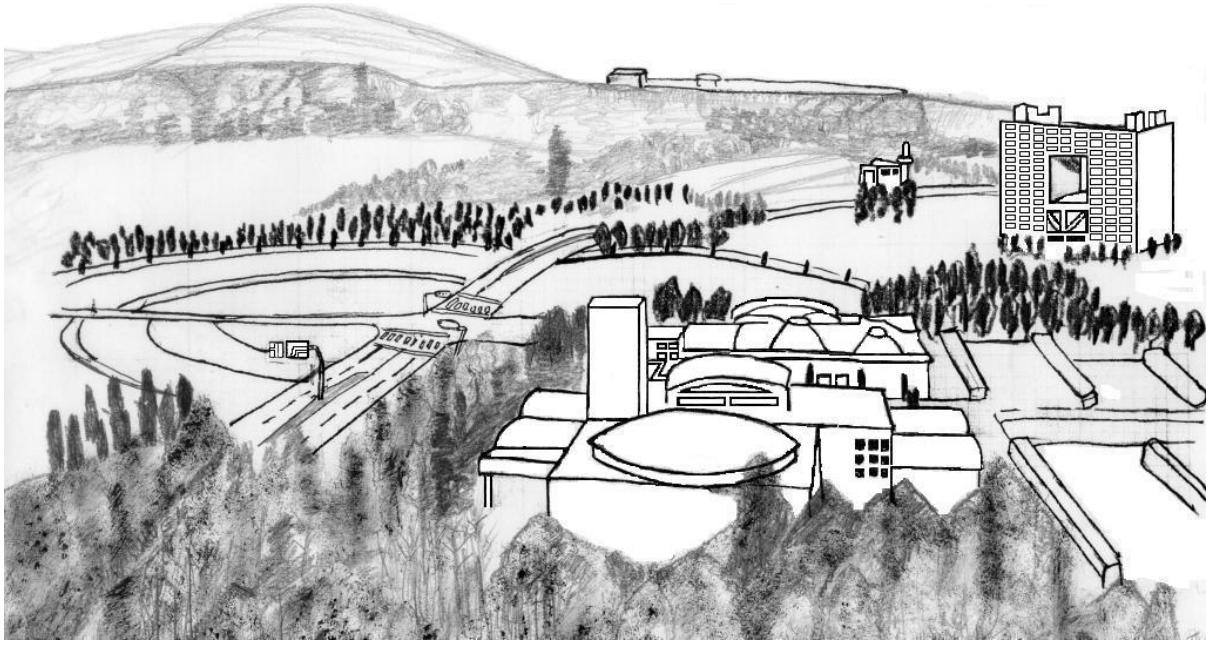
兵庫県立大学理学部

低温センターだより

第 3 号



2010 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. 寄稿（研究ノート）

・ 純有機磁性金属の開発 － その 1　坏 広樹 …… 3

・低温磁性を利用したリチウムイオン二次電池正極材料の研究

中村 龍哉 ……12

3. 寒剤を用いた研究業績 …… 20

・ 電磁物性学 …… 21
・ 電子物性学 …… 23
・ 量子物性学 …… 26
・ 光物性学 …… 28
・ 構造物性学 …… 30
・ 極限状態物性 …… 32
・ 機能性物質学Ⅱ …… 34
・ 生体物質構造学Ⅱ …… 41
・ 工学部 …… 48

4. 寒剤利用状況 …… 49

5. 平成 21 年度に行なった修理 …… 50

6. 低温センター関係行事 …… 51

7. 活動 …… 53

8. 教育への活用 …… 54

9. 寒剤の現場から …… 55

10. テクノから …… 57

11. 編集後記 …… 58

1. あいさつ（巻頭言）

低温センター長　　住 山 昭 彦

はじめまして，本年度より低温センターのセンター長を仰せつかりました，物質理学研究科電子物性学講座の住山と申します．低温センターのユーザーとしては，センター設置以来の古株ですが，センター長の仕事は初めてで，何かと不行き届きのこともあるかと存じますが，よろしくお願い致します．

現在の低温センターの業務は，寒剤（液体窒素，液体ヘリウム）の供給を通じて理学部における研究のサポートを行うにとどまらず，寒剤の取扱いに関する安全講習会，高校生向け公開実験への参加など，教育，広報活動にも力を入れております．その一環としての，年刊の低温センターだよりも３号を数えることとなり，ユーザーの研究紹介，センターの活動報告など，より内容の充実したものとなるように努力致しておりますので，御愛読のほど，よろしくお願い致します．

本低温センターのここ数年の寒剤供給量は，年間で液体窒素 40,000 ℓ，液体ヘリウム 15,000 ℓ 前後となっており，時折ある点検，故障時を除きますと，ユーザーの方々が欲しい時に欲しい量を手に入れられる環境が（もちろん，安全面から夜間の供給はできませんが）維持できていると思います．恐らく，本学の学生はもちろんのこと，教員の方々の多くも，これまでこのような寒剤の環境の中で研究歴を積み重ねられてきたのではないかと推測しますが，私自身は以前数年間ほど，液体窒素しか手に入らない状況で研究を行っていた時期がありました．当時は，もともと専門としていた低温物理とは異なる研究をしていたため，不便は感じなかったのですが，折からの高温超伝導フィーバーで液体ヘリウムを使用した実験が必要となり，高価な液体ヘリウムを外部より購入して，使い捨て（飛ばし捨て）で使用することになりました．その折，痛感しましたことは，失って知る低温センター（液化室）の有り難みで，液体ヘリウムのコ

ストが使い捨てで一桁上がりますと，実験の頻度を減らすだけではなく，実験内容そのものまで制限せざるを得なかったことを記憶しております.

幸い，次に赴任致しました本理学部では，先輩諸先生方の御尽力により，理学部創設時より低温センターが設置されておりましたので，水を得た魚（寒剤を得た低温研究者？）とまではいかないまでも，研究に邁進することができました．月日は流れ，理学部創設からちょうど 20 年目の節目に当たる本年に，センター長として寒剤の安定供給の責を負う立場となりましたので，今度は若手を中心とする研究者の皆様が研究の海を自由に泳ぎ回れるよう，サポートしていきたいと存じます.

ところで，本年の物質理学研究科のトピックの１つとして，先生方が分担して執筆した「物質科学の世界」（裳華房）という本の刊行があります．この本は学部一年生向けの教科書として執筆されたため，各先生の研究内容を直接紹介したものではなく，それぞれの先生の専門分野をわかりやすく紹介したものとなっておりますが，物質理学研究科のカバーする研究分野の多彩さがよくわかります．さらに，生命理学研究科の研究分野まで加えますと，理学部全体で研究されているテーマが非常に広範囲に渡ることになりますが，その中にあって低温センターの利用者が，液体窒素に関して 22 講座，液体ヘリウムに関して 6 講座に達しますことは，寒剤の利用が，現代の科学研究において，いかに広く行われているかを示していると思います．ある意味では，電気，水，ガス等のライフラインに次ぐ存在と見なせるのではないでしょうか.

もちろん，それ故に低温センターは寒剤の安定供給という，縁の下の力持ちとしての重要な役割を担っているわけですが，一方で寒剤の液体ヘリウムには，透明で冷たい液体という以上のおもしろい性質があります．詳しくは，上述の書籍中で私が担当した「極低温の世界」の章に解説を載せましたが，液体ヘリウムを供給時の温度（大気圧での沸点：絶対温度 4.2K）よりもう少し冷やして 2.2Kにしますと, 超流動というおもしろい現象が現れます. 低温センターでは，普段寒剤のユーザーでもなかなか目にすることのできない，こういった現象を演示することで，寒剤により親しんで頂くことも検討しております．ただ，低温センターの第 1 の任務は寒剤の供給を通じた研究のサポートであり，実際にそれが研究成果につながっていることを知ることは，低温センターのスタッフにとりましても大きな励みであります．本センターだよりでは，寒剤ユーザーの研究成果をまとめますと共に，幾人かの先生方には詳しくその内容を解説して頂いております．御一読頂くことで，本低温センターの活動状況を知って頂くと共に，新たな利用の拡大につながりますれば，これに勝る幸いはございません.

平成 22 年 12 月 6 日

2. 寄稿（研究ノート）

物質構造制御学部門　機能性物質学 II 分野
助教　　坪　広樹

純有機磁性金属の開発 – その 2

(1) はじめに

昨年の研究ノートに「純有機磁性金属の開発 – その 1」を載せていただいた[1]. その中で, 有機伝導体のうち, 有機ドナー(D)とアニオン(A)からなる塩について取り上げ, さらにその中でもっとも金属や超伝導体をたくさん輩出しているBEDT-TTF（図3）とモノアニオンとの 2 対 1 塩(D_2A)について紹介した. ドナーが 2 つに対してアニオンが 1 つなので, ドナーの形式電荷は+0.5 価になる. この開殻ドナー分子同士がお互いに集まって接触することによって 2 次元伝導層を形成していて, この 2 次元伝導層の間にアニオンは挟まっている. 図 1 左に模式図を示した. ここで, 長方形で書かれているものがドナーで, 丸で書かれているのがアニオンである. ドナー同士に分子間接触があり, この接触を介して電気が流れる. さて, 余談になるが, このドナーの形式電荷が非整数の+0.5 価であることを不思議に思う方もいるかもしれない. この事実はしかし, 分子間を電気が流れるということと大いに関わっている, というか必要な条件であるといえる. 厳密には正しくはないが, わかりやすい説明としては, ドナーが+0.5 価ということは, D^0 と D^{1+}の 1 対 1 の混合状態(…D^0 D^{1+} D^0 D^{1+} D^0 …)で, D^0 から D^{1+}へ電子が移ることが出来るため電気が流れると考えることができる. バンド理論的に考えると次のようになる. D^{1+}で構成された結晶(…D^{1+} D^{1+} D^{1+} D^{1+} D^{1+} …)を考える. この中にドナー分子の数の半分だけ電子を入れた状態が $D^{0.5+}$の状態ということになる. この時, 電子が分子内に留まる確率($1/U$)と分子間にいる時の確率(t)が同程度なら良導体になる.

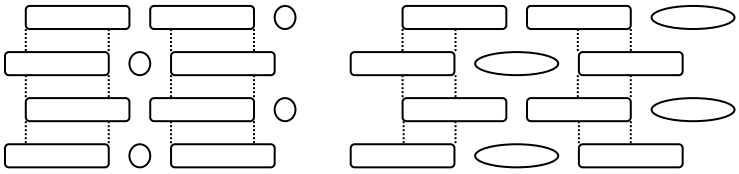


図 1. D_2A 型有機伝導体の分子配列の模式図. (左)有機ドナーと小さい（無機）アニオン、（右）有機ドナーと大きな（有機）アニオンとの組み合わせ.

さて, 同じアニオンを用いて BEDT-TTF 塩を作成しても, 条件により様々な多型が得られ, 組成は同じでもドナーの配列が異なっていることが多々ある. そしてドナー配列が異なると伝導性が金属, 超伝導, 半導体, 絶縁体と異なる. なぜならのはこの $1/U$ と t の大小関係が配列によって異なるからである. 有機伝導体の研究者はドナー配列のタイプごとにギリシャ文字(G)をあてて G-$(BEDT\text{-}TTF)_2A$ と書いて分類している. 代表的なドナー配列の模式図を図 2 に示した. このうち, αやβ′′では半導体を与えやすく,

κやβでは金属を与えやすい傾向がある[2]. なお, αやβ′′ではより金属に近いもの, κやβでははより半導体に近いものから超伝導体が発見されている.

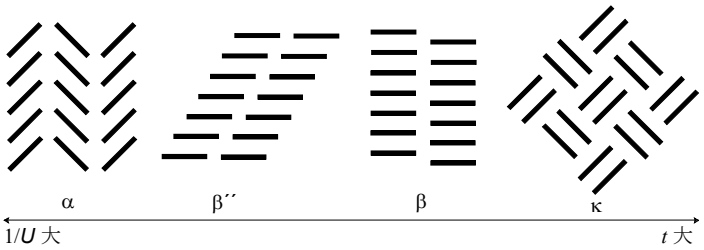


図 2 ドナー分子を長軸方向(図 1 なら横方向)から見た時のドナー層の分子配列の模式図.

さて「その 1」において, 1. 有機磁性伝導体, 特に有機ドナーと遷移金属アニオンとの塩に注目が集まっていること, 2. 伝導電子と磁性電子間との相互作用による数々の興味深い物性が報告されていること, 3. しかし, その物性は極低温でしか観測されていないこと, 4. それは伝導電子と磁性電子との相互作用(π-d 相互作用)が弱いためであること, 5. この問題を解決するために有機伝導体への有機ラジカルの導入が活発に行れてきていること, を紹介した. 有機ラジカルにおいて磁性を担う不対電子は最外殻の剥き出しの軌道に存在するため, 伝導電子との直接相互作用, ひいては大きな伝導電子-磁性電子相互作用の発現が期待できる. 私達はこのうち, 有機ラジカルにアニオンとなる置換基として-SO_3^-を導入し, この有機磁性アニオンを対イオンとする有機伝導体を作成してきた. 有機アニオンを用いる利点はこの他に, 有機合成の手法を使うことが出来ることである. 有機伝導体の対イオンとして今まで広く使われてきた無機アニオンよりも, 磁性などの機能を導入することが容易である. しかし, 大きな欠点がある. それは, このような機能性アニオンのサイズが無機アニオンと比べてずっと大きいことである. 例えば, 無機磁性アニオンとしてもっとも良く用いられている $FeCl_4^-$は原子 5 つからなるシンプルなものであるのに対して, 例えば初めて金属的挙動を示した有機磁性アニオン **1** は非水素原子 18 個からなり(水素を除いた原子数と分子サイズが比例すると一般的に考えられている), $FeCl_4^-$の 3 倍を超えている(図 3).

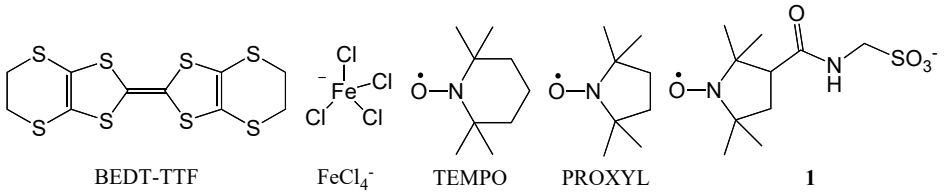


図 3 BEDT-TTF, $FeCl_4^-$, TEMPO ラジカル, PO ラジカル, アニオン **1** の分子構造

さて, アニオンが大きいと何が問題なのかについて続いて示す. 図 1 に模式的に示したように, アニオンは普通伝導に関与せず, ドナーが形成する伝導シートの隙間に収まっている. そこで, アニオンが小さければ(図 1 左), ドナー同士の重なる部分(図 1

中の点線参照）は大きくなる．これに対して，もし大きなアニオンを用いた場合，図 1 右に模式的に示した通り，ドナー同士の重なりは少なくなり，よって伝導性は悪くなると考えられる．実際，「その 1」で報告した通り，今までに TEMPO ラジカル(図 3)のスルホ誘導体を 30 種類以上作成したが，その BEDT-TTF 塩はすべて半導体であった．TEMPO よりも環の小さな PROXYL ラジカルを用いたアニオン **1** の BEDT-TTF 塩，β′′–(BEDT-TTF)$_2$**1** がやっと金属的挙動を示したが，金属的だったのは室温から 210 K までであり，それ以下では絶縁化してしまった．そこで，アニオンをさらに小さくすればより安定な金属が得られるのではと考え，PROXYL よりもいくらか小さな PO ラジカル（図 4）を用いたアニオン **2**（図 4）の BEDT-TTF 塩を作成したところ，このα-(BEDT-TTF)$_2$**2**·2H_2O 塩は室温から半導体(Mott 絶縁体)であった．よって，アニオンを小さくしていくことでより安定な金属を得ようとする手法はあっけなく破綻した．さらに，今のところ，簡単に手に入るかまたは簡単に合成でき安定な，PO よりも小さな安定ラジカルを見つけることが出来ていない．2008 年修士課程を修了した山下は，修了間際の 2 月にこの状況を打開するすばらしい結果を生み出して卒業した．その結果とその後の実験で明らかになったことを今回この研究ノート「純有機磁性金属の開発 – その 2」で紹介する．

(2) アルキル鎖の長い PO ラジカル誘導体アニオンを含む有機磁性伝導体の開発

さて，卒業を間近に控え，山下は NH と SO_3^-をつなぐアルキル鎖について，半導体の BEDT-TTF 塩を与えたアニオン **2** の-CH_2-よりも敢えて長い-CH_2CH_2-を導入したアニオン **3** を合成し（図 4），BEDT-TTF と錯形成[3]を行った．得られた錯体，κ–β′′-(BEDT-TTF)$_2$**3** の結晶構造を明らかにし（結晶構造については後で述べる），伝導度測定を行った（ログノートを見ると，伝導度測定は修論発表の 10 日ほど前の 2/6 に行ったことになっていた）．その後，数度の再現性確認をした．その結果を図 5 に示す．

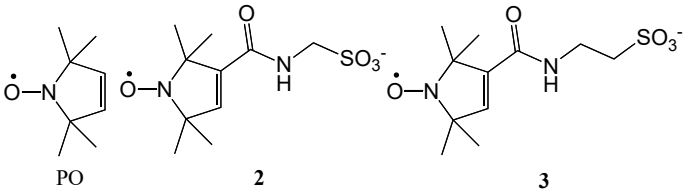


図 4 PO ラジカルとアニオン **2**、**3** の分子構造

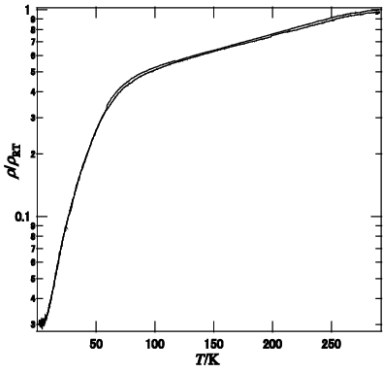


図 5 κ-β′′-(BEDT-TTF)$_2$**3** の電気抵抗率の温度依存

電気抵抗率は室温から温度の低下と共に低下し，70 K ぐらいからはやや急激に低下し，当研究室で実現できる最低温である 1.7 K まで低下を続けた．よってこの塩は念願の，極低温まで安定な金属であった．この塩は有機ラジカルを含む系では

