理工) : 立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋), 3 月 27-30 日(2009).
37. 小原孝夫, 水戸毅, K. Kornilov (レベデフ物理研究所), 西山功兵, 小山岳秀, 上田光一, 山田順一, V. M. Pudalov (レベデフ物理研究所), J. S. Qualls (ソノマ州立大) : 圧力下 Se-NMR による(TMTSF)₂X の磁性-非磁性転移, 日本物理学会第 64 回年次大会 (池袋), 3 月 27-30 日(2009).
38. 薩川秀隆 (物材機構), 木俣基 (物材機構), 原田淳之 (物材機構), 寺嶋太一 (物材機構), 宇治進也 (物材機構), 山田順一 : (TMTSF)₂ClO₄ の超伝導状態の解明, 日本物理学会第 64 回年次大会 (池袋), 3 月 27-30 日(2009).
39. H. Akutsu, Molecule-based Conductors with Organic Functional Sulfonate Anions, Peter Day 教授 70 歳誕生日記念国際会議[招待講演] (London, UK, 2008).
40. H. Akutsu, Purely Organic Magnetic Conductors, JSPS 二国間交流事業 共同研究 日露合同セミナー (大阪, 2008).
41. T. Sasai, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Warwick 大, UK), Novel anionic weak acceptors and their charge-transfer salts, The 21st Congress of IUCr (国際結晶学会) Satellite Meeting (大阪, 2008).
42. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Warwick 大, UK), Purely organic magnetic conductors, The 21st Congress of IUCr (国際結晶学会) Satellite Meeting (大阪, 2008).
43. H. Akutsu, Purely Organic Magnetic Metal, 4th. UK-Japan Joint Seminar (光都, 2009).
44. 笹井 貴之, 坏 広樹, 山田 順一, 中辻 慎一 : 弱いアクセプターアニオン (Br₃Q-NHCH₂SO₃⁻; Q = p-benzoquinone) とその電荷移動錯体の開発, 第 2 回分子科学討論会 (福岡, 2008).
45. 山下真司, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, Scott S. Turner (Warwick 大化学科) : 新しい純有機磁性伝導体 a-(BEDT-TTF)₄ (PO-CONHCH₂SO₃) · 2H₂O (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical) の構造と物性, 第 2 回分子科学討論会 (福岡, 2008).
46. 上野貴大, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一 : Ferrocene-CH₂NRCOCH₂SO₃⁻ (R = H-, CH₃-) アニオンとその電荷移動塩の構造と物性, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
47. 山下真司, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一 : 新しい純有機磁性金属 κ-β''-(ET)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃) の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-teramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical), 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
48. 坏広樹, 笹井貴之, 山田順一, 中辻慎一: アクセプター性を示すアニオンとそのドナー・アニオン型有機伝導体の構造と物性, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).

