

# 自然科学系プロジェクト報告書

サブプロジェクト名称

「多重極限環境下の物性研究」

# 1 総括表

## 1-1 組織

氏名		部門
代表	西岡 孝	理学部門／物理科学
分担	松村政博	理学部門／物理科学
	加藤 治一	理学部門／物理科学
	島内 理恵	理学部門／物理科学
	津江 保彦	理学部門／物理科学
	飯田 圭	理学部門／物理科学
	藤山 亮治	理学部門／応用化学
	金野 大助	理学部門／応用化学
	市川 善康	理学部門／海洋生命・分子工学
	中野 啓二	理学部門／海洋生命・分子工学

## 1-2 研究経費

総額 1,900 千円（うち大学改革促進経費 1,500 千円）

## 1-3 活動総表

事項		件数等	金額（千円）	
研究 活動	学術論文	36	/	
	紀要	3		
	報告書	2		
	学会発表	101		
	セミナー・講演会・シンポジウム等の開催	7		
地域貢献		7		
外部資金		/	科研費	9,880
			共同研究	1,430
			受託研究	0
			奨学寄付金	0
			その他	264
			合計	11,574
特許等		該当なし		
その他特記事項		該当なし		

## 2 研究概要

### 2-1 研究目的

本プロジェクトの目的は、高知大学から世界に発信できる新物質を開発することである。物質開発は試料合成、測定、理論的分析からなる。本研究グループは次の4グループからなる。(1)物性グループ(西岡, 松村, 加藤, 島内)(2)ハドロン物性理論グループ(津江, 飯田)(3)計算化学(藤山, 金野)(4)天然物化学(市川, 中野)。本研究グループの特徴は、物理と化学が融合して試料作成を行い、低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で測定を行い、さらに物理的な視点と化学的な視点から理論的分析を行うというものである。しかしながら、我々の方針は、プロジェクト全体で取り組む課題を急ぐのではなく、現在各研究者が進めている研究を推進し、無理のない形で自然に融合することである。

### 2-2 研究成果

詳細は各メンバーのレジュメにゆだねることにするが、発表論文数は36編、学会発表は101件と活発な研究を行なっていることを示している。また少なくとも、プロジェクト内のグループ間では相互に協力がなされている。自然科学系サブプロジェクト成果報告会「多重極限環境下の物性研究」は2012年2月20日に高知大学理学部2号館5階共通セミナー室で開かれ、20名の参加者があった。

### 2-3 特筆すべき事項

研究活動は昨年度に引き続き発展させたものが多かった。研究活動を評価するひとつの指標は博士課程の学生の数である。来年度、(2)のグループと(4)のグループに博士課程の学生が各一名入学することが決定している。昨今先行きへの不安から博士課程に進学する学生が旧帝大でも激減している中、二名の学生の博士課程の進学に加えて計4名の博士課程が在籍しているのは本プロジェクト研究の活発さを示している。

## YbFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>型Ce化合物の置換効果

● 西岡 孝 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

YbFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>型CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は約 27 Kで相転移を起こす。中性子回折実験はこの相転移が反強磁性転移を伴うものであることを明らかにした。等価な結晶構造の希土類化合物の磁気転移温度は大まかにスケールすることができ、そこから期待される磁気転移温度は 0.2 K程度であり、これは観測された相転移よりも二桁も小さい。さらに、精密な格子定数の測定からCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁気モーメントは近藤効果によって小さくなっていることを考えると、相転移そのものがおこることが不思議である。我々は 2009 年に、この相転移の主たる起源は磁気転移ではなく、新しいタイプのものであるということを提案し、それにより研究は爆発的に広まった。本年度の研究目的はCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>および参照物質CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の置換効果を調べ、この相転移がRKKY型の相転移とどのように異なっているかを明らかにすることである。また加えて、研究基盤として高知大学方式<sup>3</sup>He GM冷凍機の性能向上にも取り組んだ。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

##### 高知大学方式<sup>3</sup>He GM冷凍機の性能向上

我々は 2007 年に小型 4 K GM 冷凍機を用いて 1 K 以下を実現する方法を発明した。これは、現時点でも世界最小でかつ簡便な方法である。本年度は、この冷凍機の性能をさらに向上させるために三つの観点から開発を行なった。一つ目は冷凍機の温度振動の低減である。厚手の銅の容器に 100 気圧程度のヘリウムガスを室温で充填したヘリウムポットを冷凍機の冷却部分に取り付けると、4K 付近で温度振動は 300 mK から 10 mK 以下に低減できる。これは国際会議で発表し、現在特許申請の準備中である。二つ目は連続運転の試みである。1 K ポットに新たに注入口を設けたいくつかの試作品を作り、現時点で 1.8K 程度を維持することができるようになったが、さらに低い温度を目指した試みを行なっている。三つ目は光の実験への対応である。今までの実験は外部からの光を遮断したものであった。ところが、物性実験でも光をいれた実験が重要であり、またテラヘルツ

産業においては不可欠の技術である。そこで今までの経験をもとに装置の最適化を図ることにより 1 K 以下の維持時間を従来の 2 倍以上に向上させることができた。その状態でテラヘルツ光を入れたところ、約 30 時間 1 K 以下を維持しており、これは実用に十分耐えられる性能である。現在、さらに小型化を目指し他開発を進めている。

##### CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のCeサイト置換効果

CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>が通常の磁気転移であれば、Ceを非磁性のLaやYで置換すれば転移点は徐々に減少してなめらかに消失するはずである。Laで置換した場合はなめらかに転移温度は減少するが、Yで置換した場合は転移温度の現象は小さく、しかも 45 %程度の置換で 20 K付近から突然消失する。LaとYの主な違いはイオン半径であるが、通常のCe化合物の磁気転移ではLa置換とY置換の差異はほとんどない。これはイオン半径がこの相転移に重要な効果を与えていることを示唆する。実際、CeをYとイオン半径が同程度の磁性イオンのGdで置換した場合、置換量にたいする転移点の変化や電気抵抗、磁化率、比熱の振る舞いはほとんど一緒であった。これは、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の相転移に重要なのは磁気的なものでなく、格子体積であることを示唆する。我々は更に、体積を変化させない純粋な希釈効果で相転移がどうなるかを調べた。これはLa置換とほぼ同様であることが分かった。また、同じ置換量の化合物を比較することにより、イオン半径の違いにより近藤温度が単調に増加することが分かった。近藤効果は磁気秩序の発生を抑制するはずのものであるにもかかわらず、Y置換ではむしろ転移点が上昇する。これは、本来磁気秩序を抑制するはずの近藤効果がむしろ相転移を誘発しているということを示唆する。

##### CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRuサイト置換

Ru サイトを別の d 元素で置換することは、体積効果に加えて電子数を変化させる効果がある。我々は電子数が同じ Fe、電子数が多い Rh、Co と電子数が小さい Mn 置換を行いそれらの物性を調べた。Rh 以外は Ru よりもイオン半径が小さい。

電子数が同じでイオン半径が小さなFe置換の場合は、転移点は最初徐々に上がっていくが 50%

程度で最大値を取り、70%程度で突然消失する。また、比熱測定から見積もられた転移に伴うエントロピーは徐々に小さくなる。これらの結果はCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の高圧実験で得られた結果とほぼ同様であり、Fe置換系は高圧実験の代わりとして利用することができることがわかった。RKKY型の磁気転移の場合、転移温度はスピンのおおまかに大きさの平方に比例するので、スピンの縮むと単位点は下がってくるはずである。ところがCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の場合はむしろ逆である。これは上述のCe置換の研究でも示唆されたように格子体積が重要であることを示唆している。格子体積は近藤効果やRKKY相互作用の源である伝導電子とf電子の交換相互作用J<sub>cf</sub>を増加させる働きがある。J<sub>cf</sub>が大きければCeの4f電子はもはや安定ではなくなり、磁気転移は通常消失する。しかしCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の場合はむしろ、J<sub>cf</sub>が相転移を誘発しているようにも思える。

電子数が異なる置換には大きな体積効果は見られない。むしろ電子ドープ(Rh,Co置換)かホールドープ(Mn置換)かによって大きなさいが認められる。体積効果が見られないのは対応する化合物が存在しないために置換量に限界があり、十分な体積変化が得られないためであると考えられる。電子ドープの場合は近藤温度は減少し、相転移の振る舞いは通常の反強磁性転移で期待される振る舞いとなる。μSRや中性子回折の実験からも、Ceのモーメントが大幅に増加していることが示唆され、通常のRKKY型磁気転移に変化したものと思われる。一方Mn置換では近藤温度は急激に増加し、磁気転移は速やかに消失する。また、両置換とも電気抵抗に10K程度で見えていた小さな半導体ギャップの起因と考えられるこぶがわずかな置換で消失する。これは、この相転移が半導体と密接な関係があることを示唆する。

#### CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のFeサイト置換

CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>に圧力を加えると、4GPa程度で相転移は消失し、近藤半導体へと変化する、CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は4GPa程度の振る舞いとほぼ同じである。しかし、半導体的振る舞いが突然現れたわけではなく、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は近藤半導体でありながら相転移を示し、その相転移が消えた状態がCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>であると考えるのが正しい。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の半導体ギャップの存在は、マクロ測定、NQR、光反射などの実験で観測されているからである。従って、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の相転移を理解するにはその背景と考えられるCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の性質を知ることが重要である。実験はCo置換のみ行なった。CeCo<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>という物質がないために、置換できる最大量は約17%

であった。この置換により、上で述べた電子ドープと同様に近藤温度は急激に減少した。また、わずかな置換で10K程度の小さなギャップは消失した。これは、CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の近藤半導体的振る舞いはこの電子数が重要であることを意味している。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>において電子数を変化させると転移の様子が大きく変わったことと合わせて考えると、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の相転移は近藤半導体を舞台として怒っているということがわかる。なお、CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のLa置換で相転移が出現することを期待したがそれは実現しなかった。

#### (2) 問題点等

冷凍機開発に関しては、向上した性能を活用して、比熱、熱伝導度、熱起電力、熱膨張などの物性測定の開発が必要である。これにより、本研究の限られたマクロ測定で得られた近藤温度やギャップと相転移の関係が明らかになるであろう。また、重要な磁化測定に関しては海洋コアセンタに頼っているのが現状であり、これを理学部でできるように磁化測定器の開発を急がねばなるまい。こういった最先端の研究を通じた学生の教育が重要であると考えますが、高知大学の学生にどこまで期待したらいいのか。

#### 3. 今後の展望

今までのマクロ測定の結果から、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の相転移の主たる起源はRKKY型の時期転移ではなくJ<sub>cf</sub>であるだろうという推測を立てることができた。しかしその機構に関しては全く不透明である。これをさらに推し進めるには、NQRや中性子回折などのマイクロ測定を可能であれば圧力下で行う必要がある。これは、高知大学の物性グループで取り組むと共に他大学との共同研究で達成する予定である。また、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>に続く新物質の開発も進める必要がある。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

1. Magnetization and Magnetoresistance of CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> under High Magnetic Fields along c-axis, A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, T. Takesaka, Y. Ogane, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 013701.
2. Angle-resolved <sup>27</sup>Al NMR study on CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> single crystal: Evidence of internal magnetic field and unusual spin orientation in the field-induced ordered phase, H. Tanida, D. Tanaka, Y. Nonaka, M. Sera, M. Matsumura, T. Nishioka, Phys. Rev. B **84** (2011) 233202.