世界で初めての安定金属である．またこの結果は，非水素原子 19 個程度の大きさなら金属を与えることが可能なことも証明した．

(3) κ–β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** のドナー層の構造と電子構造

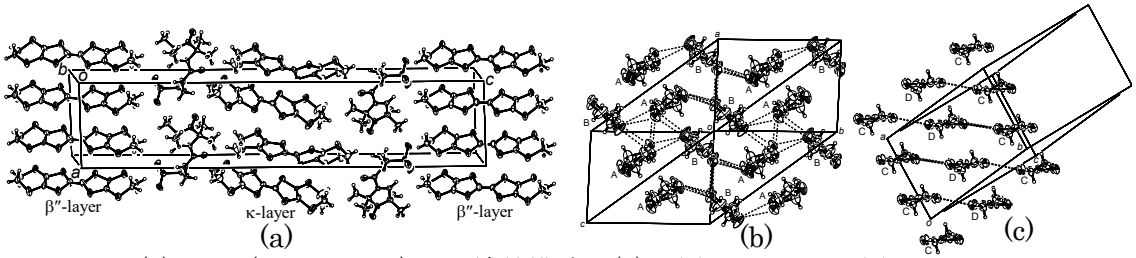


図 6 (a) κ-β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** の結晶構造．(b) κ-層、およびβ´´-層のドナー配列

X 線結晶構造解析の結果，この塩は 2:1 塩，κ–β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** であることが判った．続いてこの塩の結晶構造を示す（図 6）．この結晶中には2種の配列をもつドナーシートが *c* 軸に沿って交互に並んでいて（図 6a），一つがκ-層（図 6b），もう一つがβ´´-層（図 6c）であった．κ-層が金属を与えやすいことは前にも述べた．さて，この塩は 2 対 1 塩であるため，ドナーは平均+0.5 価である．この結晶中には 4 つの独立なドナー分子，A, B, C, D が存在（図 6b, c）している．この 4 つのドナーの結合距離を調べることにより，ドナーの実際の価数を推定することができる．その結果，A, B, C, D はそれぞれ+0.17, +0.83, +0.85, +0.60 価で，全体の価数+2 で規格化すると，+0.14, +0.67, +0.70, +0.49 価となった．特にκ-層の A 分子と B 分子の価数の差は大きく，顕著な電荷分離（電荷がドナー層内で均一に分布していない）が起きているようである（図 7）．電荷分離が起きている場合は一般的に半導体的のはずである．

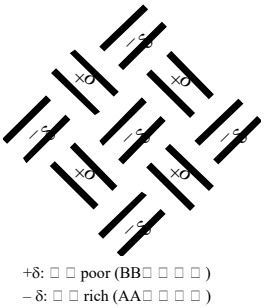


図 7 κ-層の電荷分離の模式図

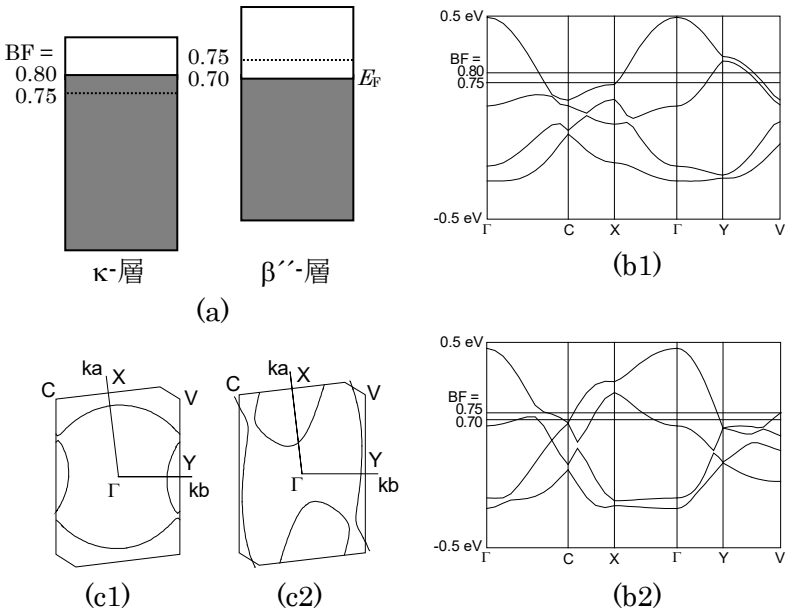


図 8 κ-β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** のバンド構造．κ-層とβ´´-層のエネルギー相関(a)、κ-層(b1)とβ´´-層(b2)のバンド分散、およびκ-層(c1)とβ´´-層(c2)のフェルミ面．

続いてこの塩のバンド構造について考察する. まず, 上述のドナーの価数からκ-層とβ′′-層のバンドフィリング(BF)が計算でき, それぞれ0.80と0.70であった. バンドには最大 2 つの電子が入れるので, ドナーがすべて+2 価なら BF は 0.0, +1 価なら 0.5, 0 価なら 1.0 となる. この塩は+0.5 価なので 0.75 になる. 図 8a にバンド構造の模式図を示した. κ–層がβ′′-層よりも BF が大きいことと, 両者のバンド幅がほぼ同じであること(図 8b)より, 今のところ, κ–層よりもβ′′-層のほうがエネルギー的に上に位置していると考えている(図 8a). このため, κ–層とβ′′-層のフェルミレベルを合わせるために, β′′-層からκ–層へ電子移動が起きたと推測している. 続いて, 結晶構造に基づき, 強結合近バンド計算を行った. 図 7b にバンド分散を示した. バンド幅はほぼ同等であった. 図 8c にフェルミ面を示した. この計算では, 電荷分離は考慮されていない. どちらの層もフェルミ面を有していて, どちらの層も金属的である可能性もある. というわけで今のところまだ, κ–層とβ′′-層のどちらも金属的なのか, どちらかが金属的で, もう一方は半導体的なのかは明らかになっていない.

(3) κ–β′′-(BEDT-TTF)$_2$**3** におけるドナーとラジカルの接触

この塩についてもっとも興味が持たれることは, 遍歴電子(金属電子, 自由電子のこと)と局在電子(ラジカル上の磁性電子)との相互作用の有無である. これについて, まずは結晶構造から議論する. まず, 図 6a のアニオン層を見てみると, 少し見にくいが, -SO_3^-基がβ′′-側を, PO ラジカルのスピン中心である>N-O· がκ-層側を向いていることが分かる. この模式図を図 9 左に示す. このアニオン層の異方性が 2 種のドナー配列を与えたのかもしれない.

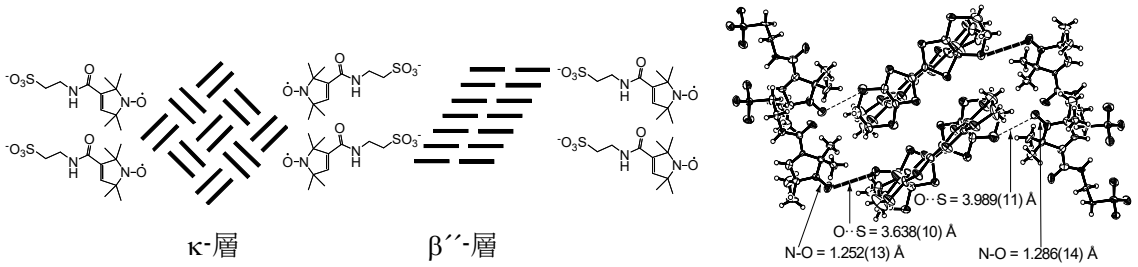


図 9 (左) 結晶構造の模式図. 実際はドナーの長軸方向は紙面水平方向を向いている. (右) κ-層のドナーとラジカルとの短距離接触.

実際, κ-層のドナーの硫黄原子とラジカルのスピン中心の酸素原子との間に短距離接触(S…O = 3.638(10) Å)が観測された(図 9 右の太点線). これは硫黄と酸素のファンデルワールス半径の和(3.37 Å)よりは長いものの, 磁気的にほとんど影響が無くなると考えられている 6 Å よりはずっと短く, なんらかの相互作用があることを示唆している. また, ラジカルの酸素原子間のO…Oの距離はもっとも短いところで5.880(13) Åであり, ラジカル間に直接の磁気的相互作用はほとんど無いものと思われる. なお, この塩で

はアニオン2つが結晶学的に独立であり，もう一つのアニオンはドナーとの間に0.35 Åほど長いS…O接触(3.989(11) Å)を持っていた（図9右の細点線）．さて，もう一つ注目すべき特徴がある．独立なアニオンのうち，長いS…O接触を持つ方のPOラジカルのスピン中心N-Oの結合距離は1.286(14) Åと，TEMPOラジカルで観測されている値(1.27-1.30 Å)の範囲内であるのに対して，短い S…O 接触を持つ方のアニオンでは1.252(13) Åと0.03 Å程度短かった．続いてこの意味について考える．当研究室の中辻教授により以前，TEMPOラジカルが酸化されてカチオンになった分子が作成され，X 線結晶構造解析により分子構造が明らかになっている．これによると，TEMPO カチオンのN-O距離は1.195(5) Åであった．これは，中性のTEMPOと比べて約0.09 Å短い．κ–β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** にて観測された短い方の N-O 距離は，このカチオンと比べればずっと長い．そこで私達は，このPOラジカルからκ-配列の方のドナー層へ部分的電子供与が起きているのではと考えている．PO ラジカルと短い接触を持っているドナーはA分子であり，この分子の価数が一番小さい（電子が多い）ということと矛盾しない．この様子を模式的に図10に示した．Aのダイマーが電子poorでBのダイマーが電子 rich なチェッカーボードのような電荷分離が起きている（図 7）．もし，バンドフィリングの差がこの電子供与によってのみ起こっているとすれば，PO ラジカルから供与された電子約0.2個分をBEDT-TFのκ-層が受け取っていることになる．この S…O 接触がκ-層の電荷分離を引き起こしているのかもしれない．この結果は，ドナーとラジカルの間の強い相互作用の存在を示唆する．

(4) κ–β´´-(BEDT-TTF)$_2$**3** の磁化率測定

ドナーとラジカルの間に本当に強い相互作用があるのかどうか確認するために Quantum Design の MPMS-5SH (2-300 K) および MPMS-XL5 に IQUANTUM iHelium3 (0.5-2 K)を組み合わせた SQUID 磁束計によって，粉末サンプルを用いて測定を行った．結果を図 11a に示す．磁化率の温度依存（χ-T プロット）は1 K付近になだらかな山を作り，それより低温側では磁化率は温度の低下に伴って減少している．この磁化率の落ちは反強磁性転移であるかもしれない．もし，反強磁性転移なら，磁化率に異方性があるはずである．この塩は細い針状結晶として得られるので，細いキャピラリーに結晶を詰めることにより成長軸方向(//b)に揃えた結晶の束を作って，SQUID 測定を行い，b 軸に平行に磁場をかけた場合と垂直に磁場をかけた場合の磁化率を測定した．測定の結果，異方性は観測されなかった(図 11b)．これより，この磁化率の落ちが反強磁性転移である可能性は無くなった．実際，粉末サンプルの結果

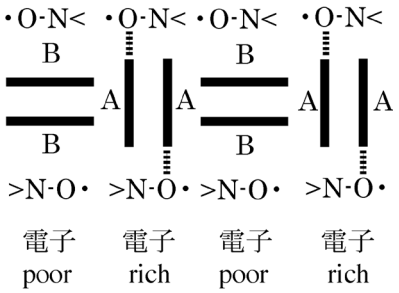


図 10 ドナーκ-層とラジカルスピン中心との相互作用の模式図.

は 1 次元ハイゼンベルグ交互鎖モデル(S = 1/2)にフィットすることが出来（図 11a の破線），スピン濃度は 0.975，相互作用定数 J_1 = -0.80，J_2 = -0.69 K であった．スピン濃度が 1 に近いということは，S = 1/2 スピンを 1 つ持っている PO ラジカルからの寄与と考えられる．さて，ドナー層の磁化率への寄与($\chi_{\mathrm{BEDT\text{-}TTF}}$)を見積もるために，このハイゼンベルグ項を全磁化率から差し引いた．この残りを図 11c に示す．3-5 × 10^{-4} emu/mol は一般的な有機金属の Pauli 常磁性（遍歴電子が示す磁性）と同等であり，この塩が金属的であることを示唆し，また，電荷分離などは起きていないと考えられる[4]．小さな負の相互作用定数(J_1 と J_2)は，ショートレンジの弱い反強磁性相互作用の存在を示唆している．さて，もう一度結晶構造を見てみると(図 11d)，アニオン層の中でアニオンは -SO_3…HN-の水素結合によって 1 次元鎖を形成していて，その鎖に沿ってそれぞれ 5.880(13)および 5.935(11) Å の O…O 直接接触がある．この鎖に沿って PO ラジカルが 1 次元的に相互作用しているのかもしれない．しかし一般的に，6 Å 弱の O…O 接触は，1 K に近い相互作用定数が観測されるのには遠すぎる．よって，κ-層の遍歴電子を介してして PO ラジカルが相互作用している可能性も捨てられない．しかし，いずれにせよ，相互作用は 1 K 以下であり，結晶構造から期待されるほどには大きくなかった．よってつまり，結晶構造解析の結果と磁化率の結果に矛盾がある．磁化率には現れないが遍歴電子と局在電子との間に相互作用があるようなモデルを考えることが出来るのかもしれない．今後の実験によってこれらのことを明らかにしていくつもりである．以上の結果について詳しくは[5]および[5]に取り上げられている参照文献を参照されたい．

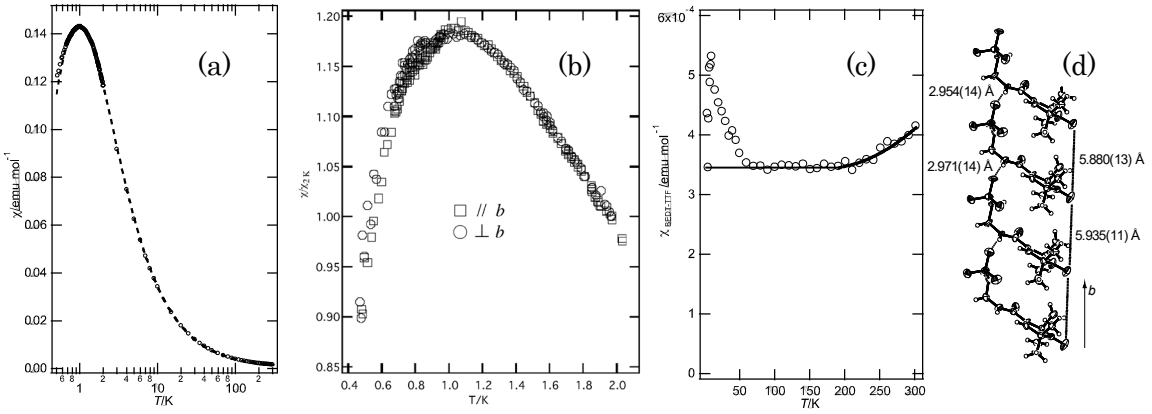


図 11 (a)粉末サンプルのχTプロット、(b)配向サンプルのχTプロット、(c)粉末サンプルの$\chi_{\mathrm{BEDT\text{-}TTF}}$-$T$プロット、(d)アニオン層中のアニオンの水素結合 1 次元鎖.

(5) 補足　金属が得られるアニオンの大きさについて

有機アニオンを対イオンとする BEDT-TTF 塩で金属的挙動を示す塩は，私の調べた限りでは（2004 年以前については有機アニオンを用いた有機伝導体についての総説

[6]により，それ以後に関してはCSD [Cambridge Structural Database]を用いて，X線構造解析の出来ている BEDT-TTF 塩についてはすべて調べた），15 種類しかない．負電荷 1 当たりの非水素原子数では，7 個から 19 個に広がっている．非水素原子数 10 個以下で 3 種，11～15 個で 9 種，16 個以上で 3 種だった．この中ではアニオン **3** が 19 個でもっとも大きかった．

(6) まとめ

κ–β′′-(BEDT-TTF)$_2$**3** が得られ，安定有機ラジカルを含む物質で初めて低温まで金属的であった．よって，純有機磁性伝導体においても初めて遍歴電子と局在電子の相互作用を議論できる系を作成することが出来たと自負している．実際，結晶構造解析の結果，伝導電子と磁性電子の軌道間に接触があり，さらに PO ラジカルから BEDT-TTFドナーへの電子供与も示唆され，強い相互作用の発現が期待された．しかし，磁化率測定によって観測された相互作用定数は 1 K 以下と小さく，期待通りではなかった．さらに相互作用の大きな物資を開発することを目的に研究を続けている．いつになるかは分からないが，遍歴電子と局在電子との間に強い相互作用を持つ塩を作成することができたら，「研究ノート その 3」で紹介したい．

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．1.6-1.7 K の低温を得るために，分子科学研究所の薬師グループから使わなくなった 2 重のガラスデュワーをいただいた．また，当時技術課長であった加藤清則先生に分子研中を探していただき，やはり使わなくなった排気量の大きなポンプをいただいた．このクライオスタットの立ち上げにおいて様々なトラブルが起き，低温センターの小山岳秀先生にはいろいろと教えていただいた．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．また，2-0.5 K での磁化率測定では，大阪府立大学の細越研究室所有の装置を用い，細越裕子教授に測定していただいた．

参照文献

[1] 「純有機磁性金属の開発 ― その 1」圷広樹，兵庫県立大学理学部 低温センターだより，**2**, 9 (2009).