論文等

1. 中辻慎一：有機機能性材料化学，第6章 有機ラジカルと有機磁性体の化学，三共出版，173-203 (2008).
2. 中辻慎一：Adolf von Baeyer と有機色素化学，サイエンスネット(特集2)，**33**，6-9 (2008).
3. S. Nakatsuji: Preparations, Reactions, and Properties of Functional Nitroxide Radicals, in Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (Eds. G. I. Likhtenstein, J. Yamauchi, S. Nakatsuji, A. I. Smirnov, R. Tamura), 161-204 (2008).
4. M. Nobusawa, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Single-component CT Crystals Based on 1,4-Benzoquinone Derivatives and TEMPO Radical, Chemistry Lett., **37**, 788-789 (2008).
5. C. V. Yelamaggad (Centre for Liquid Crystal Research Bangalore), A. S. Achalkumar (Centre for Liquid Crystal Research Bangalore), D. S. Rao (Centre for Liquid Crystal Research Bangalore), M. Nobusawa, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: The first examples of discotic radicals: columnar mesomorphism in spin-carrying triphenylenes, J. Mater. Chem., **18**, 3433-3437 (2008).
6. T. Tokumoto (フロリダ州立大), J. S. Brooks (フロリダ州立大), Y. Oshima (東北大金研), E. S. Choi (フロリダ州立大), L. C. Brunel (フロリダ州立大), H. Akutsu, T. Kaihatsu, J. Yamada, J. van Tol (フロリダ州立大): Antiferromagnetic d-Electron Exchange via a Spin-Singlet p-Electron Ground State in an Organic Conductor, Phys. Rev. Lett., **100**, 147602 (2008).
7. M. Uruich (分子研・総研大), C. Nakano (分子研・総研大), M. Tanaka (分子研・総研大), K. Yakushi (分子研・総研大), T. Kaihatsu, J. Yamada: Infrared and Raman spectroscopic study of BDA-TTP [2,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene] and its charge-transfer salts, Solid State Commun., **147**, 484-489 (2008).
8. H. Ito (名大院工), T. Ishihara (名大院工), H. Tanaka (名大院工), S. Kuroda (名大院工), J. Yamada: Uniaxial Compression on the Superconductivity of b-BDA-TTP salts, J. Phys.: Conference Series, **132**, 012012 (2008).
9. Y. Nonoyama (名大院理), Y. Maekawa (名大院理), A. Kobayashi (名大院理・名大高等研究院), Y. Suzumura (名大院理), J. Yamada: Possible mechanism to enhance spin-fluctuation-mediated superconductivity in two-dimensional organic conductor, J. Phys.: Conference Series, **132**, 012013 (2008).
10. H. Ito (名大院工), T. Ishihara (名大院工), H. Tanaka (名大院工), S. Kuroda (名大院工), T. Suzuki (名大院工), S. Onari (名大院工), Y. Tanaka (名大院工), J. Yamada, K. Kikuchi (首都大院理工): Roles of spin fluctuation and frustration in the superconductivity of

- b-(BDA-TTP)₂X (X = SbF₆, AsF₆) under uniaxial compression, *Phys. Rev. B*, **78**, 172506 (2008).
11. L. L. Lumate (フロリダ州立大), J. S. Brooks (フロリダ州立大), P. L. Kuhns (フロリダ州立大), A. P. Reyes (フロリダ州立大), S. E. Brown (カリフォルニア大), H. C. Cui (フロリダ州立大), R. C. Haddon (カリフォルニア大), J. Yamada: Angular and Temperature-Dependent ⁷⁷Se NMR in the Metallic, SDW, and Field-Induced Spin Density Wave Phases of (TMTSF)₂X, *J. Phys.: Conference Series*, **132**, 012014 (2008).
12. H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Warwick 大, UK), Novel Purely Organic Conductor with an Aminoxyl Radical, α-(BEDT-TTF)₂(PO-CO-NHCH₂SO₃)·2H₂O (PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical), *Chem. Lett.*, **37**, 882-883 (2008).
13. H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Warwick 大, UK), The first organic paramagnetic metal containing the aminoxyl radical, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3313-3315 (2008).
14. T. Yamamoto (理研), H. M. Yamamoto (理研), R. Kato (理研), M. Uruichi (分子研), K. Yakushi (分子研), H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto (北大), S. S. Turner (Warwick 大, UK), and P. Day (王立研究所, UK), Inhomogeneous site charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of β"-type bis-ethylenedithio-tetrathiafulvalene molecular charge transfer salts, *Phys. Rev. B* **77**, 205120-1-14 (2008).