3. Electronic structure and localized lanthanide character of  $\text{LnT}_2\text{Al}_{10}$  (T=Ru, Os), H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, S. Tanimoto, T. Nishioka, M. Matsumura, M. Ogawa, M. Takata, Phys. Rev. B **84** (2011) 115128
4. Magnetic properties of  $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ , T. Nishioka, D. Hirai, Y. Kawamura, H. Kato, M. Matsumura, H. Tanida, M. Sera, Y. Uwatoko, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012046
5. Low pressure phase diagram of  $\text{CeCoGe}_3$ , M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012009.
6. Magnetic and transport properties of  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T = Fe, Ru, Os) under pressure, Kawamura, Y., Ogane, Y., Nishioka, T., Kato, H., Matsumura, M., Matsubayashi, K., Uwatoko, Y., J. Phys.: Conf. Ser. **273** (2011) 012038.
7. Long range order in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , Tanida, H., Tanaka, D., Sera, M., Nishioka, T., Matsumura, M., J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA023.
8. Hall coefficient for  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  under pressure, Y. Kawamura, Y. Ogane, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, D. Tanaka, H. Tanida, Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA046.
9. Magnetic phase diagram of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  single crystals, R. Kobayashi, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, H. Tanida, Y. Uwatoko, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA044.
10. High-Field magnetization and magnetoresistance of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, Y. Ogane, T. Takesaka, Y. Kawamura, T. Nishioka, M. Sera, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA047.
11. Neutron scattering study of the long-range ordered state in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , J. -M. Mignot, J. Robert, G. André, A. M. Bataille, T. Nishioka, R., Kobayashi, M. Matsumura, M. Sera, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA022.
12. High-field magnetization and magnetic phase transition in  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ , A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, Y. Ogane, Y. Kawamura, S. Tanimoto, T. Nishioka, M. Sera, Phys. Rev. B **83** (2011) 180415.
13. Pressure effect on low-temperature remanence of multidomain magnetite: change in demagnetization temperature, M. Sato, Y. Yamamoto, T. Nishioka, K. Kodama, N. Mochizuki, H. Tsunakawa, Geophys. Res. Lett. **39** L04305 (2011) L04305.

(2) 紀要

該当なし

(3) 報告書  
該当なし

(4) 学会発表

【国際会議発表】

26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26)

Aug. 10-17, 2011, Beijing, China

1. Equal volume dilution effect of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , Y. Oogane, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, Y. Yamamoto, K. Kodama
2. Suppression of temperature oscillation of GM cryocooler, T. Oota, K. Okidono, T. Sumida, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, O. Sasaki

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2011)

Aug. 29 – Sept. 3, 2011, Cambridge, England

3. Elastic Anomalies at Successive Phase Transitions in  $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$ , T. Suzuki, I. Ishii, Y. Suetomi, H. Muneshige, T. Fujita, S. Tanimoto, T. Nishioka
4. Hall Effect of  $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$  Single Crystal, Y. Kawamura, D. Hirai, T. Nishioka, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, H. Yoshizawa, C. Sekine
5. Magnetic Phase Diagram and Crystalline Electric Field on  $\text{NdRu}_2\text{Al}_{10}$  Single Crystal, Y. Kawamura, S. Tanimoto, T. Nishioka, H. Tanida, M. Sera, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, A. Kondo, K. Kindo, C. Sekine
6. Raman Scattering Spectra of  $\text{LaRu}_2\text{Al}_{10}$  and  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , K. Nagano, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura
7. Rh Substitution Effect of Ru-Site for Single Crystals of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ , R. Kobayashi, Y. Kawamura, D. Hirai, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, K. Kaneko

AGU Fall Meeting,

2011/12/5-12/9, San Francisco (USA)

8. Pressure effect on the low-temperature remanences of multidomain magnetite: Change in the Verwey transition temperature, M. Sato, Y. Yamamoto, T. Nishioka, K. Kodama, N. Mochizuki, H. Tsunakawa

【国内学会発表】

日本物理学会第66回秋季大会, 2011年4月(新潟大学)

1. CeCoGe<sub>3</sub>の温度圧力相図III, 溝尾将一, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 小玉一人
2. “近藤半導体”CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のFeサイト置換効果, 日笠美由姫, 大金優太, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 山本裕二, 小玉一人
3. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の格子定数と結晶構造(II), 世良正文, 田中大貴, 谷田博司, 森吉千佳子, 小川真由子, 黒岩芳弘, 西岡孝, 小林理気, 松村政博, 高田昌樹, 金延恩, 辻成希
4. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の<sup>27</sup>Al核スピン-格子緩和時間, 松村政博, 清水崇至, 加藤治一, 西岡孝, 谷田博司, 田中大貴, 世良正文
5. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の熱輸送特性(V), 田中大貴, 福山恵, 野中優美, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, 松村政博
6. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の熱輸送特性(VI), 谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝, 松村政博
7. LaRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>とCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のラマン散乱による物性, 長野克昭, 長谷川巧, 荻田典男, 宇田川眞行, 谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝
8. CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T = Ru, Os) の強磁場物性II, 近藤晃弘, 王俊峰, 金道浩一, 大金優太, 川村幸裕, 西岡孝, 田中大貴, 谷田博司, 世良正文
9. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の圧力下電気抵抗測定II, 川村幸裕, 大金優太, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也
10. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の希釈効果, 大金優太, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文
11. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRuサイト置換効果, 小林理気, 平井大士, 川村幸裕, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也, 谷田博司, 世良正文
12. NdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の逐次相転移における弾性異常, 石井勲, 末富靖彦, 宗重仁士, 藤田貴弘, 谷本早貴代, 西岡孝, 鈴木孝至