[2] もちろん，κ–やβ-配列をとる塩でも半導体的なものも，逆にα–やβ′′-配列をとる塩でも金属的なものがあるなど，例外も多々ある．これは，たとえ同じ配列であっても，アニオンの大きさや形によっては，1/U と t の大小関係が変化するためである．アニオンが小さい方が伝導性の良い塩が得られやすいと信じられているのもこのためである．

[3] BEDT-TTF 塩の作成は電解結晶成長法により行っている．合成した **3** アニオンのテトラフェニルホスホニウム（有機カチオン）塩（黄色）を電解質として BEDT-TTF（オレンジ色）と共に溶媒（クロロベンゼンとアセトニトリル(5%)の混合溶媒）に溶かし，H 型のセルに入れ，白金電極を2本挿し，その間に0.1~0.3 μAの電流を流した．数日でアノード（+極）に黒色の細長い結晶がはえてきて，1 週間程度の後，電極を取り出して結晶を収穫した．

[4] 図 11c には 2 K 以下のデータを載せていない．2 K 以下ではフィット（図 11a）があまり合っていないため，データに信頼性がなかったからである．1 次元ハイゼンベルグ交互鎖モデルには正確には従っていないのかもしれない．

[5]「A Purely Organic Paramagnetic Metal, κ–β´´-(BEDT-TTF)$_2$(PO-CONHC$_2$H$_4$SO$_3$), Where PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical」 H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi and S. S. Turner, *Chem. Mater.* (2011) in press. (DOI:10.1021/cm100984z)

[6]「Conducting Organic Radical Cation Salts with Organic and Organometallic Anions」 U. Geiser and J. A. Schlueter, *Chem. Rev.*, **104**(11), 5203 (2004).

研究ノート 2

物性・デバイス工学部門 電気物理講座
教授　中村 龍哉

低温磁性を利用したリチウムイオン二次電池正極材料の研究

(1) リチウムイオン二次電池正極材料

リチウムイオン電池は，充放電時に正極・負極ともにその構造を変化させることなく（ただし結晶格子の膨張・収縮は起きる），リチウムイオンが挿入・脱離できる材料を用いている．充放電過程において，リチウムイオンが電極物質間で挿入・脱離を繰り返すだけであることから，ロッキング・チェア型あるいはシャトル・コック型と呼ばれており，従来の電池と比べて充放電の繰り返しに対して安定，長寿命でありサイクル特性に優れているという特徴を有している．この電池の基本的な性能は，使用する材料によって大きく左右される．特に正極材料はこの電池の電圧だけでなく，容量・可逆性などに対しても重要な役割を担っている．

このリチウムイオン電池正極材料には，Li^+が挿入・脱離の際に収容されるべきサイトと，その Li^+が挿入・脱離の際に拡散可能な経路が必要である．また，Li^+の挿入・脱離にともなって電荷補償を担う役目をする化学種が必要であり，これには一般的に遷移金属イオンが用いられている．このようなことから，リチウムイオン電池正極材料はリチウムイオンを含有した遷移金属酸化物が一般的に用いられているのである．既に実用化されている $LiCoO_2$ をはじめとするこれらの遷移金属酸化物正極材料は，Goodenough らの研究に端を発している．Li^+の挿入・脱離にともなって電荷補償を担う遷移金属イオンの酸化・還元が起こり，この酸化・還元電位が正極材料の電位を決定しているのである．このように考えると，リチウムイオン電池正極材料の主役はあくまでも Li^+であるが，遷移金属イオンが名脇役として働いているのである．即ち，遷移金属イオンの電子状態が正極材料の電気化学特性に大きく影響を及ぼしている．遷移金属イオンの電子状態が反映される代表的な物性といえば磁性である．リチウムイオン電池正極材料中の遷移金属イオンは通常よりも高い価数となっていることからも，これらの化合物の磁性は興味深いものと思われる．また，磁性を研究することでこれら正極材料の物質合成，電気化学特性の推測に役立つさまざまな情報が得られることも期待される．

(２) ニッケル酸リチウムの非化学量論性と磁性

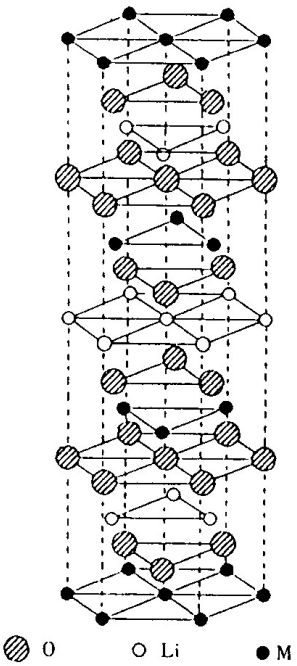


Fig. 1 Crystal structure of a layered rock-salt compounds.

代表的な正極材料は $LiMO_2$（M:遷移金属）で表される層状岩塩型の酸化物である．層状岩塩型とは，酸素イオンの最密充填面に対して垂直な方向，すなわち岩塩構造の格子の(111)の方向に，交互に Li と遷移金属イオン M が規則的に配列したものである（Fig. 1）．現在実用化されているほとんどのリチウムイオン二次電池の正極材料はこの層状岩塩型の $LiCoO_2$ である．残念なことにこの化合物中の酸素六配位位置に存在する Co^{3+}は低スピン状態にあるため，非磁性イオンとなっているので磁性研究の対象としてこの化合物は余り興味あるものではない．Co が稀少で高価な金属であることから, Co を Ni で置き換えた $LiNiO_2$, あるいはこの $LiNiO_2$ をベースに様々な置換金属を導入したものが正極材料として様々な角度から研究されている．またこの $LiNiO_2$ は $LiCoO_2$ とまったく異なっており磁性研究の対象としても非常に興味深い化合物である．理想的な構造の $LiNiO_2$ では，低スピン状態にある Ni^{3+}のスピン（S = 1/2）が二次元三角格子を形成している．しかも最近接の Ni^{3+}のスピン同士は反強磁性的に結合することが予想される．このため，この $LiNiO_2$ は二次元三角格子反強磁性体という大きなフラストレーションを内包した系であり，低温で非常に興味のある磁性を有することが示されている．磁化率測定から 210 K 以下の低温でフェリ磁性らしき現象が見られるにもかかわらず，中性子回折の結果からは 1.3 K の低温まで長距離の反強磁性秩序が見られないという報告もあれば，磁化率の測定から T_C = 65 K の非常に弱い二次元の強磁性体であるという報告もある．また，240 K 以下の低温で磁化率が Curie-Weiss 則からはずれ，40 K 付近から急激に大きくなり，この温度以下では磁化の緩和時間が異常に長くなり，しかし，磁気エントロピーは低温まで緩やかに減少し，40 K 以下でも有限な値を持っていることから，210 K 以下でスピンの短距離相関が発生，40 K 以下の温度では長距離の磁気秩序はなくスピン凍結が起きていると解釈しているグループもある．彼らはまた Ni^{3+}の一部を非磁性イオンである Co^{3+}で置換してスピンフラストレーションを制御すると，高温でのスピン相関は強くなり，低温でのスピン凍結は抑制されるとも報告している．これほどまでに意見が食い違う理由は，じつはこの $LiNiO_2$ なる化合物は，

その組成が試料の作製方法等によって化学量論組成からずれてしまう非化学量論性化合物であることに起因している．Ni^{3+}が不安定で還元されやすいので，高温での焼成･合成の際に,原料のリチウム塩が揮発してLi^{+}の欠損が起きやすい．このため，Li^{+}のイオン半径に近い Ni^{2+}が混入した化合物となり，実際に得られる化合物は $LiNiO_2$ と NiO を端組成とした固溶体，即ち，非化学量論組成の$Li_{1-X}Ni_{1+X}O_2$なる化合物である．イオン配置を考慮した書き方をすると，

$$(Li^{+}{}_{1-X}Ni^{2+}{}_{X})[Ni^{3+}{}_{1-X}Ni^{2+}{}_{X}]O_2$$

ここで，() は酸素六配位の 3a サイト，[]は酸素六配位の 3b サイトを表している．この Ni^{2+}自体が電気化学的に不活性であることに加えて，Li^{+}のサイトに浸入することで Li^{+}層内での Li^{+}の二次元拡散を阻害するため，電池反応に悪影響を与えることが知られている．

では，磁性の観点から，この化合物を考えてみよう．化学量論組成の X=0.0 のとき， c 面間の Ni^{3+}の磁気モーメントの交換相互作用は，その間に酸素の層が二枚とLi^{+}の層が一枚介在しているため充分に無視できる．このため，$LiNiO_2$は二次元的な磁性体である．二次元三角格子を形成している Ni^{3+}の磁気モーメントは，c 面内の他の 6 つのNi^{3+}の磁気モーメントと酸素イオンを介して約 90°の角度で結合している．このため c 面内での Ni^{3+}-Ni^{3+}の交換相互作用は非常に弱く，反強磁性結合であると考えられている．この化合物に非化学量論性が導入されると，Li^{+}層内に存在する Ni^{2+}を経由した三次元的な交換相互作用のネットワークが形成される．しかも，このLi^{+}層内に存在するNi^{2+}の磁気モーメントと三角格子状のNi^{3+}あるいはNi^{2+}の磁気モーメントの間には,酸素イオンを介して約 180°の角度で結合するものも存在しているため，c 面内のNi^{3+}-Ni^{3+}の交換相互作用と比べて，この c 面間の磁気モーメントの交換相互作用が強いことが期待される．このように考えると，$LiNiO_2$ では化学量論性からのズレが小さくても，Li^{+}層内に存在するNi^{2+}が，この化合物の磁性にかなり大きな影響を及ぼすことになる．この非化学量論性の観点からこれまでの研究・報告の結果を見てみると，必ずしも良質なサンプルを用いて実験を行っているとはいえず，このため結果・解釈が大きく食い違っているものと考えられる．これまでの研究の中では高野・菅野らのグループが，最も良質の試料を用いた実験を行いその結果を報告している．彼らによると， c 面内での Ni^{3+}-Ni^{3+}の交換相互作用もじつは弱い強磁性結合であり，静電エネルギーを考えると Ni^{2+}はクラスターを作りやすく，c 面間でのNi^{2+}-Ni^{3+}の交換相互作用は強磁性的結合，Ni^{2+}-Ni^{2+}では反強磁性的結合である．このため，Li^{+}層内に存在する Ni^{2+}によって，その周辺にフェリ磁性的なクラスターができ，低温で観測された自発磁化がこのフェリ磁性クラスターによるものであることも指摘している．このように$Li_{1-X}Ni_{1+X}O_2$の非化学量論性は，電極特性だけでなく，低温でのこの化合物の磁性にも大きな

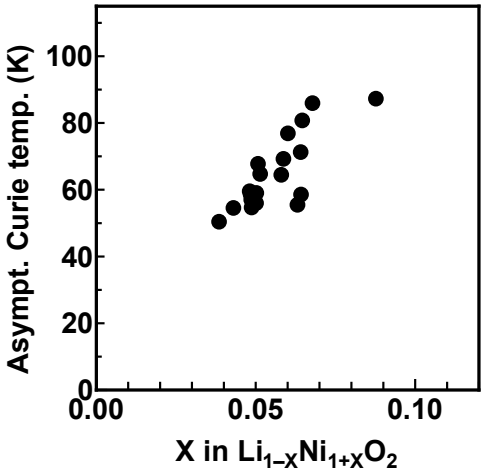


Fig. 2 Asymptotic Curie temperature versus non- stoichiometry in $Li_{1-X}Ni_{1+X}O_2$.

影響を与える．そこで，磁性を通してこの化合物の非化学量論性を捕らえることができれば，この化合物の電極特性を考察する上でも大いに有益な情報が得られるものと期待できる．このような観点から我々が行った実験結果の一部を以下に紹介する．水酸化ニッケルと水酸化リチウムの原料粉末を乾式で充分に混合したのち酸素気流中, 600～800 ℃の温度で固相反応させ $Li_{1-X}Ni_{1+X}O_2$ 化合物を作製し，粉末 X 線回折パターンの Rietveld 解析からこの化合物の非化学量論性 X を算出した．また，これらの試料の低温での磁化率を測定し，200 K 以上の磁化率に対して Curie-Weiss 則を適用して，漸近キュリー点を算出した． Fig. 2 に，非化学量論性のパラメータ X の関数として，漸近キュリー点の変化の様子を示す．非化学量論性の度合い X が大きくなると，低温の磁化率が増大し，漸近キュリー点は正でその絶対値が大きくなっていることがわかる．Li^+層内に存在する Ni^{2+}を経由した三次元的な交換相互作用のネットワークが形成され，c 面間の Ni^{2+}-Ni^{3+}の強磁性結合の寄与が大きくなること，フェリ磁性的なクラスターによって自発磁化が形成されることなどが要因となっているものと考えられる．漸近キュリー点は X が小さくなるとともに減少しているが，残念ながら X<0.04 の良質な試料が得られていないので, はたして $LiNiO_2$ の漸近キュリー点が正負どちらの値を取るかは明確ではない．いずれにしてもこの化合物の本来の c 面内の Ni^{3+}-Ni^{3+}の交換相互作用は非常に弱いものである．また，漸近キュリー点を非化学量論性の目安として用いることができることもわかった．

(３) 高電圧正極材料 Li-Mn-Ni スピネル酸化物の磁性

$LiMn_2O_4$ スピネル酸化物の Mn の一部を，他の遷移金属イオン M で置換すると，Mn^{3+}/Mn^{4+}の酸化・還元に伴う 4 V 付近での充放電以外に，置換遷移金属の酸化・還元（M^{2+}/M^{3+}，M^{2+}/M^{4+}，あるいは M^{3+}/M^{4+}）に伴い，異なった電圧での充放電が現れる．Ni を含有した Li-Mn スピネル酸化物では，Ni^{2+}/Ni^{4+}の酸化・還元に伴う充放電が 4.7 V 付近に現れる．リチウムイオン電池の電圧は，正極材料と負極材料の電位差で決定されるので，より高い電位を発生することができる正極材料を用いるということは，負極に用いる材料のバリエーションが広くなるということにもなる．ただし，電池に用いる有機電解液の選択が難しくな

るという点も考慮しなくてはならない．このため，高電圧を発生させることが可能な電極材の探索は，有機電解液に代わる固体電解質の研究と密接な連携を図ることが重要であるが，ここでは本題から外れるので詳しい議論は他に譲ることにする．

この Li-Mn-Ni スピネル酸化物を，硝酸塩と酢酸塩の混合水溶液を用いたゾルゲル法にて作製した．混合水溶液を加熱してゲル化させ，このゲルを大気中 300 ℃にて熱分解，得られた試料を酸素気流中で 10 時間熱処理，炉冷して試料を調製した．はじめに，熱処理温度を 700 ℃として，Ni の置換量を変化させた試料を作製した（$LiMn_{2-X}Ni_XO_4$: X=0.0～0.5）．得られた試料はいずれも立方晶スピネル構造の単相であり，Ni の置換量が増加すると格子定数はほぼ直線的に減少した．4.2～300 K における磁化測定の結果を Fig. 3 に示す．Ni の置換量が増加すると磁化率が急激に大きくなり，磁化率－温度曲線は反強磁性的なものから強磁性的なものへと変化していることがわかる．また，これに伴い，漸近キュリー点も負の値から正の値へと変化することがわかった．次に，Ni の置換量を X=0.5 で一定として，熱処理温度を変化させて試料を作製した．熱処理温度が高くな

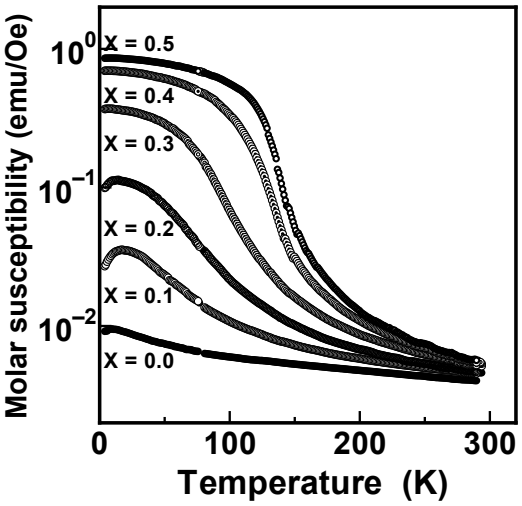


Fig. 3 Magnetic susceptibility versus temperature for $LiMn_{2-X}Ni_XO_4$.

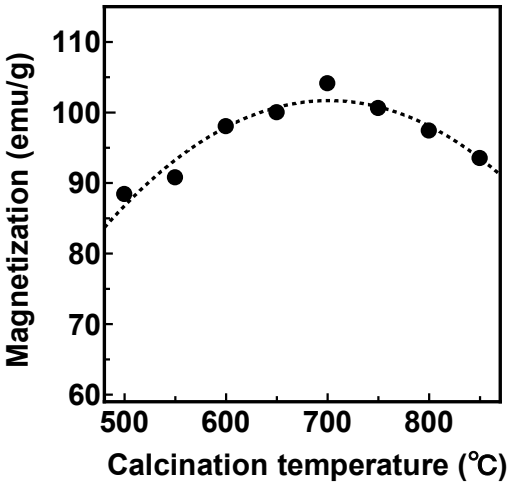


Fig. 4 Magnetization at 4.2K versus the calcination temperature in $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$.

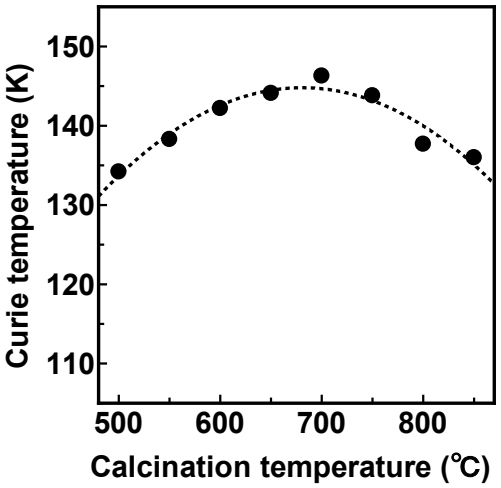


Fig. 5 Ferrimagnetic Curie temperature versus the calcination temperature in $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$.