2008 年度

国内外学会等

1. 石上 泉, 中島 聡, 新澤伊藤恭子, 吉川信也, 小倉尚志: 時間分解共鳴ラマン分光法を用いたチトクロム *c* 酸化酵素の CO 光乖離後の構造緩和過程の追跡, 第 35 回生体分子科学討論会 (赤穂郡, 2008).
2. 小倉尚志: ウシ心筋チトクロム *c* 酸化酵素のプロトンポンプ反応, 特定領域研究(高次系分子科学)ミニ公開シンポジウム「プロトンポンプを考える」(大阪, 2008).
3. 劉 劉剛 (九大), 太田雄大 (九大), 小倉尚志, 成田吉徳 (九大): Selective preparation of superoxo, peroxo and hydroperoxo species relating to heme-containing oxygenase and peroxydase, 第 58 回錯体化学討論会 (2008).
4. Sachiko Yanagisawa, Kyoko Shinzawa-Itoh, Shinya Yoshikawa and Takashi Ogura: ブタ心筋ミトコンドリア中のチトクロム *c* 酸化酵素の共鳴ラマンスペクトル, 第 46 回日本生物物理学会年会 (福岡, 2008).
5. 池村賢一郎, 久保 稔, 島田秀夫, 伊藤新澤恭子, 吉川信也, 小倉尚志: チトクロム *c* 酸化酵素の P 反応中間体に現れる酸素同位体敏感ラマン線(356 cm^{-1})の帰属決定, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
6. 池村賢一郎, 向井政博 (JBIC), 島田秀夫, 月原富武, 山口 悟, 伊藤新澤恭子, 吉川信也, 小倉尚志: フェリルオキソ型ヘムタンパク質の赤色励起共鳴ラマン分光, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
7. 石上 泉, 中島 聡, 伊藤新澤恭子, 吉川信也, 小倉尚志: 時間分解共鳴ラマン分光法を用いたチトクロム *c* 酸化酵素の CO 光乖離後の構造緩和過程の追跡, 日本化学会第 89 春季年会 (船橋, 2009).
8. 徳田尚美, 八木澤 仁, 福井泰久, 辻 暁; 脂質膜上における局所構造の特徴に基づく pleckstrin homology domain-脂質膜間相互作用の解析, 第47回NMR討論会 (筑波, 2008)
9. 田島可奈, 川村 出, 和田昭盛, 西川大英, 辻 暁, 内藤 晶; 固体NMRを用いた ^{13}C 標識レチナールのタンパク質中での光照射および圧力印加による異性化メカニズムの解析, 第47回NMR討論会 (筑波, 2008)
10. 川村 出, 田辺純子, 西尾拓道, 辻 暁, 内藤 晶; 固体NMRによるバクテリオロドプシンのレチナール異性化に依存した Tyr 残基の動的構造変化の解析, 第47回NMR討論会 (筑波, 2008)
11. Ogura, T., Yanagisawa, S., Ikemura, K., Shinzawa-Itoh, K., Yoshikawa, S. and Shimada, H.: Resonance Raman Spectroscopy of Cytochrome *c* Oxidase, The 4th Asian Bioinorganic

Chemistry Conference (Jeju, Korea) Nov. 10 – 13, 2008.

12. Ikemura, K., Kubo, M., Shinzawa-Itoh, K., Yoshikawa, S., Shimada, H. and Ogura, T.: Assignment of the Oxygen-Isotope-Sensitive Resonance Raman Band at 356-cm⁻¹ of the P-Intermediate of Cytochrome *c* Oxidase to an O=Fe-N Bending Mode, The 4th Asian Bioinorganic Chemistry Conference (Jeju, Korea) Nov. 10 – 13, 2008.
13. Uekama, N., Aoki, T., Maruoka, T., Kurisu, S., Hatakeyama, A., Okada, M., Yagisawa, H., Nishimura, K., and Tuzi, S.: Influence of membrane curvature on the structure of the membrane-associated pleckstrin homology domain of phospholipase C- δ 1, The 46th annual meeting of the biophysical society of Japan (Fukuoka 2008)
14. Narukawa, Y., Tanabe, J., Kawamura, I., Tuzi, S., and Naito, A.: Conformational changes of bacteriorhodopsin in the vicinity of Asp involving in proton pumping as studied by solid-state NMR, The 46th annual meeting of the biophysical society of Japan (Fukuoka 2008)
15. Tajima, K., Kawamura, I., Tuzi, S., and Naito, A.: Interaction of aromatic amino acid residues with retinal in bacteriorhodopsin as disclosed by solid-state NMR, The 46th annual meeting of the biophysical society of Japan (Fukuoka 2008)
16. Kawamura, I., Tnabe, J., Nishino, T., Tuzi, S., and Naito, A.: Solid-state NMR studies of backbone conformations at Tyr as a probe of retinal-protein interaction in the dark-adapted bacteriorhodopsin, The 46th annual meeting of the biophysical society of Japan (Fukuoka 2008)
17. Kira, A., Tanio, M., Kawamura, I., Tuzi, S., Saito, H., and Naito, A.: The role of kinked structures in the B and C α -helices of bacteriorhodopsin in proton transfer, as studied by solid-state NMR, The 46th annual meeting of the biophysical society of Japan (Fukuoka 2008)