第28回希土類討論会, 2011年5月(東京)

13. CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Fe, Ru, Os)の高圧下における物性研究, 川村幸裕, 大金優太, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也

日本物理学会第66回秋季大会, 2011年9月21~24日(富山大学, 五福キャンパス)

14. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の希釈効果II, 大金優太, 西岡孝,

加藤治一, 松村政博, 山本裕二, 小玉一人

15. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁場角度分解熱膨張, 小森正大, 高山弥生, 三浦唯, 谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝, 松村政博, 田山孝
16. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRuサイト置換効果II, 小林理気, 平井大士, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 川村幸裕, 松林和幸, 上床美也, 金子耕士
17. CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T = Ru, Os) の強磁場物性III, 近藤晃弘, 王俊峰, 金道浩一, 大金優太, 川村幸裕, 西岡孝, 田中大貴, 谷田博司, 世良正文
18. LnT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の電子密度分布, 世良正文, 田中大貴, 谷田博司, 小川真由子, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 西岡孝, 松村政博, 金延恩, 辻成希, 高田昌樹
19. LnT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>における軌道-格子相互作用について, 世良正文, 田中大貴, 谷田博司, 谷本早貴代, 西岡孝, 松村政博
20. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の<sup>27</sup>Al核NMR I. 温度変化, 谷田博司, 田中大貴, 野中優美, 世良正文, 松村政博, 西岡孝
21. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の<sup>27</sup>Al核NMR II. 角度変化, 谷田博司, 田中大貴, 野中優美, 世良正文, 松村政博, 西岡孝
22. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のH//cにおけるH\*での異常について, 谷田博司, 田中大貴, 野中優美, 世良正文, 松村政博, 西岡孝
23. LaRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>とCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のラマン散乱II, 長野克昭, 長谷川巧, 荻田典男, 宇田川眞行, 谷田博, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝, 松村政博
24. CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru,Os)の磁場中弾性率と磁気相図, 末富靖彦, 石井勲, 宗重仁士, 藤田貴弘, 室裕司, 楢野純平, 高畠敏郎, 西岡孝, 鈴木孝至
25. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRuサイト置換効果, 平井大士, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 山本裕二, 小玉一人
26. NdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁気相図, 川村幸裕, 谷本早貴代, 西岡孝, 谷田博司, 世良正文, 松林和幸, 上床美也, 近藤晃弘, 金道浩一, 関根ちひろ
27. NdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁気相図(超音波実験より), 鈴木孝至, 石井勲, 末富靖彦, 宗重仁士, 藤田貴弘, 谷本早貴代, 西岡孝

日本物理学会第66回年次大会, 2012年3月24~27日(関西学院大学, 西宮上ヶ原キャンパス)

28. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の希釈効果III, 大金優太, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
29. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のRuサイト置換効果II, 平井大士, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 川村幸裕
30. LaRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>とCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のラマン散乱III, 長

該当なし

野克昭, 長谷川巧, 荻田典男, 宇田川眞行,  
谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝, 松  
村政博

31. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>へのRh添加による磁気異方性の変  
化, 高知大理 野原大貴, 中村至央, 田中大  
貴, 谷田博司, 世良正文, 小林理気, 西岡孝,  
松村政博
32. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のH//c, H\*の圧力効果, 野中優美,  
田中大貴, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, 松  
村政博
33. RFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>(R=希土類)の磁性, 藤井一希, 西岡  
孝, 加藤治一, 松村政博, 山本裕二, 小玉一  
人
34. NdFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁気異方性, 中村至央, 野原大貴,  
田中大貴, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, 松  
村政博
35. GdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の磁場中弾性率と転移機構, 末富  
靖彦, 鈴木孝至, 石井勲, 宗重仁士, 藤田貴  
弘, 小林理気, 西岡孝

#### (5) セミナー等の開催

1. セミナー: 2011年10月29日 高知大理学  
部朝倉キャンパス, 安岡弘志 (日本原子力  
機構)「アクチナイド化合物におけるNMR研  
究」
2. 自然科学系サブプロジェクト成果報告会「多  
重極限環境下の物性研究」, 2012年2月20日  
(高知大学理学部2号館5階共通セミナー室)

#### (6) 地域貢献活動

1. 兵庫県立大学 集中講義「物質科学特論 IA」,  
2011年11月16~18日

#### (7) 外部資金

1. 「平成23年度科学研究費補助金」新学術領域  
研究(研究領域提案型), 代表 3,400千円  
(直接経費) 1,020千円(間接経費)
2. 「平成23年度科学研究費補助金」基盤研究  
C, 代表 500千円(直接経費) 150千円(間  
接経費)
3. 「共同研究」昭和螺旋管製作所, 代表 0千  
円(直接経費) 0千円(間接経費)
4. 「共同研究」日本信号(株), 代表 1,300千  
円(直接経費) 130千円(間接経費)
5. 国際交流基金 264千円(M2院生 沖殿佳  
祐), 派遣先: Beijing (China), 国際会議名:  
LT26 (26th International Conference on Low  
Temperature Physics), 日程: H23.8.10~17