るとともに格子定数は減少し，熱処理温度が 700 ℃付近で格子定数は最小値（a=0.8168[nm]）をとり，さらに熱処理温度が高くなると今度は格子定数が大きくなるとともに，わずかに不純物相として NiO が存在することがわかった．低温での磁化測定の結果，これらの試料はいずれも強磁性体であった．熱処理温度が高くなると，キュリー温度，低温での磁化の値ともに増大し，熱処理温度が 700 ℃付近で両者は最大値（キュリー温度は 145 K，4.2 K での磁化値は 105 emu/g）をとり，さらに熱処理温度が高くなると今度はキュリー温度，低温での磁化値はともに減少した（Fig. 4 および 5）．

これらの磁性の変化は，以下のように考えられる．粉末 X 線回折パターンを Rietveld 法によって解析した結果，Li-Mn-Ni スピネル酸化物 $LiMn_{2-X}Ni_XO_4$ は，次のようなイオン配置を有していることがわかった．

$$(Li^{+})[Mn^{3+}{}_{1-2X}Mn^{4+}{}_{1+X}Ni^{2+}{}_{X}]O_4$$

ここで，() は酸素四配位の 8a 位置，[]は酸素六配位の 16d 位置を表している．すなわち，Li^{+}は酸素四配位の 8a 位置，Mn^{3+}，Mn^{4+}および Ni^{2+}は酸素六配位の 16d 位置を占めている．この化合物中の磁性金属イオン間の交換相互作用は，いずれも酸素イオンを介在した結合角度が約 90° の超交換相互作用であり，Kanamori-Goodenough の法則から，Mn^{3+}-Mn^{3+}，Mn^{3+}-Mn^{4+}および Mn^{4+}-Ni^{2+}は反強磁性結合，Mn^{4+}-Mn^{4+}および Ni^{2+}-Ni^{2+}は強磁性結合であることが予想される．Ni の置換量が増大するに伴って，格子定数が減少し，漸近キュリー点が負から正に変化する．これは，イオン半径の大きな Mn^{3+}に代わってイオン半径の小さな Mn^{4+}が増加し，Mn^{3+}-Mn^{4+}の反強磁性結合の数が減少，Mn^{4+}-Mn^{4+}と Ni^{2+}-Ni^{2+}の強磁性結合の数が増加するためである．そして，Ni の置換量が X=0.5 と最大となると，この化合物はフェリ磁性体となり，Mn^{4+}の磁気モーメントと Ni^{2+}の磁気モーメントの差が磁化となって現れる．このときの磁化の計算値は約 108 emu/g となり，実験で得られた最大値とほぼ対応しており，700 ℃で作製した試料が最も化学量論組成に近いものであることがわかった．また，700 ℃よりも高温で作製した試料においては，熱平衡状態において高温下で酸素の活性度が低下，Mn の平均価数が低下するため，Ni^{2+}の一部がスピネル格子中に含まれず不純物相 NiO として析出したものと考えられる．すなわち，スピネル酸化物中の Ni の置換量が減少しているため，格子定数は大きくなり，漸近キュリー点および磁化の値が低くなったものと考えられる．一方，700 ℃以下の低温で合成された試料については，熱平衡よりはむしろ反応の速度論的な観点からの議論が必要であると考えられる．高温作製試料と同じように格子定数は大きくなり，漸近キュリー点および磁化の値が低くなることから，Ni の一部が速度論的な問題から結晶性の悪い状態で残存し，スピネル格子中にとりこまれていないものと推測している．

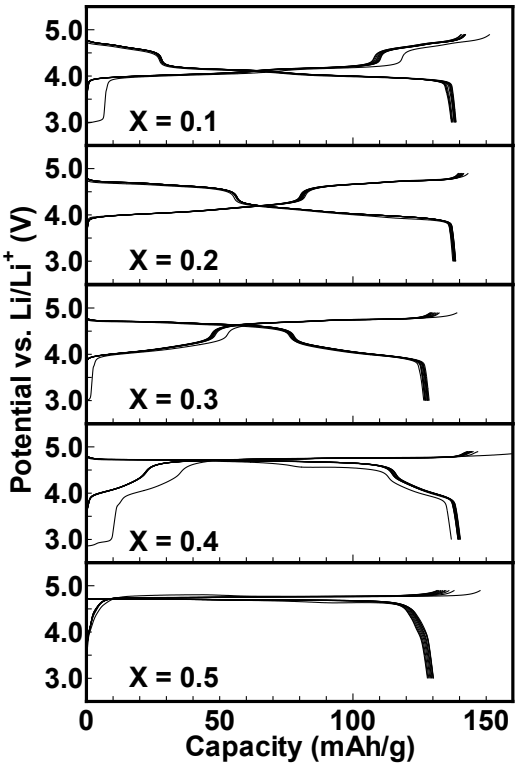


Fig. 6 Electrochemical redox potential profile of an $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$/Li metal cell.

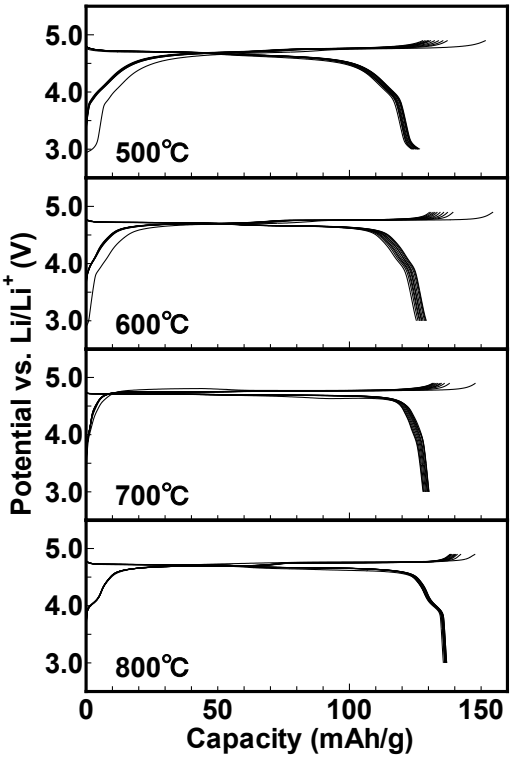


Fig. 7 Electrochemical redox potential profile of $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ cathodes, prepared at various temperatures.

これらの試料を用いて PTFE およびアセチレンブラックと混合して正極合剤とし，負極に Li 金属，電解液に 1.0 M-$LiPF_6$／EC-DMC 有機電解液を使用して作製したハーフセルの電気化学特性（充電の上限電圧 4.9 V，放電の下限電圧を 3.0 V とした）を Fig. 6 および 7 に示す．充放電時に，4 V 付近および 4.7 V 付近に電圧の平坦部が見られ，Ni の置換量が増加すると，4 V の平坦部は短くなり，4.7 V の平坦部が長くなることがわかる．これを 3.0～4.4 V までの充電容量と 4.4～4.9 V までの充電容量にわけてみると，Ni の置換量が増大すると，前者は直線的に減少，一方，後者は直線的に増加しており，両者の総和はほぼ一定（約 140 mAh/g）となっている．また，Fig. 7 から，熱処理温度が 700 ℃のものの充放電曲線には 4 V の平坦部がほとんど見られないのに対して，高温・低温作製試料の充放電曲線には 4 V 付近にわずかにではあるが平坦部が見られる．この 4 V 付近の平坦部は Mn^{3+}/Mn^{4+}の酸化・還元に伴うものであることからも，700 ℃で作製した試料が最も化学量論組成に近いものとなっていることがわかり，遷移金属イオンの電子状態が，電気化学特性，および低温での磁性に影響を与えていることが確認された．

(4) まとめ

リチウムイオン二次電池正極材料の磁性を，これら化合物の非化学量論性の観点から議論した．これら正極材料の非化学量論性は，この材料の電気化学特性である酸化・還元に伴う電気容量，酸化・還元電位，化合物中でのリチウムイオンの拡散係数などに大きく影響を与える．したがって，これらの正極材料の特性が，最終的なリチウムイオン二次電池の電池容量，電池電圧，充放電時の電流レート特性，充放電の繰り返しサイクル特性を大きく左右することになる．一般的には，これらの電気化学特性は，リチウム金属を負極に用いたハーフセルで評価される．しかし，これらの非化学量論性は，これらの化合物の磁性にも多大な影響を与える．望ましくは，これら化合物の非化学量論性については，電気化学的な手法と磁性を用いた手法の両側面から研究し，ひとつの手法に頼ることなく様々な角度からの情報を得ることが必要である．このようにして得られた結果を物質探索のなにがしかの指標として，更なるリチウムイオン二次電池正極材料の高性能化に貢献できるものと期待している．

6. 寒剤を用いた研究実績

Electrophysics 電磁物性学

2009 年度

国内外学会等

1. 小山岳秀・阿部真依子・水戸毅・上田光一・小原孝夫・鈴木博之（物材機構）: YbPtSb の NMR, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).
2. 水戸毅・中川原圭太郎・石田卓磨・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 $YbCo_2Zn_{20}$ の NMR/NQR II, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).
3. 中川原圭太郎・水戸毅・石田卓磨・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（東大物性研）・上床美也（東大物性研）: 重い電子系 $YbCo_2Zn_{20}$ の NMR/NQR III, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).
4. 水戸毅・中川原圭太郎・石田卓磨・小山岳秀・上田光一・小原孝夫・水牧仁一朗（JASRI）・河村直己（JASRI）・松林和幸（東大物性研）・才賀裕太（東大物性研）・宗像孝司（東大物性研）・上床美也（東大物性研）: 磁性−非磁性転移点近傍にある $YbCo_2Zn_{20}$ の磁場依存性, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).
5. 水戸毅: 重い電子系 $YbCo_2Zn_{20}$ の NMR/NQR, 新学術領域重い電子系の形成と秩序化 第 2 回研究会（広島大学, 2009).
6. 水戸毅: 重い電子系 Yb 化合物, 磁性分光研究会 〜X 線分光学による物質科学へのアプローチ〜（広島大学, 2009).
7. 上田光一・小山岳秀・小原孝夫: 常圧下で超伝導を示す $CeCoSi_3$ の混晶系の NMR 測定, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).
8. 上田光一・本山岳・小原孝夫: 2 相共存している $CePt_3Si$ 中の low T_c 相の NMR 緩和時間, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).
9. 上田光一・本山岳・小原孝夫: 2 相共存している $CePt_3Si$ 中の low T_c 相の NMR, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).
10. 小山岳秀・神田啓司・本山岳・塩月聖博・上田光一・水戸毅・小原孝夫・中村裕之（京大院工）: 超伝導体 $Rh_{17}S_{15}$ の NMR・比熱測定, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).
11. 水戸毅・西山功兵・小山岳秀・上田光一・小原孝夫・山田順一・圷広樹・A. Kornilov（P. N. Lebedev Phys. Inst.）・V.M. Pudalov（P. N. Lebedev Phys. Inst.）・J.S. Qualls（Sonoma State

Univ.）: Se-NMR による$(TMTSF)_2X$ の磁性−非磁性転移の研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).

12. 西山功兵・水戸毅・鯨井幸臣・小山岳秀・上田光一・小原孝夫・竹内一博・圷広樹・山田順一・A. Kornilov（P.N. Lebedev Phys. Inst.）・V.M. Pudalov（P.N. Lebedev Phys. Inst.）・J.S. Qualls（Sonoma State Univ.）: 擬一次元有機導体$(TMTSF)_2X$ の ^{77}Se-NMR による研究, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).
13. 勝山隆弘・上田光一・小原孝夫・Y. Singh（TIFR）・S. Ramakurishnan（TIFR）: CDW 転移と超伝導が共存する $Lu_5Ir_4Si_{10}$ の NMR, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大学, 2009).
14. 勝山隆弘・上田光一・小原孝夫・Y.Singh（TIFR）・S.Ramakurishnan（TIFR）: CDW 転移と超伝導が共存する $Lu_5Ir_4Si_{10}$ の NMR II, 日本物理学会 第 65 回年次大会(岡山大学, 2010).

発表論文

1. M. Nishiyama1, T. Kohara and H. Nakamura(京大院工), Transition from weak ferromagnetism to metamagnetism in the itinerant-electron system $Y_{1-x}La_xCo_9Si_4$, Journal of Physics: Conference Series **200**, 012145-1-4 (2010).
2. K. Ueda, G. Motoyama, T. Kohara, Two superconducting phases in $CePt_3Si$ confirmed by NMR, Journal of Physics: Conference Series **150**, 052276-1-4 (2009).
3. T. Koyama, K. Kanda, K. Ueda, T. Mito, K. Kohara, H. Nakamura (京大院工), ^{103}Rh NMR studies in the superconductor $Rh_{17}S_{15}$, Journal of Physics. Conrefence series **200**, 012095 (2010).

Low-Temperature Physics & Superconductivity　　電子物性学

2009 年度

国内外学会等

1. 住山昭彦:空間反転対称性のない超伝導体のジョセフソン効果の磁場特性, 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 2 回研究会(広島, 2009).
2. A. Sumiyama, Y. Tsuji, N. Ikeda, Y. Oda, H. Shishido(京大), R. Settai(阪大), Y. _Onuki(阪大): Comparison of Josephson Effect of Heavy-Fermion Superconductor $CeTIn_5$ (T=Co, Ir), 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (Tokyo 2009).
3. 池田奈央子・青木義弘・本山岳・山口明・住山昭彦・安田敬(阪大)・摂待力生(阪大)・大貫惇睦(阪大):3 軸磁化測定系の開発と時間反転対称性の破れた超伝導状態の検証, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
4. 青木義弘・本山岳・山口明・住山昭彦・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 $LaPt_3Si$ のジョセフソン効果, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
5. 池田奈央子・青木義弘・本山岳・山口明・住山昭彦・安田敬(阪大)・摂待力生(阪大)・大貫惇睦(阪大):3 軸磁化測定系の開発とジョセフソン効果測定への応用, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
6. Y. Aoki, A. Sumiyama, G. Motoyama, Y. Oda, T. Yasuda(阪大), R. Settai(阪大), Y. _Onuki(阪大): Meissner effect of heavy-fermion superconductor $CePt_3Si$ under pressure, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (Tokyo 2009).
7. 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Ⅱ, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
8. 塩月聖博・本山岳・小田祺景・山口明・住山昭彦:$LaPt_3Si$ 等重い電子系化合物に関連した超伝導体の比熱測定, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
9. 小泉昭久・本山岳・境秀樹・塩月聖博・久保康則(日大)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):$CeRu_2Si_2$ における近藤温度前後での電子占有数密度の比較, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
10. 境秀樹・横山暢之・本山岳・小田祺景・山口明・住山昭彦:URu_2Si_2 の秩序相における電気抵抗率及び磁化率から求めた励起エネルギーの比較, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).

11. 上田光一・本山岳・小原孝夫:2 相共存している $CePt_3Si$ 中の low Tc 相の NMR 緩和時間, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
12. 小山岳秀・神田啓司・本山岳・塩月聖博・上田光一・水戸毅・小原孝夫・中村裕之(京大): 超伝導体 $Rh_{17}S_{15}$ の NMR, 比熱測定, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
13. 塩月聖博・本山岳・小田祺景・山口明・住山昭彦・竹内徹也(阪大)・安田敬(阪大)・摂待力生(阪大)・大貫惇睦(阪大):$LaPt_3Si$ 多結晶および単結晶の磁場中比熱測定, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
14. 上田光一・本山岳・小原孝夫:2 相共存している $CePt_3Si$ 中の low Tc 相の NMR, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
15. 境秀樹・横山暢之・本山岳・小田祺景・山口明・住山昭彦:URu_2Si_2 の秩序相における電気抵抗率及び磁化率から求めた励起エネルギーの比較α, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
16. 本山岳・境秀樹・小田祺景・山口明・住山昭彦:URu_2Si_2 の HO 相と AFM 相におけるエネルギーギャップの違い, 基盤研究(S)「価数不安定性をもつアクチノイド化合物に特有の新奇量子状態の研究」第 2 回研究会及び琉球大学重い電子系研究会第1回ミニワークショップ(沖縄, 2009).
17. A. Yamaguchi, ^{3}He-A_1 Mechanical Spin Pump (招待講演), International symposium on quantum fluids and solids 2009 (QFS2009), August 5-11, 2009, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA
18. A. Yamaguchi, Mechanical Spin Pump and Spin Relaxation in Superfluid 3He-A_1, International Symposium on Physics of New Quantum Phases in Superclean Materials (PSM2010), March 9-12, 2010, Yokoyama, Japan.
19. 山口明, 超流動 ^{3}HeA_1 相のスピンポンプ実験 (小講義), スーパークリーン特定・若手秋の学校, 9 月 18 日－10 月 1 日, (熊本阿蘇, 2009).
20. 村川智(東工大)・山口明・荒井美穂(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β, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
21. A. Yamaguchi, Development of micro-SQUID magnetometers for investigation of quantum tunneling of magnetization in nanometer-size magnetic materials, International symposium on quantum fluids and solids 2009 (QFS2009), August 5-11, 2009, Northwestern University, Evanston, Illinois, USA.
22. 山口明・松本哲郎(産総研)・武田啓司(東大)・本山岳・柏谷聡(産総研)・大越慎一(東大)・住山昭彦:ナノスケール磁性体の磁化反転測定のための μ-SQUID 磁束計の開発, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).
23. 武田啓司(東大)・所裕子(東大)・山口明・大越慎一(東大):μ-SQUID による $RbMn[Fe(CN)_6]$の微小単結晶の磁化測定, 日本物理学会秋季大会(熊本, 2009).

24. 谷礼王馬・和田雅人・山口明・松本哲郎(産総研)・武田啓司(東大)・本山岳・柏谷聡(産総研)・大越慎一(東大)・住山昭彦：低温マイクロ SQUID 磁束計を使った分子性磁性体の測定，日本物理学会第 65 回年次大会(岡山, 2010).
25. 松本哲朗(産総研)・柏谷裕美(産総研)・柴田肇(産総研)・山口明・高柳英明(東京理科大・物材機構)・柏谷聡(産総研)：Nb 薄膜を用いた nanoSQUID の作製と特性評価，第 70 回応用物理学会学術講演会(富山, 2009).
26. 松本哲朗(産総研)・柏谷裕美(産総研)・柴田肇(産総研)・石黒亮輔(東京理科大・物材機構)・山口明・高柳英明(東京理科大・物材機構)・野村晋太郎(筑波大)・柏谷聡(産総研)：Nb nanoSQUID の Ic 低減に向けてのアプローチ，第 56 回応用物理学関係連合講演会(つくば, 2010).