論文等

1. Honda, K., Cho, J., Matsumoto, T., Roh, J., Furutachi, H., Tosha, T., Kubo, M., Fujinami, S., Ogura, T., Kitagawa, T. and Suzuki, S., Oxidation Reactivity of a Bis(m-oxo) Dinickel(III) Complexes: Arene Hydroxylation of the Supporting Ligand, *Angewandte Chemie, Int. Ed.*, 2009, **121**, 3354-3357.
2. Kunishita, A., Kubo, M., Sugimoto, H., Ogura, T., Sato, K., Takui, T. and Itoh, S., Mononuclear Copper (II)-Superoxo Complexes that Mimic the Structure and Reactivity of the Active Centers of PHM and DbM, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2788–2789.
3. Fukumura, E., Sugimoto, H., Misumi, Y., Ogura, T. and Shiro, Y., Cooperative Binding of L-Trp to Human Tryptophan 2, 3-Dioxygenase: Resonance Raman Spectroscopic Analysis, *J. Biochem.*, 2009, **145**, 505-515.

4. Lee, Y.-M., Dhuri, S. N., Sawant, S. C., Cho, J., Kubo, M., Ogura, T., Fukuzumi, S. and Nam, W., Water as an Oxygen Source in the Generation of Mononuclear Nonheme Iron(IV) Oxo Complexes, *Angewandte Chemie, Int. Ed.*, 2009, **121**, 1835-1838.
5. Aoyama, H., Muramoto, K., Shinzawa-Itoh, K., Hirata, K., Yamashita, E., Tsukihara, T., Ogura, T. and Yoshikawa, S., A peroxide bridge between Fe and Cu ions in the O₂ reduction site of fully oxidized cytochrome *c* oxidase could suppress the proton pump, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 2165-2169.
6. Kunishita, A., Kubo, M., Ishimaru, H., Ogura, T., Sugimoto, H. and Itoh, S., H₂O₂-Reactivity of Copper(II) Complexes Supported by TPA Ligands with 6-Phenyl Substituents, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 12032–12039.
7. Inosako, M., Kunishita, A., Shimokawa, C., Teraoka, T., Kubo, M., Ogura, T., Sugimoto, H. and Itoh, S., Reaction of b-Diketiminato Copper(II) Complexes and Na₂S₂, *Dalton Trans.* 2008, 6250 - 6256.
8. Ikemura, K., Mukai, M., Shimada, H., Tsukihara, T., Yamaguchi, S., Shinzawa-Itoh, K., Yoshikawa, S. and Ogura, T., Red-Excitation Resonance Raman Analysis of the n_{Fe=O} Mode of Ferryl-Oxo Hemoproteins, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14384-14385.
9. Kunishita, A., Scanlon, J. D., Ishimaru, H., Honda, K., Ogura, T., Suzuki, M., Cramer, C. J. and Itoh, S., Reactions of Copper(II)–H₂O₂ Adducts Supported by Tridentate Bis(2-pyridylmethyl)amine Ligands: Sensitivity to Solvent and Variations in Ligand Substitution, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 8222–8232.
10. Kawamura, I., Tanabe, J., Ohmine, M., Yamaguchi, S., Tuzi, S., and Naito, A.; Participation of the BC loop in the correct folding of bacteriorhodopsin as revealed by solid-state NMR, *Photochem. Photobiol.*, 2009, **85**, 624-630.
11. Kawamura, I., Yoshida, H., Ikeda, Y., Yamaguchi, S., Tuzi, S., Saitô, H., Kamo, N., and Naito, A.; Dynamics change of phoborhodopsin and transducer by activation: study using D75N mutant of the receptor by site-directed solid-state ¹³C NMR, *Photochem. Photobiol.*, 2008, **84**, 921-930.