#### (8) その他



Al-NQRによるCeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os) の新奇相転移の研究

● 松村政博 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

希薄 f 電子系CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru, Os) の新奇相転移をAl核NQRを通じて微視的な立場から研究する。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>やCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>はCe原子間距離が5.2Åと長く、通常のRKKY相互作用で期待される磁気転移温度よりも異常に高いT<sub>0</sub>=27K (T=Ru)、T<sub>0</sub>=28.6 K (T=Os)で相転移を起こす。RKKY相互作用による転移温度は希土類Rイオンを変えたときde Gennes scalingが成り立ち、

(T<sub>N</sub>)<sub>RKKY</sub> ∝ (g<sub>J</sub>-1)<sup>2</sup>J(J+1) に従う。GdRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のT<sub>N</sub>~16Kからscalingで期待されるCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の転移温度は0.18Kであり、新奇相転移温度T<sub>0</sub>より2ケタ程度低い。当初は磁気転移ではなく、希薄 f 電子系が示す新しい秩序ではないかと考えられたが、近年、中性子回折により磁気転移であることが確定した。中性子回折により、磁気モーメントはc軸に平行で、比較的小さい値(0.42 μ<sub>B</sub>/Ce (T=Ru)、0.29 μ<sub>B</sub>/Ce (T=Os))を持つ。伝播ベクトルq = (0,1,0)をもつコリニア反強磁性である。この反強磁性転移が何故高い転移温度で起こるのかは依然として謎であるが、これに加えてこの反強磁性転移には次のような不可思議な点がある。(a)秩序状態の磁気モーメントの向きc軸は常磁性領域の磁化容易軸a軸と一致しない。(b)核スピン-格子緩和時間T<sub>1</sub>において、通常の2次磁気転移ならば現れるT<sub>0</sub>における臨界発散が見られない。(c)磁気モーメントの大きさがT=RuからT=Osへと減少するのに対して転移温度は逆に上昇する。これらは通常の磁性体の平均場近似から期待されるものとは一致していない。磁気転移がprimaryではなく新しい隠された転移に付随して起こる可能性も秘めている。

本年度は特に、これまで比較的研究が進んでいないCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>に焦点をあて、この系のNQRスペクトル、T<sub>1</sub>の温度変化を測定しCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>と比較する。また、同じ結晶構造を持ちながら相転移を示さないCeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>も含めて、重い電子系の現在までの描像(Doniac Phase)の中での新奇相転移の位置付も引き続き検討する。

2. 研究結果

(1) 成果

(a)Al-NQR スペクトルと磁気秩序の整合性

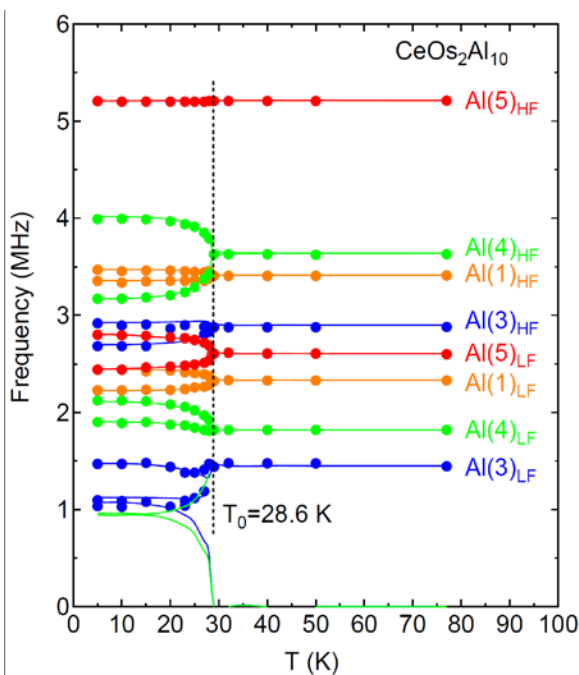
NQR スペクトルと磁気秩序の整合性については昨年度既に報告したので詳細は省くが、単結晶試料の結晶軸回転 NMR のデータをより洗練されたものにするために、2軸回転 NMR プローブを開発し、結晶の軸合わせをより正確に行えるようにした。この結果は J. Phys. Soc. Jpn 誌に掲載され、磁気秩序を伴わない転移の可能性はないことを広く学会に示すことができた。

(b)単結晶中性子回折による磁気秩序の決定

多結晶粉末試料に対して行われた中性子回折で磁気秩序は既に決定していたが、単結晶試料について中性子回折を行い、より正確な磁気モーメントの大きさ、磁気構造を決定した。特にCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>は磁気モーメントが小さく、精度の良い結果が報告されていなかったが、今回、CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>と同じ磁気構造であること、磁気モーメントがCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の4.2μ<sub>B</sub>から、CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>では0.29μ<sub>B</sub>に減少していることを示すことができた。これは業績リストに示したようにJ. Phys. Soc. Jpn誌に掲載された。これは将来の新奇相転移解明のキーポイントになると考えている。