論文等

1. A. Yamaguchi, Y. Aoki(東工大), S. Murakawa(東工大), H. Ishimoto(東大) and H. Kojima(Rutgers 大): Spin pump for boosting spin polarization of superfluid ^{3}He A_1 phase, Phys. Rev. B **80**(2009) 052507.
2. S. Murakawa(東工大), A. Yamaguchi, M. Arai(東工大), M. Wasai(東工大), Y. Aoki(東工大), H. Ishimoto(東大), R. Nomura(東工大) and Y. Okuda(東工大): Transverse acoustic impedance measurements for surface states of superfluid ^{3}He A_1 and A_2 phases, J. Low Temp. Phys., **158**(2010) 141.
3. A. Yamaguchi, K. Takeda(東大), T. Matsumoto(産総研), G. Motoyama, H. Kashiwaya(産総研), S. Kuriki(北大), S. Kashiwaya(産総研), S. Ohkoshi(東大) and A. Sumiyama: Development of micro-SQUID magnetometers for investigation of quantum tunneling of magnetization in nanometer-size magnetic materials, J. Low Temp. Phys., **158**(2010) 704.
4. K. Takeda(東大), H. Tokoro(東大), A. Yamaguchi, and S. Ohkoshi(東大): Absolute quantization of magnetization of individual micron-sized magnets using a high-temperature superconductor micro-SQUID magnetometer, Supercond. Sci. Technol., **23**(2010) 045006.
5. K. Takeda(東大), H. Tokoro(東大), F. Hakoe(東大), A. Yamaguchi, H. Mori(東大), H. Ishimoto(東大), T. Nakamura(北大), S. Kuriki(北大), and S. Ohkoshi(東大): High temperature superconductor micro-SQUID magnetometer for molecular-based magnet, Polyhedron, **28** (2009) 1746.
6. H. Nema(東大), T. Hayakawa(東大), A. Yamaguchi and H. Ishimoto(東大): Magnetization Plateau of Two-Dimensional Antiferromagnetic Solid 3He on a Triangular Lattice, Phys. Rev. Lett., **102** (2009) 075301.
7. Y. Karaki(東大), M. Kou(東大), A. Yamaguchi, M. Kubota(東大), H. Ishimoto(東大), Z. Honda(埼大) and K. Yamada(埼大): Hyperfine Induced Magnetic Ordering in a S=1/2 Quantum Magnets on Kagomé Lattice, J. Low Temp. Phys., **158** (2010) 653.

Quantum Magnetism 量子物性学

2009 年度

国内外学会等

1. 池田修悟・大石泰夫(JASRI)・小林寿夫:「Fe 系層状物質 $EuFe_2As_2$ の高圧力下粉末X線回折実験」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
2. 小林寿夫・池田修悟・依田芳卓(JASRI)・中村 博樹(JAER)・町田昌彦(JAER):「$EuFe_2As_2$ の ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱による格子振動 」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
3. 池田修悟・依田芳卓(JASRI)・大石泰夫(JASRI)・小林寿夫:「複合極限環境下 ^{151}Eu 核共鳴前方散乱による $EuFe_2As_2$ の電子状態研究」, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山大 2010 年 3 月)
4. 小林寿夫・池田修悟・依田芳卓(JASRI)・中村 博樹(JAER)・町田昌彦(JAER):「$EuFe_2As_2$ の ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱による格子振動 II 」, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山大 2010 年 3 月)
5. 寺澤慎祐(京大)・和氣剛(京大)・田畑吉計(京大)・中村裕之(京大)・池田修悟・小林寿夫:「Fe_3Mo_3N の基底状態」日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
6. B. Barbielini(Northeastern Univ.), H. Kobayashi, M. Itou(JASRI), S. Todo(東大), and Y A. Bansil(Northeastern Univ.): Charge-ordering in Magnetite studied by Magnetic Compton scattering. APS meeting (Pittsburgh, Pennsylvania USA, March, 2009)
7. Akihisa Koizumi, Gaku Motoyama, Hideki Sakai, Masahiro Shiotsuki, Toshiki Tanaka(日大文理), Yasunori Kubo(日大文理), Masayoshi Itou(JASRI), and Yoshiharu Sakurai(JASRI): Study of Localized to Itinarant Electronic Transition in Heavy Fermion System $CeRu_2Si_2$ through 2-D Reconstruction of Momentum Density. SagamoreXVI (New Mexico USA, August, 2009)
8. 小泉昭久・本山 岳・境 秀樹・塩月聖博・田中斗志貴(日大文理)・久保康則(日大文理)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):「$CeRu_2Si_2$ における近藤温度前後での電子占有数密度の比較」 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
9. 伊藤真義(JASRI)・小泉昭久・櫻井吉晴(JASRI):「スピンモーメントのみの磁化曲線測定手法」 第 33 回日本磁気学会学術講演会(長崎大 2009 年 9 月)
10. 小泉昭久・本山 岳・境 秀樹・塩月聖博・田中斗志貴(日大文理)・久保康則(日大文理)・伊藤真義(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI):「$CeRu_2Si_2$ における f 電子の遍歴・局在転移に伴う電子状態変化」 第 23 回日本放射光学会年会(イーグレ姫路 2010 年 1 月)
11. 山岡慎吾・高原忠司・池田修悟・依田芳卓(JASRI)・落合明(東北大)・小林寿夫:「^{149}Sm 核共鳴非弾性散乱による Sm_4Bi_3 の格子振動の研究」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)

12. 目時直人(JAEA)・金子耕士(JAEA)・池田修悟・酒井宏典(JAEA)・芳賀芳範(JAEA):「US_2の磁場中中性子非弾性散乱実験」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
13. 杉山清寛(阪大)・広瀬雄介(阪大)・中村太一(阪大)・戸田雅敏(阪大)・山本悦嗣(JAEA)・芳賀芳範(JAEA)・池田修悟・木田孝則(阪大)・萩原政幸(阪大)・金道浩一(東大)・本多史憲(阪大)・摂待力生(阪大)・大貫惇睦(阪大):「β-US_2 の強磁場磁性2」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
14. 山本悦嗣(JAEA)・芳賀芳範(JAEA)・立岩尚之(JAEA)・菅井孝志(JAEA)・池田修悟・大貫惇睦(阪大):「ウランカルコゲナイドにおける結晶場励起の磁場依存性」, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
15. 立岩尚之(JAEA)・芳賀芳範(JAEA)・池田修悟・山本悦嗣(JAEA)・大貫惇睦(阪大):「ウランカルコゲナイド化合物 β-US_2 の圧力誘起秩序相の研究」, 本物理学会 2009 年秋季大会(熊本大 2009 年 9 月)
16. 立岩尚之(JAEA)・芳賀芳範(JAEA)・池田修悟・山本悦嗣(JAEA)・大貫惇睦(阪大):「ウランカルコゲナイド化合物 β-US_2 の圧力誘起強磁性」, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山大 2010 年 3 月)

発表論文

1. T. Waki(京大), S. Terazawa(京大), Y. Tabata(京大), F. Oba(京大), C. Michioka(京大), K. Yoshimura(京大), S. Ikeda, H. Kobayashi, K. Ohoyama(東北大), H. Nakamura(京大): Non-Fermi-Liquid Behavior on an Iron-Based Itinerant Electron Magnet Fe_3Mo_3N. J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 043701-1-4.
2. B. Barbiellini(Northeastern Univ.), A. Koizumi, P. E. Mijnarends(Delft Univ.), W. Al-Sawai(Northeastern Univ.), Hsin Lin(Northeastern Univ.), T. Nagao, K. Hirota(阪大), M. Itou(JASRI), Y. Sakurai(JASRI), and A. Bansil(Northeastern Univ.) : Role of Oxygen Electrons in the Metal-Insulator Transition in the Mgnetoresistive Oxide $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ Probed by Compton Scattering . Phys. Rev. Lett. **02**(2009) 206402-1-4.
3. H. Kobayashi, T. Nagao, M. Itou(JASRI),, S. Todo(東大), B. Barbielini(Northeastern Univ.), P.E. Mijnarends(Delft Univ.), A. Bansil(Northeastern Univ.), N. Sakai : Direct observation of localization in the minority-spin-band electrons of magnetite below the Verwey temperature, Phys. Rev. B **80** (2009) 104423-1-5.
4. S. Ikeda, H. Sakai(JAEA), N. Tateiwa(JAEA), T. D. Matsuda(JAEA), D. Aoki(JAEA), Y. Homma(JAEA), E. Yamamoto(JAEA), A. Nakamura(JAEA), Y. Shiokawa(東北大), Y. Ota(阪大), K. Sugiyama(阪大), M. Hagiwara(阪大), K. Kindo(阪大), K. Matsubayashi(東大), M. Hedo(琉球大), Y. Uwatoko(東大), Y. Haga(JAEA), and Y. Ōnuki(阪大): Possible Existence of Magnetic Polaron in Nearly Ferromagnetic Semiconductor β-US_2. J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 114704.

Solid State Photophysics　　光物性学

2009 年度

国内外学会等

1. T. Hasegawa, S. Okamoto(大阪市大), and M. Nakayama(大阪市大) "Upconversion of photoluminescence due to subband resonances in a GaAs/AlAs multiple quantum well structure"
   the 14th International Conference on Modulated Semiconductor Structures, (July 19-24, 2009, Kobe).
2. 石川 潔: アルカリ塩の NMR 計測による偏極気体原子のスピン流の反転と緩衝ガス効果, 日本物理学会第 64 回秋季大会 (熊本大学 2009 年 9 月).
3. 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): アンドープ GaAs/n 型 GaAs エピタキシャル層構造における高強度テラヘルツ電磁波発生, 日本物理学会第 64 回秋季大会 (熊本大学, 2009 年 9 月).
4. 山下 智也(大阪市大), 長谷川 尊之, 中山 正昭(大阪市大): 半導体超格子におけるミニバンド励起子の発光ダイナミクス, 日本物理学会第 64 回秋季大会 (熊本大学, 2009 年 9 月).
5. 長谷川 尊之, 高木 芳弘, 溝口 幸司(大阪府大), 中山 正昭(大阪市大): GaAs/AlAs 超格子に埋め込まれた単一量子井戸における量子ビートに対する電場効果, 第 20 回光物性研究会 (大阪市立大学 2009 年 12 月).
6. 山下 智也(大阪市大), 長谷川 尊之, 中山 正昭(大阪市大): GaAs/AlAs 半導体超格子におけるミニバンド励起子の発光ダイナミクス, 第 20 回光物性研究会 (大阪市立大学 2009 年 12 月).
7. 山口 潤, 岡崎 勇樹, 長谷川 尊之, 高木 芳弘: 芳香族炭化水素結晶の励起三重項状態における光誘起スピン偏極の異方性, 第 20 回光物性研究会 (大阪市立大学 2009 年 12 月).
8. 高木 芳弘: レーザーと超短パルスガンマ線を併用した光エネルギー領域時間分解分光法の開発, 平成 21 年度兵庫県立大学研究発表会(口頭発表) (兵庫県立大学姫路書写キャンパス 平成 21 年 12 月).
9. 石川 潔: アルカリ塩の NMR 計測で見る気体原子の光ポンピング, 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月).

10. 長谷川 尊之, 岡本 諭士(大阪市大), 中山 正昭(大阪市大): GaAs/AlAs 多重量子井戸構造におけるサブバンド共鳴による発光のアップコンバージョン, 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月).
11. 岡崎 勇樹, 山口 潤, 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 II, 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月).
12. 増元 真史, 長谷川 尊之, 高木 芳弘: 非縮退発光励起相関法による励起状態の超高速分光, 日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学, 2010 年 3 月).

発表論文

1. 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**, pp. 264-267(2009).
2. M. Nakayama(大阪市大), T. Hirao(大阪市大), and T. Hasegawa "Characteristics of photoluminescence due to exciton-exciton scattering in GaAs/AlAs multiple quantum wells"
   Journal of Applied Physics, **105**, pp. 123525-1-123525-5(2009).

Crystal Structure Science　　構造物性学

2009 年度

国内外学会等

1. 脇田三喜正・満身　稔・松尾篤史・鳥海幸四郎：一次元 d 電子系白金錯体の構造と物性，第 59 回錯体化学討論会（長崎，2009）2Bb-09
2. 新城博史・満身　稔・鳥海幸四郎：キラル一次元ロジウム(I)−セミキノナト錯体の合成と磁性，第 59 回錯体化学討論会（長崎，2009）1PA088
3. 相賀悠子・満身稔・鳥海幸四郎：ハニカムシート構造を持つ混合原子価三核鉄錯体の合成と構造，日本化学会第 90 春季年会（東大阪，2010）3PA081
4. 江崎一成・満身　稔・鳥海幸四郎：キラル一次元ロジウム(I)－セミキノナト錯体の合成，構造，磁性，日本化学会第 90 春季年会（東大阪，2010）3PA89
5. M. Mitsumi, S. Yamasaki, S. Itoda, H. Arashiro, and K. Toriumi: Crystal Structure and Magnetic Property of Chiral Linear Chain Rhodium(I)-Semiquinonato Complex, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), PS3-12, Niseko (Hokkaido), Japan, Sept. 12–17, 2009.
6. 北川白馬・小澤芳樹・川村春樹・鳥海幸四郎：キュバン型銅(I)錯体[$Cu_4I_4(PPh_3)_4$]の多形結晶の高圧下での発光特性，第 59 回錯体化学討論会（長崎，2009）1Ba-05
7. 藤原冴佳・鳥海幸四郎・橋本将一・金物浩史・小澤芳樹・満身　稔・中井英隆 [a]・宮野洋佑 [a]・林　宣仁 [a]，磯辺　清 [a]（[a]金沢大院自）：ジチオナイト基を含むロジウム複核錯体の光誘起及び熱相転移と光誘起異性化反応，第 59 回錯体化学討論会（長崎，2009）1PB-001
8. 藤岡裕子・小澤芳樹・鳥海幸四郎：エチルピリジンチオラト銀(I)金(I)混合金属錯体[$Ag_4Au_2(epyt)_4Cl_2$]の合成と結晶構造，2009 年度日本結晶学会年会（西宮，2009）PB-10
9. 北川白馬・小澤芳樹・赤浜裕一・川村春樹・鳥海幸四郎：結晶中で柔軟に変形するキュバン型銅(I)錯体[$Cu_4I_4(PPh_3)_4$]の構造と発光挙動，2009 年度日本結晶学会年会（西宮，2009）PB-11
10. 藤原冴佳・鳥海幸四郎・橋本将一・金物浩史・小澤芳樹・満身　稔・中井英隆 [a]・宮野洋佑 [a]・林　宣仁 [a]・磯辺　清 [a]（[a]金沢大院自）：結晶相異性化反応を示すロジウム複核錯体の光誘起相転移と温度相転移，2009 年度日本結晶学会年会（西宮，2009）PB-12
11. 今川理恵・小澤芳樹・鳥海幸四郎：銀(I)銅(I)混合金属六核錯体の合成，構造および発光特性，日本化学会第 90 春季年会（東大阪，2010）3PA118

12. 松本未来[a]・小澤芳樹・矢ヶ崎　篤[a]([a]関西学院大理工)：有機ロジウム担持したデカニオブ酸及び有機溶媒に可溶なイソポリタンタル酸の合成，日本化学会第 90 春季年会（東大阪，2010）1C4-08

発表論文

1. M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa,[a] Y. Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro,[b] N. Ikeda,[c] M. Okumura,[a] and M. Kurmoo[d] ([a]阪大院理，[b]大阪市大理，[c]JASI/SPring-8，[d]Université Louis Pasteur): Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, $[Ni^{II/III}_2(RCS_2)_4I]_\infty$ (R = Et, *n*-Pr and *n*-Bu): Evidence of a Spin-Peierls Transition, *Inorg. Chem.*, **48**, 6680-6691 (2009).
2. S. Ikeuchi,[a,b] Y. Yamamura,[b] Y. Yoshida, M. Mitsumi, K. Toriumi, and K. Saito[b] ([a]阪大院理，[b]筑波大院数理): Calorimetric Study of MMX Chain Complexes Having Alkyl Groups, $Ni_2(EtCS_2)_4I$ and $Ni_2(n\text{-}PrCS_2)_4I$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**(9), 094704 (2009).
3. S. Ikeuchi,[a,b] Y. Yamamura,[a] M. Mitsumi, K. Toriumi, H. Saitoh,[c] T. Atake,[d] and K. Saito[a] ([a]筑波大院数理，[b]阪大院理，[c]埼玉大，[d]東工大): Effects of Alkyl Length in Ligands in Mixed Valence MMX Complexes: Properties of $Pt_2(n\text{-}HexCS_2)_4I$ (*n*-Hex = *n*-Hexyl Group), *Chem. Letters*, **38**(12), 1190-1191 (2009).
4. C.-F. Sheu,[a] K. Chen,[a] S.-M. Chen,[a] Y.-S. Wen,[a] G.-H. Lee,[a] J.-M. Chen,[b] J.-F. Lee,[b] B.-M. Cheng,[b] H.-S. Sheu,[b] N. Yasuda,[c] Y. Ozawa, K. Toriumi, and Y. Wang[a] ([a]National Taiwan Univ., [b]National Synchrotron Radiation Research Center, [c]JASRI/SPring-8): Structure and Electronic Configuration of an Iron(II) Complex in a LIESST State: A Pump and Probe Method, *Chem. Eur. J.*, **15**, 2384-2393 (2009).
5. N. Yasuda,[a] H. Murayama,[b] Y. Fukuyama,[a] J. Kim,[a] S. Kimura,[a] K. Toriumi, Y. Tanaka,[c] Y. Moritomo,[d] Y. Kuroiwa,[e] K. Kato,[a] H. Tanaka,[c] and M. Takata[a,c] ([a]JASRI/ SPring-8，[b]中央大理工，[c]理研/SPring-8，[d]筑波大院数理，[e]広島大院理)： X-ray diffractometry for the structure determination of a submicrometre single powder grain, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 352-357 (2009).
6. M. Sadakane,[a] K. Yamagata,[a] K. Kodato,[a] K. Endo,[a] K. Toriumi, Y. Ozawa, T. Ozeki,[b] T. Nagai,[c] Y. Matsui,[c] N. Sakaguchi,[a] W. D. Pyrz,[d] D. J. Buttrey,[d] D. A. Blom,[e] T. Vogt,[e] and W. Ueda[a] ([a]北大，[b]東工大院理工，[c]NIMS，[d]Univ. Delaware Newark，[e]Univ. South Carolina): Synthesis of Orthorhombic Mo-V-Sb Oxide Species by Assembly of Pentagonal Mo_6O_{21} Polyoxometalate Building Blocks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1-5 (2009).