工学部

2008 年度

国内外学会等

1. 廣瀬美佳 (松岡瓦産業), 葭内暁 (東北化工), 中村龍哉 (工学研究科), 畠山賢一 (工学研究科) : いぶし瓦製造法を用いた電波吸収体, 電磁環境工学情報 EMC No.243, pp.47-55 (2008).
2. H. Matsui (Graduate School of Engineering), T. Nakamura (Graduate School of Engineering), T. Nishimura (Graduate School of Engineering), M. Tabuchi (National Institute of Advanced Science and Technology) and Y. Yamada (Graduate School of Engineering) : Irreversible change of $x\text{LiCoO}_2-(1-x)\text{Li}_4/3\text{Mn}_2/3\text{O}_2$ solid solution during electrochemical cycling, 214th ECS Meeting, Meeting Abstract No.53 (2008)
3. 出水寛之 (工学研究科), 中村龍哉 (工学研究科), 山田義博 (工学研究科) : Li-Mn-M スピネル酸化物($M=\text{Ni,Cu,Mg,Zn}$)の磁性, 第 32 回応用磁気学会学術講演概要集, pp.242 (2008).
4. 久永佳輝 (工学研究科), 中村龍哉 (工学研究科), 山田義博 (工学研究科) : Li-Ni-Mn 層状岩塩型酸化物の磁性, 第 32 回応用磁気学会学術講演概要集, pp.241 (2008).
5. 中村龍哉 (工学研究科), 畠山賢一 (工学研究科), 廣瀬美佳 (松岡瓦産業), 葭内暁 (東北化工) : いぶし瓦製造法を用いたピラミッド型電磁波吸収体の作製とその特性, 粉体粉末冶金協会講演概要集平成 20 年度秋季大会, pp.222 (2008).
6. 堀江祐喜 (工学研究科), 小原学 (工学研究科), 中村龍哉 (工学研究科), 山田義博 (工学研究科) : $\text{Nb}[\text{Fe}_{1-x}(\text{T}_{1-y}\text{T}'_y)_x]_2$ の磁性 [$\text{T}, \text{T}'=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$], 日本物理学会講演概要集, 第 63 卷, 第 1 号, p. 436 (2008).
7. 堀江祐喜 (工学研究科), 川島俊一 (工学研究科), 小原学 (工学研究科), 中村龍哉 (工学研究科), 山田義博 (工学研究科) : $\text{Nb}[\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x]_2$ 系の反強磁性, 日本物理学会講演概要集, 第 63 卷, 第 2 号, p. 393 (2008).

論文等

1. T. Nakamura (Graduate School of Engineering), H. Demidzu (Graduate School of Engineering) and Y. Yamada (Graduate School of Engineering) : Synthesis and Magnetic Study on Mg^{2+} -substituted Li-Mn Spinel Oxides, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. **69**, pp.2349-2355 (2008).

2. H. Demidzu (Graduate School of Engineering), T. Nakamura (Graduate School of Engineering) and Y. Yamada (Graduate School of Engineering) : Magnetic properties of Li-Mn-Mg spinel oxides, Journal of Magnetic Society of Japan, Vol.**32**, pp.504-508 (2008).
3. K. Hatakeyama (Graduate School of Engineering), T. Nakamura (Graduate School of Engineering)G, S. Yoshiuchi (Touhoku Chemical Industries) and M. Hirose (Matsuoka Roofing Inc) : Study on loss material produced by smoked roof-tile production process and its use for EM-wave absorbers, IEICE, EMCJ2008-**81**, pp.39-44 (2008).