(c)CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のNQRスペクトル分裂

図1にCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のNQRピーク周波数の温度

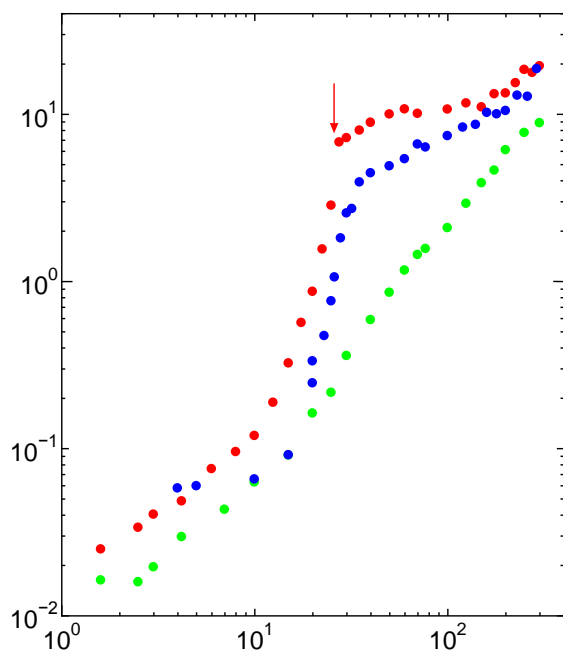


—図 1—

依存性を示す。ピーク分裂パターンはCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>とほぼ同じであり、同じ磁気構造であることを示唆する。図1の実線は四重極パラメータのうち電場勾配テンソルの最大主軸をCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>と同じにとり、その値V<sub>zz</sub>は共鳴周波数から決めたもの、更に内部磁場H<sub>int</sub>の向きはCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>とほぼ同じとしてシミュレーションした結果である。実験は非常によく再現される。ここに用いたH<sub>int</sub>の大きさはCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>と比較してAl(1)サイトでは半減し、Al(3),Al(4)サイトでは若干減少する。これは磁気モーメントの大きさの減少を反映していると思われる。ただし、Al(5)サイトでは8倍も増加している。これは将来検討を要する。T<sub>0</sub>直下の分裂の発達は2次転移的であることを示している。また、転移におけるエントロピーの減少量ΔS<sub>mag</sub>はCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>で0.7Rlog2、CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>で0.3Rlog2であり、CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>では半減している。この解釈として試料の不均一性(相転移を起こす領域と起こさない領域の混合)の可能性が指摘されたが、本結果は均一な相転移であることを示している。従って、T<sub>0</sub>の上昇にも関わらずΔS<sub>mag</sub>が減少することは本質的であると考えられる。

#### (d) CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>系 (T=Ru,Os,Fe) T<sub>1</sub>の系統的変化

Al(5)サイトに関して今までに得られたCeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>系の1/T<sub>1</sub>の温度依存性を図2に示した。CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>では、T<sub>0</sub>での臨界発散が見えないことはより顕著になる。CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>で見られたT<sub>0</sub>で



—図2—

の折れ曲がりさえCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>では観測されず、1/T<sub>1</sub>だけでは相転移点を決定することもできない。前回までの報告でCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のT>T<sub>0</sub>領域は「局在モーメント→近藤コヒーレンス発達」モデ

ルで解釈した。T<T\*~60Kでの1/T<sub>1</sub>の減少はコヒーレンスの発達を表し、その直後に新奇相転移が起こる。従ってCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>ではT<sub>K</sub>~100~200Kであると考えられる。このモデルだとCeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>では(1/T<sub>1</sub>)<sub>f</sub>の減少は室温より高温で始まっているように見える。従ってT<sub>K</sub>~300~400Kであると推定される。200K~30Kまでの1/T<sub>1</sub>の減少はCeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>のT\*以下の振る舞いと似ているように見える。従って、CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>ではT\*~200K程度であると考えられる。CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>はもはやT=Ru, Osのようなモデルは適用されず、室温ですでにf電子は近藤半導体としてΔ~70Kの擬ギャップを持つcf混成バンドを形成すると考えられる。このとき新奇相転移は起こっていない。従って新奇相転移相はf電子が遍歴するかしないかの境界で出現すると考えられる。

#### (2) 問題点等

相転移点T<sub>0</sub>で臨界発散が見られない、常磁性磁化容易軸とT<sub>0</sub>以下の秩序モーメントの向きの不一致、磁気モーメントの減少(ΔS<sub>mag</sub>の減少)とT<sub>0</sub>の逆相関など、通常の磁性体では説明できない振る舞いを解明する必要がある。

#### 3. 今後の展望

CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>に圧力を印加し秩序を破壊したときのAl-NQRを計画している。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

1. Magnetic Structure Determination of CeT<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (T=Ru and Os): Single Crystal Neutron Diffraction Studies. H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko and N. Metoki. J. Phys. Soc. Jpn 80(2011)073701.
2. Reconciliation between NQR Spectrum and Long-Range Magnetic Order in CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>. M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, H. Kato, T. Nishioka and M. Sera. J. Phys. Soc. Jpn 80(2011)085001.