Chemical Physics under Extreme Condition　　極限状態物性学

2009 年度

国内外学会等

1. Y. Akahama, H. Kawamura, N. Hirao(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and K. Takemura(NIMS): Raman scattering and x-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen, The 22th Int. Conf. High Pressure Science and Technology (Tokyo, 2009).
2. Y Akahama, and H Kawamura: Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa, The 22th Int. Conf. High Pressure Science and Technology (Tokyo, 2009).
3. 赤浜裕一, 川村春樹, 竹村謙一(NIMS): 固体水素の超高圧ラマン散乱, 第 49 回日本物理学会秋期大会（熊本, 2009）.
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 III 相の X 線回折実験, SPring-8 高圧物質科学研究会（佐用, 2010）.
5. 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 II-III 相転移の X 線回折研究, 日本放射光学会（姫路, 2010）.
6. 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 II-III 相転移の X 線回折研究, 第 65 回日本物理学会年会（岡山, 2010）.
7. M. Kobayashi, N. Kimata, S. Heguri: X-ray diffraction and magnetic susceptibility of sodium fullerides Na_xC_{60}, International Symposium on Intercalation Compounds XV (Beijin, 2009).
8. S. Heguri, M. Kobayashi: Synthesis and Physical Properties of Alkaline Earth Metal Graphite Compounds, International Symposium on Intercalation Compounds XV (Beijin , 2009).
9. 平郡諭, 小林本忠：希土類金属-黒鉛層間化合物の作製と磁気特性, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（筑波, 2009）.
10. 木全希, 金澤陽介, 平郡諭, 小林本忠：Na 添加フラーレン化合物 Na_xC_{60} の ESR, 日本物理学会 2009 年秋季大会（熊本, 2009）.
11. 平郡諭, 小林本忠：希土類金属-黒鉛層間化合物の磁性, 日本物理学会 2009 年秋季大会（熊本, 2009）.
12. 平郡諭, 小林本忠：希土類-黒鉛層間化合物の磁気特性, 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム（名古屋, 2010）.

発表論文

1. ダイヤモンドアンビルセルの超高圧発生技術：静的圧力発生限界への挑戦，赤浜裕一，川村春樹，高圧力の科学と技術, Vol. **19,** 248 (2009).
2. Y. Akahama, and H. Kawamura: Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa, J. Phys.: Conf. Series **215**, 012195 1-5 (2010).
3. Y. Akahama, H. Kawamura, N. Hirao (JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and K. Takemura(NIMS): Raman scattering and x-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen, J. Phys.: Conf. Series **215,** 012056 1-5 (2010).
4. M. Mitsumi, Y. Yoshida, A. Kohyama, Y. Kitagawa (大阪大), Y.Ozawa, M. Kobayashi, K. Toriumi, M. Tadokoro (大阪市大), N. Ikeda (岡山大), M. Okumura(大阪大), and M. Kurmoo(Strasbourg 大): Syntheses, Structures and Solid-State Properties of MMX Mixed-Valence Chains, $[Ni^{II/III}{}_2(RCS_2)_4I]_\infty$(R=Et, n-Pr and n-Bu): Evidence of Spin-Peierls Transition, Inorg. Chem. , **48**, 6680–6691 (2009).
5. S. Heguri, M. Kobayashi: Synthesis and physical properties of alkaline earth metal graphite compounds, J. Phys. Chem. Solid, **71**, 572-574 (2010).
6. M. Kobayashi, N. Kimata, S. Heguri: X-ray diffraction and magnetic susceptibility of sodium fullerides Na_xC_{60}, J. Phys. Chem. Solid, **71**, 689-691 (2010).
7. S. Heguri, M. Kobayashi: Magnetic susceptibility of magnesium fulleride Mg_4C_{60}, Chem. Phys. Lett.. **490**, 34-37 (2010).

Functional Materials II　　機能性物質学 II

2009 年度

国内外学会等

1. K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Preparation and Properties of Spin-Carrying Perylene Diimide Derivatives, The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (Osaka, 2009).
2. Y. Shibata, H. Akutsu, J. Yamada, U. Hiremath (Centre for Liquid Crystal Research, Bangalore), C. V. Yelamaggad (Centre for Liquid Crystal Research, Bangalore) and S. Nakatsuji: Preparation and Properties of Spin-Carrying Anthraquinone Derivatives, The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (Osaka, 2009).
3. H. Suzuki, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Preparation and Properties of New Spin-Carrying Acceptors, The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (Osaka, 2009).
4. S. Nakatsuji, K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, J. Nishida (Tokyo Institute of Technology), and Y. Yamashita (Tokyo Institute of Technology): Spin-Carrying Perylenediimide Derivatives Exhibiting n-Type FET Properties, 13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (Luxembourg, 2009).
5. S. Nakatsuji, M. Nobusawa, H. Suzuki, H. Akutsu, and J. Yamada: Preparation and Properties of Spin-Carrying Benzoquinones, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji, 2009).
6. A. Kh. Vorobiev (Moscow State University), N. Chumakova (Moscow State University), A. Bogdanov (Moscow State University), T. Yankova (Moscow State University), and S. Nakatsuji: Molecular alignments, rotation mobility and photo-isomerization of azobenzene substituted nitroxides in LC and polymer media, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji, 2009).
7. K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Preparation and Properties of Several TEMPO-Carrying Perylenediimides, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji, 2009).
8. H. Suzuki, H. Akutsu, J. Yamada, and S. Nakatsuji: Preparation and Properties of Several TEMPO-Carrying Acceptors, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (Awaji, 2009).
9. S. Nakatsuji: Development of Organic Functional Spin Systems, Organisch-Chemishes Kolloquium des Institut, Universität Kiel (Kiel, 2009).

10. S. Nakatsuji: Development of Ferrocene-Containing Conductors and Nitroxide-Based Magnetic Materials, Seminar der Institut für Organishe Chemie, Universität Hannover (Hannover, 2009).
11. 中辻慎一: 機能性有機物質をつくる(物質科学の世界, 物質理学研究科編, 第 11 章), 共立出版 (2009), pp 138-152.
12. 中辻慎一:機能性有機スピン系開発研究の展開, 近畿化学協会エレクトロニクス部会研究会 (大阪, 2009)
13. 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).
14. 青木和徳・圷 広樹・山田順一・中辻慎一・西田純一(東工大)・山下敬郎(東工大):新規な安定ラジカル置換ペリレンジイミド類の合成と性質, 第 20 回基礎有機化学討論会(群馬, 2009).
15. 芝田宙宣・圷 広樹・山田順一・中辻慎一・U. Hirermath(バンガロール液晶研究センター)・C. Yelamaggad(バンガロール液晶研究センター):長鎖アルコキシおよび安定ラジカル置換アントラキノン類の合成と性質, 第 20 回基礎有機化学討論会(群馬, 2009)
16. 鈴木秀人・圷 広樹・山田順一・中辻慎一:新規な安定ラジカル置換アクセプター類の合成と性質, 第 20 回基礎有機化学討論会(群馬, 2009).
17. 鈴木秀人・芝田宙宣・信沢光徳・圷 広樹・山田順一・中辻慎一:数種の安定ラジカル置換キノン類の構造と性質, 第 18 回有機結晶シンポジウム(東京, 2009).
18. 青木和徳・圷 広樹・山田順一・中辻慎一:アリール及び TEMPO 置換ナフタレンジイミド誘導体の合成と性質,日本化学会第 90 春季年会 (東大阪, 2010).
19. 鈴木秀人・圷 広樹・山田順一・佐藤正春(村田製作所)・中辻慎一:数種の安定ラジカル置換アクセプター類の構造と機能,日本化学会第 90 春季年会 (東大阪, 2010).
20. 中川未貴・圷 広樹・山田順一・辛川 誠(阪大)・安蘇芳雄(阪大)・中辻慎一:TEMPO ラジカル及びアゾベンゼン置換ナフタレンジイミド誘導体の合成と性質,日本化学会第 90 春季年会 (東大阪, 2010).
21. 藤原和也・圷 広樹・山田順一・中辻慎一:数種のフェロセン含有化合物類の構造と性質, 日本化学会第 90 春季年会 (東大阪, 2010).
22. J. Yamada, K. Miura, S. Shimono, H. Akutsu, S. Nakatsuji: CONTROL OF ELECTRON CORRELATION IN MOLECULAR CONDUCTORS BY DIFFERENCE OF STEREOCHEMISTRY, *13th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA13)*, Luxembourg, July 19–14 (2009).
23. S. Ichikawa, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Mori(東大物性研): Development of the New Organic Donor Ligand Metal Complex with Metallic Behavior, [$CuCl_{0.2}Br_{1.3}$(pyra-TTF)], *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).

24. K. Takeuchi, H. Akutsu, S. Nakatsuji, J. Yamada, K. Kikuchi(首都大院理工): Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from Bis(methylthio)-Substituted π-Electron Donors, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
25. K. Miura, S. Shimono, H. Akutsu, S. Nakatsuji, J. Yamada, K. Kikuchi(首都大院理工): Control of Electron Correlation in Molecular Conductors by Difference of Stereochemistry, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
26. H. Ito(名大院工), T. Ishihara(名大院工), M. Niwa(名大院工), T. Suzuki(名大院工), S. Onari(名大院工), Y. Tanaka(名大院工), J. Yamada, H. Yamochi(京大院理), G. Saito(名城大): Superconductivity of β-Type Salts under Uniaxial Compression, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
27. S. Yasuzuka(筑波大院数理), S. Uji(物材機構), H. Satsukawa(物材機構), M. Kimata(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Koga(筑波大院数理), Y. Yamamura(筑波大院数理), K. Saito(筑波大院数理), J. Yamada: Anisotropic Josephson-Vortex Dynamicsin Layered Organic Superconductors, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
28. K. Sugii(東工大院理工), K. Takai(東工大院理工), S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki(東工大院理工): Magnetotransport of π□d magnetic conductor κ-(BDH-TTP)$_2$FeBr$_4$, *3rd International Advanced School: Molecular Switching and Functional Materials*, Rennes, France, October 25–28 (2009).
29. H. Koga(筑波大院数理), S. Yasuzuka(筑波大院数理), Y. Yamamura(筑波大院数理), K. Saito(筑波大院数理), S. Uji(物材機構), H. Satsukawa(物材機構), M. Kimata(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Akutsu, J. Yamada: Dimensional crossover and anisotropic Josephson-vortex dynamics in a layered organic superconductor, *Symposium on Creation of Functional Materials*, Tsukuba, Japan, December 3–4 (2009).
30. 山田順一:立体化学の違いによる分子性導体の電子相関制御, 新学術領域研究「新分子物質科学」合同班会議(熱海), 6 月 9,10 日(2009).
31. 市川俊・下野智史・圷広樹・山田順一・中辻慎一・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3回分子科学討論会 2009(名古屋), 9 月 21-24 日(2009).

32. 伊東裕(名大院工)・丹羽政文(名大院工)・鈴木丈夫(名大院工)・大成誠一郎(名大院工)・田仲由喜夫(名大院工)・山田順一・斉藤軍治(名城大)・矢持秀起(京大院理):β 型有機超伝導体の一軸圧縮効果, 第3回分子科学討論会 2009(名古屋), 9 月 21-24 日(2009).
33. 竹内一博・圷広樹・中辻慎一・山田順一・菊地耕一(首都大院理工):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3回分子科学討論会 2009(名古屋), 9 月 21-24 日(2009).
34. 小野雅史(首都大院理工)・小島正幸(首都大院理工)・藤田渉(首都大院理工)・児玉健(首都大院理工)・菊地耕一(首都大院理工)・山田順一:$(BDA\text{-}TTP)_2I_3$ の一軸圧下での非線形伝導, 第3回分子科学討論会 2009(名古屋), 9 月 21-24 日(2009).
35. 杉井かおり(東工大院理工)・高井和之(東工大院理工)・市川俊・山田順一・榎敏明(東工大院理工):金属性 π-d 系物質 $\kappa\text{-}(BDH\text{-}TTP)_2FeBr_4$ の磁気抵抗, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本), 9 月 25-28 日(2009).
36. 市川俊・下野智史・圷広樹・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, 新学術領域研究「新分子物質科学」第2回領域会議(本郷), 10 月 6,7 日(2009).
37. 山田順一・圷広樹・市川俊: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, 新学術領域研究「新分子物質科学」第2回領域会議(本郷), 10 月 6,7 日(2009).
38. 三浦弘貴・市川俊・下野智史・圷広樹・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 18 回有機結晶シンポジウム(駒場), 11 月 9,10 日(2009).
39. 竹内一博・圷広樹・中辻慎一・山田順一・菊地耕一(首都大院理工):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 18 回有機結晶シンポジウム(駒場), 11 月 9,10 日(2009).
40. 山田順一:化学修飾による有機分子性導体の電子相関制御, 平成 21 年度兵庫県立大学研究発表会(書写), 12 月 24 日(2009).
41. 山田順一:化学修飾による分子性導体の電子相関制御, 新学術領域研究「新分子物質科学」第3回領域会議(仙台), 1 月 5-7 日(2010).
42. 相澤啓仁(電通大)・黒木和彦(電通大)・市川俊・山田順一:$\alpha\text{-}[(S,S)\text{-}DMDH\text{-}TTP]_2AuI_2$ の第一原理バンド計算に基づく有効模型の構築, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山), 3 月 20-23 日(2010).
43. 白井望(北大院理)・野村一成(北大院理)・松永悟明(北大院理)・市川晃一(北大院理)・山田順一:$\beta\text{-}(BDA\text{-}TTP)_2AsF_6$ の STM 分光, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山), 3 月 20-23 日(2010).
44. 安塚周磨(筑波大院数理)・古賀弘晃(筑波大院数理)・山村泰久(筑波大院数理)・斉藤一弥(筑波大院数理)・宇治進也(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・薩川秀隆(物材機構)・木

俣基(物材機構)・圷広樹・山田順一:層状有機超伝導体 β-(BDA-TTP)$_2$SbF$_6$ におけるジョセフソン磁束フロー抵抗, 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山), 3 月 20-23 日(2010).

45. 市川俊・宋華・三浦弘貴・圷広樹・中辻慎一・山田順一:*meso*-, (±)-, (*S*,*S*)-DMDH-TTP の MCl_4 塩(M = Fe, Ga)の合成, 構造及び物性, 日本化学会第 90 春季年会(東大阪市), 3 月 26-29 日(2010).
46. 磯大介(首都大院理工)・大崎邦彦(首都大院理工)・小島正幸(首都大院理工)・笹森幸太(首都大院理工)・菊地耕一(首都大院理工)・藤田渉(首都大院理工)・兒玉健(首都大院理工)・山田順一:新規ヨウ素ドナーの錯体の構造と物性, 日本化学会第 90 春季年会(東大阪市), 3 月 26-29 日(2010).
47. 和田淳志・圷広樹・中辻慎一・山田順一:ジメチル基を有する TTF-DT 縮環系ドナーの合成と性質, 日本化学会第 90 春季年会(東大阪市), 3 月 26-29 日(2010).
48. 藤川浩平・竹内一博・市川俊・圷広樹・中辻慎一・山田順一:ビス(メチルチオ)基を用いた分子性導体の電子相関制御, 日本化学会第 90 春季年会(東大阪市), 3 月 26-29 日(2010).
49. 御田尚美・圷広樹・中辻慎一・山田順一:ビス(メチルチオ)基を有する BEDT-TTF 誘導体の合成と性質, 日本化学会第 90 春季年会(東大阪市), 3 月 26-29 日(2010).
50. K. Kobayashi(青学大理工), M. Kimata(物材機構), H. Satsukawa(物材機構), T. Terashima(物材機構), S. Uji(物材機構), J. Yamada, T. Mitsui(青学大理工): Anomalous Hall Resistance Jump at Lebed's Magic Angles, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
51. H. Satsukawa(物材機構), M. Kimata(物材機構), A. Harada(物材機構), T. Terashima(物材機構), S. Uji(物材機構), J. Yamada: Upper critical field of layered organic superconductor, $(TMTSF)_2ClO_4$, *8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM 2009)*, Niseko, Japan, September 12–17 (2009).
52. 宇治進也(物材機構)・木俣基(物材機構)・原田淳之(物材機構)・山田順一・D. Graf(フロリダ州立大)・J. S. Brooks(フロリダ州立大):κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$ の超伝導相における FFL 状態の探索, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本), 9 月 25-28 日(2009)
53. 水戸毅・西山功兵・小山岳秀・上田光一・小原孝夫・山田順一・圷広樹・A. Kornilov(レベデフ物理研究所)・V. M. Pudalov(レベデフ物理研究所)・J. S. Qualls(ソノマ州立大): Se-NMR による(TMTSF)$_2$X の磁性-非磁性転移の研究, 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本), 9 月 25-28 日(2009).
54. 板谷謹悟(東北大 WPI)・小林慎一郎(東北大 WPI)・坂本謙二(物材機構)・梅田実(長岡技科大工)・山田順一・筒井恭治(㈱リコー)・鳥居昌史(㈱リコー):ナノレベルで制御された有

機半導体結晶の製造法と有機電子デバイスへの展開, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会（平塚）, 3 月 17-20 日(2010).