4. 寒剤利用状況

利用講座

液体ヘリウム 物質科学科 5 講座 生命科学科 1 講座

工学部 電気系工学専攻 1 講座

利用企業：岡崎製作所（神戸市西区）

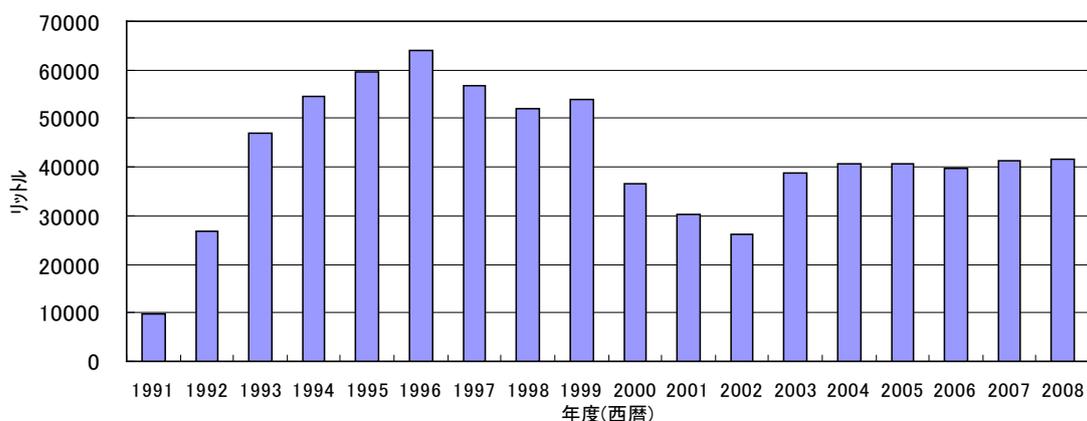
液体窒素 物質科学科 11 講座 生命科学科 12 講座

学部 3 年次学生実験

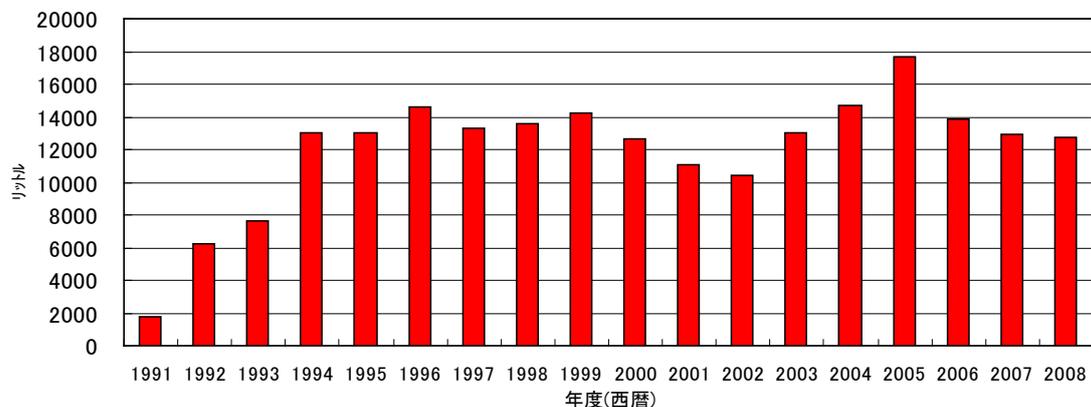
液体ヘリウム、液体窒素の消費量

近年の液体ヘリウムについて、増減はあるものの年間約 14,000 ℓ が使用されている。液体窒素に関しては、年間約 40,000 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 61,000 ℓ が消費されている

液体窒素 汲出量



液体ヘリウム 汲出量



5. 低温センター関係行事

平成 20 年度

2008 年

- 4 月 23 日 安全講習会
- 5 月 22 日 低温センター運営委員会
- 6 月 12 日 テーブルリフター修理
- 6 月 13 日 液体窒素貯槽定期自主検査
- 6 月 25-26 日 ヘリウム液化設備定期自主検査
- 7 月 10 日 兵庫県保安検査
- 10 月 23-29 日 高圧ガス保安活動促進週間
- 12 月 3 日 液体窒素貯槽定期自主検査