##### (2) 学会発表

1. CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>の<sup>27</sup>Al核スピン-格子緩和時間: 松村政博、清水 崇、加藤治一、西岡 孝、谷田博司、田中大貴、世良正文, 2011年3月日本物理学会第66回年次大会(新潟大学)
2. <sup>27</sup>Al-NQR Study on Novel Phase Transition in CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>. M. Matsumura, T. Inagaki, H. Kato, T. Nishioka, and M. Sera. 2011 LT26 (Beijing) (国際会議)

##### (3) 外部資金

「平成23年度科学研究費補助金」 基盤研究C 代表 松村政博 400千円(直接経費) 120千円(間接経費)

試料合成条件のわずかな違いによる物性の変化：ダブルペロブスカイト系

● 加藤 治一（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

二種類の磁性元素Fe, Moを含むダブルペロブスカイト系 $A_2FeMoO_6$ に注目する。一般式Aで表された非磁性元素に $Sr^{2+}$ イオンを導入した $Sr_2FeMoO_6$ は、転移温度 $T_C$ を $\sim 420K$ という非常に高い温度にもつ強磁性である<sup>(1)</sup>。また、この系はハーフメタルと呼ばれる特異な電子構造<sup>(1)</sup>を持つことから、基礎理學上も応用上もよく研究されている。

本研究では、ダブルペロブスカイト系のAサイトに、 $Sr^{2+}$ ではなく、二種類の非磁性カチオン $La^{3+}$ と $K^+$ を等モル比で導入した系 ( $LaKFeMoO_6$ ) を考える。この系の非磁性カチオンについて平均をとれば、平均価数は2価で $Sr^{2+}$ と同じ、また平均イオン半径も $Sr^{2+}$ のそれと同じになることから、非磁性イオンについて“平均”の量にのみ物性が依存するならば、 $LaKFeMoO_6$ は $Sr_2FeMoO_6$ と同じく強磁性であることが期待される。実際に、中国のグループらによって試料合成（詳細は後述する）がなされ、 $T_C$ が500Kを超える強磁性であることが報告されている<sup>(2)</sup>。しかし我々の研究グループの予備的な実験<sup>(3)</sup>によれば、ほぼ同様の手法で合成したにもかかわらず、得られた試料は常磁性を示すものしか得られなかった。この物性の違いは何に由来するのかを理解するのが本研究の目的である。近年、固体物理の研究が進む中でイオンの局所的な配列の違いは大きく物性を変えうることが認識されるようになってきた<sup>(4)</sup>。論文には記載されないごく微細な合成条件が異なれば、例えば非磁性カチオンの配列が異なり、それが最終的な物性に大きな影響を与えているのかもしれない。

2. 研究結果

(1) 成果

$LaKFeMoO_6$ は固相反応法で合成されう。中国の研究グループは、 $La_2O_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , Mo化合物を出発物質とし、混合物を900°C空气中で仮反応させた後、水素/窒素混合ガスを流しながらの還元雰囲気中で920°Cの高温で焼成して冷却することにより試料合成を行っている<sup>(2)</sup>。本研究では基本的な手順は踏襲する（文末注）が、①出発物質の状態②冷却過程③焼成温度の3つの観点に着目し、それぞれの過程について微妙に条件を変えながら試料を作成した。各々の試料の物性を測定

することにより、どの過程が物性に本質的な影響を与えうかを探った。

様々に条件を変え、多数の試料を合成し各々の物性を比較検討した結果、③還元雰囲気下での焼成温度がもっとも物性に影響を与えることが分かった。（なお、中国のグループは還元雰囲気下での焼成前に空气中で仮反応をさせているが、この過程は不必要でありむしろ不純物を生成させる要因になるようである。）図1に焼成温度を800°Cにした場合に得られた試料(#1)、900°Cの場合の試料(#2)、950°Cの場合の試料(#3)に対する粉末X線回折図形を示す。#2で多少不純物相が出現するもののほぼ単相のダブルペロブスカイト相が得られ、また他の試料も単相であった。X線回折図形を見る限りダブルペロブスカイト相は焼成温度に関わりなく#1~#3の試料でほぼ同一であるように見え、回折ピーク位置から見積もられた格子定数も誤差の範囲で一致する。しかし、物性は全く異なる。#3試料は（中国グループの報告と同じく）室温で強磁性を示しかつ金属的であったが、#2試料は常磁性にありまた半導体的な電気伝導を示した。#1試料は一部強磁性になっているようであるが、おおむね#2試料に近い。つまり900°C付近を境として相が変化し、その結晶構造の変化はX線回折では感知できない程度の微弱なものであるにも関わらず、物性は全く異なることが分かった。この系の強磁性はわずかな要因によって容易に擾乱されう、いわゆる強相関係の特徴を持っていることが示される。また、磁性と電気伝導性がcoupleしているように見え、