55. H. Akutsu, Organic Conductors with Functional Sulfonate Anions, The Fourth East Asis Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4) [招待講演] (大阪, 2008)..
56. 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).
57. T. Sasai, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Surrey 大, UK), Structures and Properties of Anionic Acceptors and their Charge-Transfer Salts, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM) (北海道, 2009).
58. L. Martin (Nottingham Trent 大, UK), J. Wallis (Nottingham Trent 大, UK), P. Day (University College London, UK), S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu, and A. Akutsu-Sato, Chiral Conductors From BEDT-TTF and Related Chiral Donor Molecules, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM) (北海道, 2009).
59. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Warwick 大, UK), Purely organic magnetic conductors, The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (淡路, 2009).
60. 機能性スルホ誘導体アニオンとその BEDT-TTF 塩の構造と物性（兵庫県立大院物質理）坏 広樹：新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」物質開発+理論の A5(a)(b)合同班会議（熱海, 2009）
61. 弱いアニオニックアクセプター（Br_2XQ-$NHCH_2SO_3^-$, Q = *p*-benzoquinone, X = Br or Cl）とその電荷移動塩の構造と物性（兵庫県立大院物質理）笹井貴之, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一：第 3 回分子科学討論会（名古屋, 2009）.
62. 純有機磁性金属 κ–β′′-$(ET)_2$(PO-$CONHC_2H_4SO_3$) の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free Radical（兵庫県立大院物質理）坏広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一：第 3 回分子科学討論会（名古屋, 2009）.
63. 純有機磁性金属 κ–β′′-$(ET)_2$(PO-$CONHC_2H_4SO_3$) の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free Radical（兵庫県立大院物質理）坏広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一：新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第2回領域会議（東京, 2009）.
64. 電子供与性を有する新規アニオン *N*-Alkylsulfo-phenothiazine (Alkyl = propyl, butyl)とそれを対イオンとする電荷移動錯体の開発（兵庫県立大院物質理）小林憲二, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一：日本化学会第 90 春季年会（東大阪, 2009）.

65. アニオニックアクセプター 2-Sulfo-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinone およびその BEDT-TTF 塩の構造と物性(兵庫県立大院物質理)阪上祥平, 圷広樹, 山田順一, 中辻慎一: 日本化学会第 90 春季年会(東大阪, 2009).
66. 純有機磁性金属 κ–β′′-$(ET)_2(PO\text{-}CONHC_2H_4SO_3)$ の構造と物性 (2) (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free Radical)(兵庫県立大院物質理)圷広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一: 日本化学会第 90 春季年会(東大阪, 2009).

発表論文

1. K. Aoki, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, T. Kojima (Tokyo Institute of Technology), and Y. Yamashita (Tokyo Institute of Technology): The First Organic Radical Compounds Exhibiting n-Type FET Properties, *Chemistry Lett*., **38**, 112-113 (2009).
2. S. Nakatsuji, M. Nobusawa, H. Suzuki, H. Akutsu, and J. Yamada: Spin-Carrying Benzoquinone Derivatives, *J. Org. Chem.*, **74**, 9345-9350 (2009).
3. B. Rahman, H. Akutsu, J. Yamada, K. Ohara (Ehime University), and S. Nakatsuji: New radical salts based on TEMPO-substituted 2,4,6-triphenylpyridinium and transition metal complexes, *Synth. Metals*, **159**, 1123-1130 (2009).
4. K. Nomura(北大院理), R. Muraoka(北大院理), N. Matsunaga(北大院理), K. Ichikawa(北大院理), J. Yamada: Anisotropic superconductivity in b-$(BDA\text{-}TTP)_2SbF_6$: STM spectroscopy, *Physica B*, ***404***, 562–564 (2009).
5. T. Konoike(東大物性研), K. Uchida(東大物性研), T. Osada(東大物性研), T. Yamaguchi(物材機構), M. Nishimura(物材機構), T. Terashima(物材機構), S. Uji(物材機構), J. Yamada: Magnetothermal instability in the organic layered superconductor κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu(NCS)_2$, *Phys. Rev. B*, ***79***, 054509 (2009).
6. H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Surrey 大, UK), New anionic acceptors $Br_2XQNHCH_2SO_3^-$ [X=Br, Br_yCl_{1-y} ($y \approx 0.5$), and Cl; Q=1,4-benzoquinone] and their charge-transfer salts, *CrystEngComm*, **11**, 2588-2592 (2009).
7. 圷広樹, 純有機磁性金属の開発–その1, *兵庫県立理学部低温センターだより*, **2**, 9-17 (2009).

Molecular Biophysics II　　生体物質構造学 II

2009 年度

国内外学会等

1. 引田 理英, 森山 昌和, 小倉 尚志, 伊藤-新澤 恭子, 吉川 信也, 共鳴ラマン分光法によるウシ心筋ミトコンドリア呼吸鎖NADH:ユビキノン酸化還元酵素のFMNと鉄-硫黄クラスターの構造解析, 第36回生体分子科学討論会, 平成22年6月19日～20日, 札幌.
2. 柳澤 幸子, 四ッ谷 景子, 橋脇 裕美, 堀谷 正樹(理研), 杉本 宏(理研), 城 宜嗣(理研), 小倉 尚志, 共鳴ラマン分光法によるインドールアミン2,3-ジオキシナーゼの反応中間体の構造解析 第36回生体分子科学討論会, 平成22年6月19日～20日, 札幌.
3. Takashi Ogura, Invited Talk, Structure and Dynamics of Cytochrome *c* Oxidase as Studied with Resonance Raman Spectroscopy, ICBIC14 (The 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry), July 26-30, 2009, Nagoya.
4. Izumi Ishigami, Satoru Nakashima, Kyoko Shinzawa-Itoh, Shinya Yoshikawa and Takashi Ogura, Time-Resolved Resonance Raman Study on Structural Relaxation Process of Cytochrome *c* Oxidase Following Photolysis of Carbonmonoxide, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
5. Miyuki Sakaguchi, Kyoko Shinzawa-Itoh, Shinya Yoshikawa, Hiroshi Fujii and Takashi Ogura, A New Resonance Raman Marker Band of Cytochrome *c* Oxidase, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
6. Hiroshi Aoyama, Kazumasa Muramoto, Kyoko Shinzawa-Itoh, Kunio Hirata, Eiki Yamashita, Tomitake Tsukihara, Takashi Ogura and Shinya Yoshikawa, X-ray Structure and Function of Peroxide Bridge between Fe and Cu in the O_2 Reduction Site of the Fully Oxidized Cytochrome *c* Oxidase, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
7. Takahiro Kojima, Yuichiro Hirai, Yasuhisa Mizutani, Kenichiro Ikemura, Takashi Ogura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa and Shunichi Fukuzumi, Reactivity of Ru(IV)-Oxo Complexes Derived from Proton-Coupled Electron Transfer of Ru(II)-Aqua Complexes, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
8. Takashi Tozuka, Yuji Kajita, Minoru Kubo, Takashi Ogura, Yasuhiro Funahashi, Tomohiro Ozawa and Hideki Masuda, Accurate Design of Copper-containing Oxidase Active Centers with a S-containing Ligand, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
9. Atsushi Kunishita, Hideki Sugimoto, Minoru Kubo, Takashi Ogura, Takeji Takui and

Shinobu Itoh, Structure and Reactivity of Mononuclear Copper(II)-Superoxo Complexes Supported by N_3-Tridentate Ligands, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.

10. Jin-Gang Liu, Takehiro Ohta, Satoru Yamaguchi, Takashi Ogura and Yoshinori Naruta, Preparation of Low-spin End-on Ferric-Peroxo and Ferric-Hydroperoxo Species by a Heme Model Complex Bearing an Imidazole Tail, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
11. Susumu Kyuda, Yoshimi Kawade, Hideki Furutachi, Shuhei Fujinami, Masatatsu Suzuki, Takehiko Tosha, Teizo Kitagawa, Minoru Kubo and Takashi Ogura, C-H Bond Activation by Peroxodiiron(III) Complexes, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
12. Jaeheung Cho, Ritimukta Sarangi, Jamespondi Annaraj, Sung Yeon Kim, Minoru Kubo, Takashi Ogura, Edward I. Solomon and Wonwoo Nam, Contribution of the Supporting Ligands to NiO_2 Intermediates, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
13. Eiko Fukumura, Hiroshi Sugimoto, Yuko Misumi, Takashi Ogura and Yoshitsugu Shiro, Cooperative L-Trp Binding to Human Tryptophan 2, 3-Dioxygenase Revealed by Resonance Raman Spectroscopy, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
14. Sachiko Yanagisawa, Keiko Yotsuya, Masaki Horitani, Hiroshi Sugimoto, Yoshitsugu Shiro, Yumi Hashiwaki and Takashi Ogura, Detection of the Iron-Oxygen Stretching Raman Mode for Human Indoleamine 2, 3-Dioxygenase in the Oxygenated Form, ICBIC14, July 26-30, 2009, Nagoya.
15. Sachiko Yanagisawa, Invited Talk, Detection of the Iron-Oxygen Stretching Raman Mode for Human Indoleamine 2, 3-Dioxygenase in the Oxygenated Form, International Workshop on Metalloprotein Functions, July 31-Aug 1, 2009, Kamigori, Hyogo.
16. Takashi Ogura, Invited talk, Ultraviolet resonance Raman spectroscopy for functioning proteins, Symposium on “Elucidation of Protein Functions at the Atomic Level with X-ray structural, Vibrational spectroscopic and Molecular biological and Theoretical analyses”, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 30 日～11 月 1 日, 徳島.
17. Hideo Shimada, Yukie Katayama, Takashi Ogura, Tomitake Tsukihara and Shinya Yoshikawa, Site-directed isotope labeling of cytochrome *c* oxidase, Symposium on “Elucidation of Protein Functions at the Atomic Level with X-ray structural, Vibrational spectroscopic and Molecular biological and Theoretical analyses” , 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 30 日～11 月 1 日, 徳島.
18. Miyuki Sakaguchi, Kyoko Shinzawa-Itoh, Shinya Yoshikawa, Hiroshi Fujii and Takashi Ogura, Resonance Raman Marker Bands of Hydroxyfarnesylethyl Substituent of Cytochrome *c* Oxidase, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 30 日～11 月 1 日, 徳島.

19. Izumi Ishigami, Satoru Nakashima, Kyoko Shinzawa-Itoh, Shinya Yoshikawa and Takashi Ogura, Structural Relaxation Process of Cytochrome *c* Oxidase Following Photolysis of Carbonmonoxide, 第47回生物物理学会年会, 平成21年10月30日～11月1日, 徳島.
20. Masahide Hikita, Masakazu Moriyama, Takashi Ogura, Kyoko Shinzawa-Itoh and Shinya Yoshikawa, Structural analysis of FMN and iron-sulfer clusters of the bovine heart NADH-ubiquinone oxidoreductase by resonance Raman spectra, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 30 日～11 月 1 日, 徳島.
21. Kaoru Mieda, Minoru Kubo, Kyoko Shinzawa-Itoh, Takashi Ogura and Shinya Yoshikawa, Non-Resonance Raman Investigations of Bovine Mitochondrial F_oF_1-ATPsynthase, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 30 日～11 月 1 日, 徳島.
22. Sachiko Yanagisawa, Keiko Yotsuya, Yumi Hashiwaki, Masaki Horitani (RIKEN), Hiroshi Sugimoto (RIKEN), Yoshitsugu Shiro (RIKEN) and Takashi Ogura, Detection of Two Oxygen-Isotope Sensitive Resonance Raman Bands for Human Indoleamine 2, 3-Dioxygenase, 第47回生物物理学会年会, 平成21年10月30日～11月1日, 徳島.
23. Takashi Ogura, Satoru Nakashima, Izumi Ishigami, Kyoko Shinzawa-Itoh and Shinya Yoshikawa, Invited Talk, Protein Dynamics of Cytochrome *c* Oxidase as Studied with Resonance Raman Spectroscopy, Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry (SABIC-2009), November 4-7, 2009, Tata Institute of Fundamental Research, Mumbai, India.
24. 石丸　裕士・藤井　浩（岡崎統合バイオ）・小倉　尚志, 高酸化型鉄ポルフィリンの共鳴ラマンスペクトル：Fe=O 伸縮振動数の軸配位子依存性, 日本化学会第90春季年会, 平成22年3月26日(金)～29日(月), 東大阪（近畿大学本部キャンパス）.
25. 柳澤　幸子・堀谷　正樹（理研）・杉本　宏（理研）・城　宜嗣（理研）・Appelman, Evan H.（アルゴンヌ国立研）・小倉　尚志, 代謝回転中インドールアミン 2,3 ジオキシゲナーゼの酸素化型およびフェリルオキソ種の検出, 日本化学会第 90 春季年会, 平成 22 年 3 月 26 日(金)～29 日(月), 東大阪（近畿大学本部キャンパス）.
26. H. Saitô, A. Kira (横浜国大), T. Arakawa, M. Tanio (三菱生命研), S. Tuzi, and A. Naito(横浜国大); Suppressed or recovered intensities analysis in site-directed ^{13}C NMR: assessment of low-frequency fluctuations in bacteriorhodopsin and D85N mutants revisited, *Biochim Biophys Acta*. 1798, 167-76 (2010).
27. N. Uekama (分子研), T. Aoki, T. Maruoka, S. Kurisu, A. Hatakeyama, S. Yamaguchi, M. Okada, H. Yagisawa, K. Nishimura (分子研), and S. Tuzi: Influence of membrane curvature on the structure of the membrane-associated pleckstrin homology domain of phospholipase C-d1, *Biochim Biophys Acta*. 1788, 2575-83 (2009).

28. Naomi Tokuda, Hitoshi Yagisawa, Yasuhisa Fukui, Satoru Tuzi: A solid state ^{13}C NMR study of the SWAP-70 PH domain at the membrane surface, The 6th Japan-Korea Conference on Cellular Signaling for Young Scientists (Nagasaki 2009).
29. 徳田尚美, 八木澤　仁, 福井泰久, 辻　暁, 脂質二重膜界面による膜結合性蛋白質ドメイン（PHドメイン）の構造と機能の制御：固体 NMR による解析, 第 58 回高分子討論会, 平成 21 年 9 月 16 日～18 日, 熊本.
30. N. Tokuda, H. Yagisawa, Y. Fukui and S. Tuzi, A solid state NMR study of the structure and function of the SWAP-70 PH domain induced at the membrane interface, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 31 日～11 月 1 日, 徳島.
31. H. Nishikawa, K. Tajima, I. Kawamura, A. Wada, S. Tuzi and A. Naito, Pressure induced retinal isomerization in bacteriorhodopsin as studied by solid-state NMR, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 31 日～11 月 1 日, 徳島.
32. I. Kawamura, M. Horigome, J. Tanabe, M. Omine, S. Tuzi and A. Naito, Conformational changes at Tyr residues in Bacteriorhodopsin as studied by high-resolution ^{13}C solid-state NMR, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 31 日～11 月 1 日, 徳島.
33. N. Uekama, K. Kawai, M. Okada, H. Yagisawa, S. Tuzi and K. Nishimura, Development of planer lipid bilayers system using bicelle for structural characterization of membrane bound proteins by solid state NMR, 第 47 回生物物理学会年会, 平成 21 年 10 月 31 日～11 月 1 日, 徳島.
34. 徳田尚美, 八木澤　仁, 福井泰久, 辻　暁, 脂質膜界面における PH ドメインの構造および機能の解析, 第 48 回 NMR 討論会, 平成 21 年 11 月 10 日～12 日, 福岡.
35. 上釜奈緒子, 辻　暁, 西村勝之, 固体 NMR を用いた不飽和脂質を含有するバイセルに関する研究, 第 48 回 NMR 討論会, 平成 21 年 11 月 10 日～12 日, 福岡.

発表論文

1. Yanagisawa, S., Yotsuya, K., Hashiwaki, Y., Horitani, M., Sugimoto, H., Shiro, Y., Appelman, E. H. and Ogura, T., Identification of the Fe-O_2 and the Fe=O Heme Species for Indoleamine 2, 3- Dioxygenase during Catalytic Turnover, Chem. Lett., 2010, **39**, 36—37., selected as an EC (Editor's Choice) Paper.
2. Nakane, D., Kuwasako, S., Tsuge, M., Kubo, M., Funahashi, Y., Ozawa, T., Ogura, T. and Masuda, H., A square-planar Ni(II) complex with an N_2S_2 donor set similar to the active centre of nickel-containing superoxide dismutase and its reaction with superoxide, Chem. Commun., 2010, **46**, 2142-2144.

3. Hirohito Ishimaru, Hiroshi Fujii and Takashi Ogura, Resonance Raman Study of a High-valent Fe=O Porphyrin Complex as a Model for Peroxide Compound II, Chem. Lett., 2010, **39**, 332—333.
4. Liu, J. G., Ohta, T., Yamaguchi, S., Ogura, T., Sakamoto, S., Maeda, Y. and Naruta, Y., Spectroscopic Characterization of a Hydroperoxo-Heme Intermediate: Conversion of a Side-On Peroxo to an End-On Hydroperoxo Complex, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, **48**, 9262—9267., selected as a VIP (Very Important Paper)
5. Cho, J., Sarangi, R., Annaraj, J., Kim, S. Y., Kubo, M., Ogura, T., Solomon, E. I. and Nam, W., Geometric and electronic structure and reactivity of a mononuclear 'side-on' nickel(III)–peroxo complex, Nature Chemistry, 2009, **1**, 568—572.
6. H. Saitô, A. Kira (横浜国大), T. Arakawa, M. Tanio (三菱生命研), S. Tuzi, and A. Naito(横浜国大); Suppressed or recovered intensities analysis in site-directed ^{13}C NMR: assessment of low-frequency fluctuations in bacteriorhodopsin and D85N mutants revisited, *Biochim Biophys Acta*. **1798**, 167-76 (2010).
7. N. Uekama (分子研), T. Aoki, T. Maruoka, S. Kurisu, A. Hatakeyama, S. Yamaguchi, M. Okada, H. Yagisawa, K. Nishimura (分子研), and S. Tuzi: Influence of membrane curvature on the structure of the membrane-associated pleckstrin homology domain of phospholipase C-d1, *Biochim Biophys Acta*. **1788**, 2575-83 (2009).