2009 年

- 1 月 19 日 エレベータ利用による寒剤運搬についての話し合い
安全管理委員会委員長，低温センター長，事務部長
- 2 月 2 日 エレベータ利用による人と寒剤の分離運搬の実施
- 3 月 31 日, 4 月 1 日 ヘリウム回収ガス圧縮機の修理

平成 21 年度

4 月 22 日 安全講習会 講師：低温センター助教 小山

- 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 (小原, 住山, 山口明, 辻, 坪, 小山)

- ① 2009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 2008年度寒剤使用量についての報告
- ⑤ 2008年度の寒剤価格の決定

6月12日 液体窒素貯槽定期自主検査

6月17-19日 ヘリウム液化設備定期自主検査

7月14日 兵庫県保安検査

10月23-29日 高圧ガス保安活動促進週間

6. エレベータの利用による寒剤の運搬について

平成21年2月2日からエレベータで寒剤を運搬する際に、人と寒剤を分離して運搬することとしました。これは室内での酸欠などの危険防止のためです。

寒剤運搬用エレベータ

研究棟東西にある3号機, 5号機

利用手続き

平日 9:00-17:30

研究棟事務室に備え付けてある利用簿に必要事項を記入し、事務職員から鍵をうけとってください。エレベータ使用後は、利用簿に必要事項を記入し、鍵を返却する

平日 17:30-21:00・休日 9:00-21:00

保安室で同様の手続きをしてください。

運搬時の注意事項

- 運搬は必ず複数人で行ってください
- 運搬中は絶対に同乗せず、容器の受け取り人員を事前に目的階に待機するようにしてください
- エレベータ稼働中はエレベータ内においてある「同乗厳禁」の看板(写真*)をエレベータの入り口付近に立て、目的外の同乗を防いでください
- 搬入したあと、容器の転倒防止措置を行ってください
- 寒剤をエレベータから搬出する際、エレベータの安全を確認してから行ってください
- エレベータの運転停止の施錠をする際、必ず、1階で扉を開き無人であることを確認してください

酸欠と窒息

室内で液体窒素を大量にこぼした場合、液体窒素は急速に膨張して、大気を押し下げ、室内の酸素濃度を下げます。急激な酸素濃度の低下は気づく前に酸欠で倒れる危険をはらんでいます。酸素濃度が低下した空気を吸う事による人体への影響を下の表に記します。濃度によっては一呼吸で死に至る危険がありま

す（下表）。また、停電などで人員が長時間のエレベータ内にとどまらざるを得ない状況になった場合にも、寒剤の蒸発により室内の酸素濃度が低下し、死に至ることも考えられます。このような事故を防ぐためにも、人と寒剤を分離したエレベータの運転にご協力をお願いします。

酸素濃度低下による人体への影響

- 20.9 % 空気の組成
- 18 % 以上 作業環境基準値
- 16 % 正常人の適応限界
- 16 % 以下 脈拍、呼吸数の増加、頭痛、吐き気
- 13 % 相当 富士山山頂酸素分圧換算
- 10 % 以下 失神、痙攣
- 7 % 相当 エベレスト山頂酸素分圧換算
- 6 % 以下 数呼吸で失神、昏睡、呼吸停止、心臓停止
- 0 % 1回の呼吸で死（2秒以内に脳の活動低下、停止）



(写真) エレベーター入り口に立てられた「同乗厳禁」の看板

7. 平成 20 年度に行った修理

6 月 12 日 テーブルリフター修理

症状：液体ヘリウム汲み出し時に使う可動式テーブルが停止時に徐々に下降する

作業内容：シリンダーパッキンの交換 P-90 2 本, P-50A 1 本

3 月 31 日 - 4 月 1 日 ヘリウム回収ガス圧縮機の冷却ファンの交換

症状：3 月 18 日 ヘリウム回収ガス圧縮機 (SulzerBurckhardt C5N210GX) の冷却ファンの羽の部分台座から脱落 (写真)。その結果、冷却不能となり温度上昇の発生

作業内容：冷却ファンの交換。圧縮機本体の損傷具合の確認。冷却ファン破損による周辺機器損傷の調査。オイル交換及びクランクケース内の点検

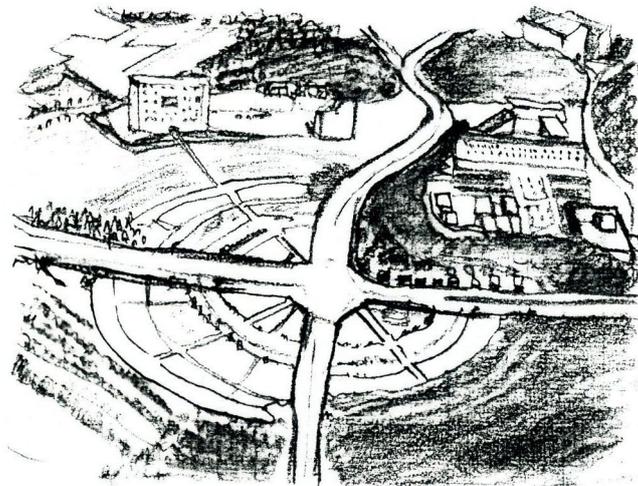
破 損 箇 所



冷却ファンの羽が全て折れ脱落している

8. テクノから

兵庫県立大学理学部から車で20分ほどのところにある佐用町で災害ボランティアとして支援活動に参加した。8月9日夜に発生した台風9号に伴う集中豪雨による水害から約3週間。主要な道路の泥の掃除はされてはいるものの、そこから民家の方に向かう道路は乾いた泥で覆われていた▼私が作業を割り当てられた久崎地区の家の付近では庭木や壁の2メートル以上の高さのところに、流されてきたと思われるごみや水の跡がついている。どれほどの濁流が渦巻いていたのか想像を絶する。降りしきる雨のなか、それも夜間に不安にかられながら避難所で過ごされた住民の方を想うと大変気の毒である▼そんな方々が一日も早く普段の生活に戻る手助けになればと考え参加した活動だったが、他のボランティアの方の奉仕の心には頭の下がる思いだった。タオルや箸などの必要なものを用意している人、朝6時に出発して電車を乗り継いで来ている人、鹿児島から来て5日間働いている人など、暑い中、知らない土地に足を運んで、それも仕事を休んでまで活動に参加されている方々の思いやりの気持ちは感服に値するものである▼ボランティアの人たちに作業内容を依頼する地元の人たちは遠慮がちなため次々と指示がでるわけではない。もっと仕事を言ってもらえれば、とも思うが「来てもらっている」という意識もあるため仕方がないだろう▼その家の人でしかできない後片付けや掃除などの作業はまだ山のようにあるだろう。被災者の方の心身の疲労が1日も早く和らぐように、一日も早い復興を願いたい。



9. 編集後記

毎年低温センターでは朝顔を育てています。今年の花は10月中旬まで咲きました。咲き始めたのは例年どおり7月だったのですがこれほど長い期間咲くのは初めてです。8月の台風で支柱が倒れたのですが、その後地面を這って成長し花を咲かせ続けました。この花の前を通過してベッセルが運ばれ、寒剤の汲みだしは行われます。今年からエレベータで寒剤を運搬する際に、人と寒剤を分離して運搬することをお願いしています。これはエレベータ内で酸欠などによる事故の防止のためです。利用の手続きを経て運搬用エレベータの鍵を借り、運搬が終わった後返却するという作業が以前に比べて増えましたが、各研究室の学生、教員にご理解、ご協力をしていただいています。

低温センターが供給した寒剤を用いた研究成果の一部（液体ヘリウムを利用している講座の研究成果）と、低温センターの活動を皆様に知っていただくため、今年も「低温センターだより」を発行します。液体ヘリウムの利用は昨年から2講座増え、今後ますます寒剤の安定供給、安全な低温施設運営が重要になってきます。関係者の皆様のご協力とご支援をよろしくお願いします。

平成21年12月10日
低温センター 小山岳秀

兵庫県立大学低温センターだより

第2号

平成21年（2009年）12月

編集責任者 低温センター長 小原孝夫

編集担当 小山岳秀 高岸寿弥

表紙画 小山岳秀 高岸寿弥

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