Faculty of Engineering 工学部

2009 年度

国内外学会等

1. 小柴信晴(三井造船), 濱中義孝(三井造船), 浜崎顕一(三井造船), 宮内啓成(三井造船), 橋本聡司(三井造船), 中村龍哉:: 新規カーボンコート法を用いた燐酸鉄リチウムの合成と充放電特性, 電気化学会第 76 回大会講演要旨集, pp.328 (2009).
2. 清田昌宏, 倉橋峻, 小原学, 中村龍哉, 山田義博: MnFe2O4 と活性炭の複合電極を用いた電気化学キャパシタの諸特性, 粉体粉末冶金協会講演概要集平成 21 年度春季大会, pp.262 (2009).
3. 川島俊一, 小原学, 中村龍哉, 山田義博: 擬二元系 Nb(Fe-T-T')2 の磁性[T-T'=V, Cr, Mn], 日本物理学会講演概要集, 第 64 巻, 第 1 号, pp.436 (2009).
4. 春名佑樹, 松岡敬也, 川島俊一, 小原学, 中村龍哉, 山田義博: Nb1-yTay(Fe1-xCrx)2 の磁性, 日本物理学会講演概要集, 第 64 巻, 第 2 号, pp.347 (2009).
5. Yuki Horie, Shunichi Kawashima, Yoshihiro Yamada, Gaku Obara and Tatsuya Nakamura: Magnetic Properties of Ta(Fe1-xTx)$_2$ with T=V, Cr, Mn, Co and Ni, Abstracts of International Conference on Magnetism 2009 (Karlsruhe, 2009) pp.343.
6. T. Nakamura, Y. Shima, H. Matsui, Y. Yamada, S. Hashimoto(Mitsui Engineering and Ship-building Co, Ltd), H. Miyauchi(Mitsui Engineering and Ship-building Co, Ltd) and N. Koshiba(Mitsui Engineering and Ship-building Co, Ltd) : Synthesis of $LiFePO_4$/C composite particles by gas-solid phase reaction, 216th ECS Meeting, Meeting Abstract No.453 (2009).
7. H. Matsui, T. Nakamura, Y. Yamada, Y. Kobayashi(Central Research Institute of Electric Power Industry) and M. Tabuchi(National Institute of Advanced Science and Technology): Open-circuit voltage study on $LiFePO_4$ olivine cathode, 216th ECS Meeting, Meeting Abstract No.450 (2009).
8. M.Morishita, H.Yamamoto, S.Kojima, N.Nishimura, Y.Horie and Y.Yamada: Standard Gibbs Energy of Formation of the Antiferro- and Ferri-magnetic Phases of AlNd, Abstract of 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010), Tsukuba, (2010), p.285.
9. M. Morishita, H.Yamamoto, M. Kodera, S.Miura anfd Y.Yamada: Standard Gibbs Energies of Formation of the Ferri- and Para-magnetic Phases of $AlNd_2$, Abstract of Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys (TOFA 2010), Porto, (2010), p.38.

発表論文

1. T. Nakamura, H. Demidzu and Y. Yamada：Synthesis and Magnetic Properties of Li-Mn Zn Spinel Oxides, Journal of Magnetism and magnetic Materials, Vol. **322**, pp.1816-1821 (2009)
2. 小原　学, 小山裕也, 山田義博：六方晶フェライトボンド磁石の保磁力と粒子間相互作用, 兵庫県立大学大学院工学研究科研究報告, No.**62**, (2009), pp.19-23
3. Y. Hisanaga, T. Nakamura and Y. Yamada：Magnetic properties of Li-Ni-Mn Layered Rock-salt oxides, Journal of Magnetic Society of Japan, Vol.**33**, pp.441-446 (2009)
4. T. Nakamura, K. Hatakeyama, S. Yoshiuchi (Touhoku Chemical Industries) and M. Hirose (Matsuoka Roofing Inc.)：Preparation and Characterization of Pyramidal-shaped EM-wave Absorbers Produced by Smoked Roof-tile Process, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Vol.**56**, pp.461-464 (2009)

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

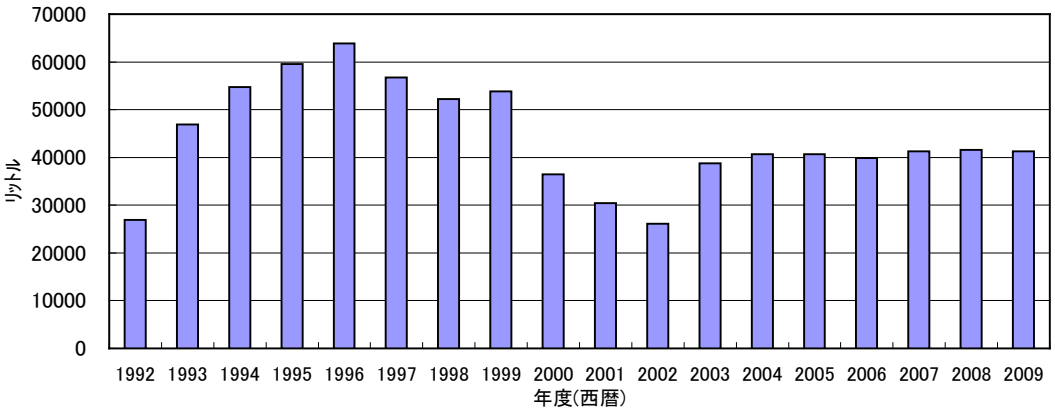
液体窒素　物質科学科 11 講座　　生命科学科 12 講座

学部 3 年次学生実験　上郡中学校

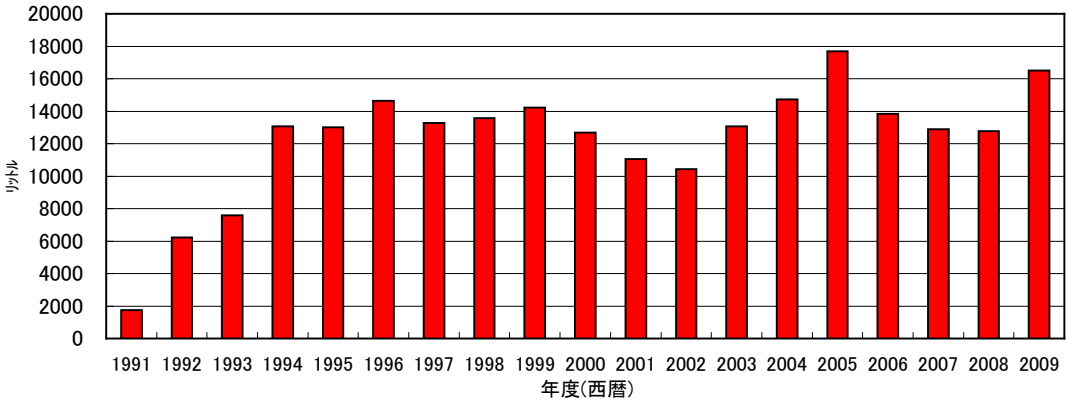
液体ヘリウム，液体窒素の消費量

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. 平成 22 年度に行った点検・修理

4 月 13 日　ヘリウム回収ガスバッグの点検

症状:

2009 年 12 月 14 日

　ヘリウム回収圧縮機の自動運転がなされず，ガスバッグが膨らみきる。ガスバッグに入りきらない回収ヘリウムガスが大気放出されてしまっていた。

　不具合の原因は，ガスバッグが膨らむにつれ下降するはずの錘が下降せず回収圧縮機の起動スイッチが押されなかった事と思われる。ガスバッグの起動スイッチ自体は正常に作動する。

　2010 年 1 月 21 日と 4 月 1 日にも同じく錘が圧縮機起動スイッチまで降りずガスバッグが膨らみきった状態になる。

作業内容:

ガスバッグ並びにガスバッグと錘をつなぐワイヤー及び滑車の点検を行なう。 滑車に異常は無し。ワイヤーにほつれは無いが錆が出ていたので，滑車とワイヤーにグリスを注す処置を施す。

以後，回収圧縮機の自動運転は正常に行われている。

6. 低温センター関係行事

平成 21 年度

2009 年

4 月 22 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　　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

12 月 4 日　　液体窒素貯槽定期自主検査

2010 年

平成 22 年度

4 月 8 日　　ヘリウム回収圧縮機のフレキシブルホース交換

4 月 13 日　　ヘリウム回収ガスバッグの点検・修理

4 月 28 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 13 日　低温センター運営委員会 （小原，住山，山口明，辻，坪，小山)

① 2010 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 2009 年度寒剤使用量についての報告
⑤ 2009 年度の寒剤価格の決定

5 月 26 日	回収圧縮機フレキシブルホース交換の完成検査
6 月 14 日	液体窒素貯槽定期自主検査
6 月 8-24 日	ヘリウム回収カードル開放検査
6 月 14-15 日	ヘリウム液化設備定期自主検査
7 月 13 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

7. 活動

第 2 回サイエンスフェア in 兵庫への参加

2010 年 1 月 24 日に神戸国際展示場で開催された「第 2 回サイエンスフェア in 兵庫」(主催: 兵庫「咲いテク（サイエンス＆テクノロジー）事業推進委員会」)に参加し、ポスター発表を行いました。これは兵庫県内の高校生のための交流企画で高校生が集まり、日頃の活動や取り組んでいる研究をポスター発表するものです。また、大学、企業、研究機関なども参加し、それぞれの取り組みの発表・紹介が行われました。

ポスター発表の様子.

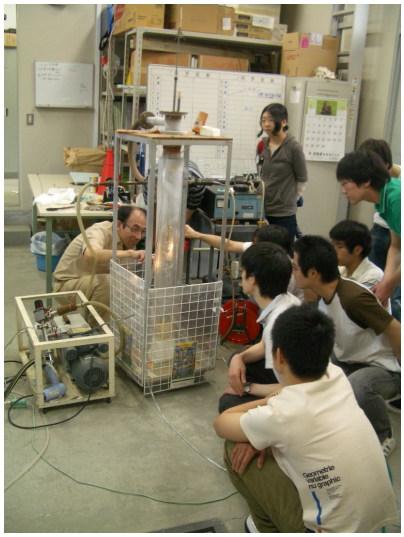
8. 教育への活用

大学院講義の「極限物性」の一部として低温センター内でヘリウムの超流動の実演を行いました．学生は初めて見る液体ヘリウムがガラスデュワーにたまっていく様子，そして，液体ヘリウムが示す状態の劇的な変化に驚いている様子でした．ただ，梅雨のためエアコンをつけていたのですが湿度が高く，ガラスデュワーの表面がすぐに曇って中の様子が見えにくくなるため，何度もタオルで水滴ふき取る必要がありました．

超流動相転移　ガラスデュワーの中に液体ヘリウムをためて，最初はぶくぶくと沸騰していた液体ヘリウムが，ロータリーポンプによる真空引きで 2.17 K 以下になると，液体内部で沸騰して蒸気の泡が全くなくなり、水のような静かな液面になりました．

壁を登る超流動ヘリウム　超流動状態のヘリウムを小さなガラスコップですくうと，液体ヘリウムがガラスコップの壁をよじ登ってガラスコップからこぼれていく様子を観察しました．これは超流動ヘリウム同士の引力が弱く，壁付近のヘリウム原子は壁のガラス原子の引力により壁を登っていくために起こります．

ガラスデュワーに液体ヘリウムとトランスファーしている



壁をよじ登る液体を実演中

9. 寒剤の現場から

ヘリウムの汲出し作業や事務の補助業務をしております，低温センター職員の高岸です．この業務に就き3年目の冬となりました．

私はこちらに来るまで，当センターで取り扱っている寒剤（ヘリウムと窒素）とは全くの無縁であり，窒素は空気中にあるもの，ヘリウムについては「軽くて吸うと声が変わる気体」程度の認識でした．しかし，これらを液体の状態で扱うとなるとそれは全く初めての経験であり，液体ヘリウムの汲出しを始めて行なったときは大変緊張しました．

さて，普段の生活において直に接する機会など無いのですが4.2 K（−269℃）という全物質中最低の沸点をもつ極低温の液体ヘリウムは，液晶ディスプレイや光ケーブルなどの製造, 病院のMRIなど我々の日常生活に実は欠かせないものであり，本校では物質が示す様々な物理現象の実験研究を行なう際に用いられます．このように有用なヘリウムですが実はとても希少で高価な物質でもあります．本学部では年間1万リットル以上のヘリウム使用があり，ほんの2，3%回収率が下がるだけで数十万円ものロスが出ることになります．

しかしヘリウム輸出国アメリカ（全世界産出量の7割）は今まで“非常に安価で”ヘリウムを売却してきました．もちろん上記の通り，利用者にとってみれば現時点においてですらとても高価な資源です．

アメリカが備蓄しているヘリウムを売却し始めたのは1996年ですが，2035年には備蓄分だけでなく新たに生産されているヘリウムまでもが枯渇するとも言われています．産出国はアメリカ以外にもロシアやアルジェリアなどが挙げられますが世界の産出量の大部分を占めるアメリカのヘリウムが枯渇すればその価格は跳ね上がりますし，将来の枯渇に向けてアメリカが供給量を減らし続けるにつれヘリウム価格は上昇し続けていくと思います．ヘリウムは，今話題のレアアースと同じく「価格が上がれば使わなければいい」というわけにはいきません．供給国の出し渋りや価格の吊り上げといったリスクを受け入れてでも手に入れる必要があり，日本国内に安定的に調達するためには民間レベルに留まらず国の働きかけも必要になってくるかもしれません．

重要になるのがヘリウム使用と使用後の回収率の向上です．この先ヘリウム価格が2倍，3倍になれば回収効率を上げ，失うヘリウムの量を劇的に減らす努力が必要になります．

ヘリウムロスを抑えるため，たとえばヘリウムを用いる装置を回収配管でつなぐだけではなくその装置のある部屋に放出されたヘリウムまでも回収したり実験装置自体をヘリウム使用量が少なくて済むものにしたりするなどの設備投

資がこれから必要になってくるのではないでしょうか．多額の費用がかかるでしょうが長い目で見れば将来に向けての大きな財産になると思います．

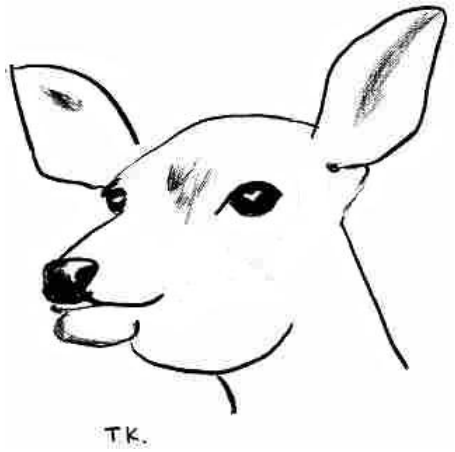
そしてなにより，ヘリウムの効率的な回収製造には現場の人間がいっそう心を配らなければなりません．昨年の12月，当センターではヘリウム回収ガスバッグが膨らみきって回収ヘリウムが大気放出されてしまうといった事態が起きました．これは週末の間に起こり後から気付いたのですが，ガスバッグと回収圧縮機自動運転スイッチを押す錘をつなぐワイヤーに錆が浮いておりそれが原因で錘が正常に降下しなかったためでした．単純な原因ですが今までこのようなことが起きたことはなく，また高圧ガス保安法で定められた定期検査，保安検査の対象箇所でもないためワイヤーの劣化はまさに盲点だったといえます．設備や機器の故障や不具合は起きない，起こさないのが一番ですが，もし故障や不具合が起きてしまった場合にはそれをいち早く発見し適切な処置を施せるように普段の日常点検，また，ボンベを取り付ける際の入念なリークチェックや安全確実なバルブ管理は欠かせません．

ますます成長し続ける世界経済と共に資源需要が膨らみ続けるなか数十年後に訪れるかもしれない「ヘリウム危機」を乗り越えるには，ヘリウムを調達する側と現場で使う側が官民一体となって努力し続ける必要があると思います．

50ℓヘリウムベッセルへの汲出し

10. テクノから

ここ数年，テクノでも野生の鹿を目にすることが多くなった．5 年ほど前は冬だけだったがここ数年は季節に関係なく夜になると道路わきで草を食んでいる．自分が歩いているときに鹿を見ると少しうれしくなるのだが，車の運転中にライトに照らされて，りっぱな角を持つものや親子のような鹿が道路わきにいるのを見つけるとドキッとする．鹿たちは強い明かりに当たると動けなくなるのか逃げようとせず，むしろこっちを見つめてくる．衝突しなくてよかった，と通りすぎながら思う▼平成 20 年度の兵庫県内での鹿の被害は 4 億 2700 万円と推定されている．被害拡大の要因として、温暖化や県内積雪量減少が上げられている．また，ハンター人口の減少が生息頭数の増加につながっているとも言われる．▼最近，白い鹿がテクノで目撃されている．私も二度ほど構内で見たのだが，暗やみだったため小さく白いことしかわからなかった．もっと見てみたいと思う一方，騒がれずに静かに暮らしてほしいとも思う．▼春日大社の神様は白い鹿に乗って三笠山へ降りてきたという伝説がある．ここテクノによいことがありますように．



11. 編集後記

七階建ての研究棟の北側に位置する理学部低温センターの建物は季節の影響を大きく受けます．平屋建てのため，夏は太陽が研究棟を超えて低温センターを照らし特に西日があたる時間は相当な暑さになります．猛暑だった今年の夏は低温センターの花壇で育てていた朝顔もぐったりとしていました．屋根にスプリンクラーでもあればいいのにと思った夏でした．一方，冬は太陽が低いため一日中陽がほとんどあたりません．チラー(冷水機）の冷却水が凍結しないために夜間も循環させ続けること，また，液化用圧縮機の運転開始時に一部をドライヤーで温める作業が必要になります．さらに建物がコンクリートでできていて蓄熱性が高いため，エアコンの効果があらわれるのに時間がかかります．

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 1 年，継続的に安定した寒剤の供給ができたのも利用者の方々に低温センターの運営についてご理解，ご協力をしていただいたためだと考えています．今後とも，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．

兵庫県立大学低温センターだより

第 3 号

平成 22 年　（2010 年）12 月

編集責任者　　低温センター長　住山昭彦

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

表紙：大学からテクノ中央を望む