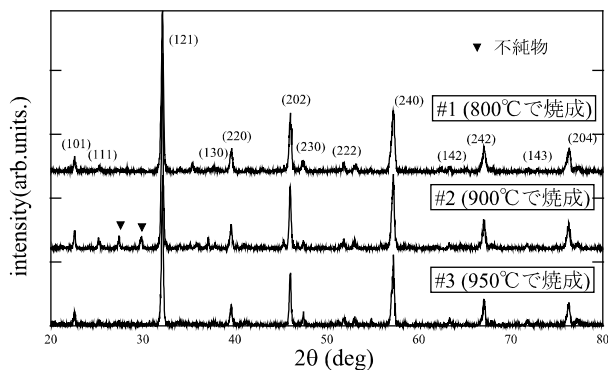


図1  $LaKFeMoO_6$ 試料の粉末X線回折図形  
強磁性発現とハーフメタル的な電子構造が不可

分であることが推察される。

相の変化を微視的な観点から検出するために、上記#1～#3 試料に対して核磁気共鳴 (NMR) 実験を試みた。低温環境に試料をおき、零磁場中においてNMR測定を行った。全ての試料について測定温度 (～4 K) において磁気秩序状態になっているらしく、各々 $^{57}\text{Fe}$ 核由来のNMR信号の検出に成功した。図2に#1～#3 試料の零磁場中 $^{57}\text{Fe}$ -NMRスペクトルを示す。スペクトルはそれぞれの試料について全く異なり、微視的な観点からみれば電子的な環境が異なっていることが分かる。#3 のスペクトルは複数のピークからなる構造をもっており、Feにはっきりとした複数のサイトが出現することが見て取れ、高次の秩序が存在することを伺わせる。一方、#2 については、幅広の一本のピークからなっており、Feは分布をもつ単一のサイトからなり、#3 での高次の秩序は失われているように見える。ことによると、イオンの“局所的配列”の秩序が#3 と#2 で異なり、それが電子秩序に違いを生んでいるのかもしれない。実際マンガンを含む酸化物で、非磁性元素の局所的配列の違いが似たようなスペクトルの違いを生むことが知られている<sup>(5)</sup>。より突っ込

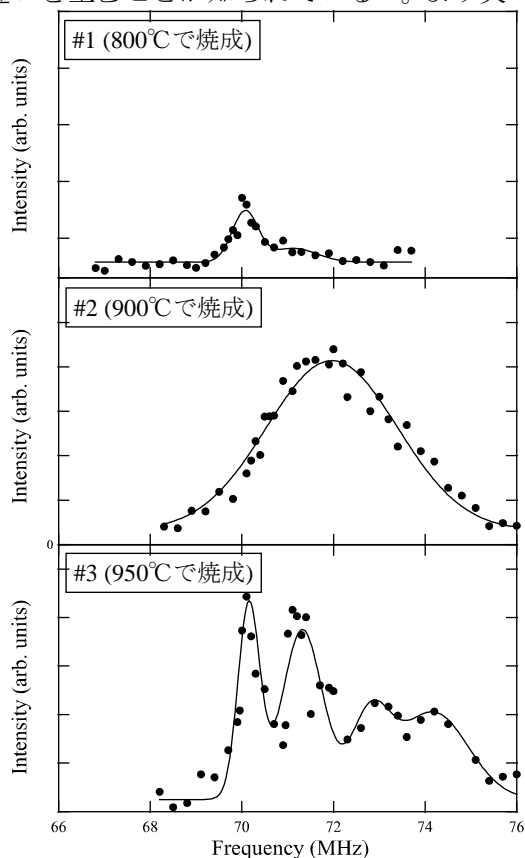


図2  $\text{LaKFeMoO}_6$  の $^{57}\text{Fe}$ -NMRスペクトル (実線はguide for eyes)

んだ詳細な研究が必要であろう。なお、#1 のスペクトルは位置や構造の有無などの点で#3 のそれに似ているものの、信号強度は格段に弱い。#1

は局所的に相分離しており、#3 に似た相 (強磁性) と、そうでない常磁性相 (ここでのFe核は零磁場NMRスペクトルでは検出できないと予想される) に分かれているのかもしれない。この想定は、#1 試料が一部は室温で磁石に引き寄せられるものの大部分は顕著な反応を示さないという実験事実とも一致する。また、 $^{57}\text{Fe}$ 核の緩和時間も現在測定中である。現時点ではデータ数は全く足りないものの、#3 における緩和時間は#2 のそれと比べてかなり早いことは確かそうである。このことは#3 の磁気モーメントが大きいことを暗示しており、#3 が室温にいたるまでの高い転移温度をもつ強磁性であるという実験事実と合致する。

(注) 中国のグループは出発物質として $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を使い、混合ガスは $\text{H}_2$ 7%/ $\text{N}_2$ 93%の組成であったが、本研究では当該出発物質を $\text{MoO}_3$ で代替し、使用した混合ガスは $\text{H}_2$ 5%/ $\text{N}_2$ 95%の組成であった。

(1) K. I. Kobayashi, et al., Nature 395 (1998) 677 (2) G. Huo, et al., J. Alloys. Compd., 428 (2007) (4) 手島功雄 高知大学修士論文 2009 (4) D. Akahoshi, et al., Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 177203 (5) Y. Kawasaki, et al, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 037202

## (2) 問題点等

本研究の結果は、試料作成方法によりイオンの局所的配列の違ったものが作成されうることを強く示唆している。しかし、その配列がどのようなものであるかという検証はまだ未了であるし、それが電子物性にどのような要因を通じて影響を与えているかという問題は全くの手つかずである。また、イオンの作るポテンシャル場が電子に与える影響を系統的に研究していくには、様々なイオン配列をもつ化合物を意図的に合成できなくてはならないが、配列を制御する要因については現状ではよくわからない。今後の進展が待たれる。

## 3. 今後の展望

イオン配列を実験的に検討したい。ミクロな実験手段であるNMR測定はその任に最適であろう。幸いにも $\text{LaKFeMoO}_6$ に含まれる元素の全ての核がNMRの観測可能である。これらの核に関するNMR測定を十全に行い、系統的に解析することでイオン配列に関する実験的な証拠を増やしたい。結果を通じて電子物性に与える影響を探る。

イオンの局所的配列と電子物性の相関はこれまで無視されがちであった問題である。イオンによるポテンシャルの局所的乱れが物性を大きく擾乱しうるとなれば、それにより未知の新規相を産み出しうる余地が十分に生まれ、強相関電子系のさらなる発展の契機になりうるであろう。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

- “Magnetic Structure Determination of  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T = Ru and Os): Single Crystal Neutron Diffraction Studies” H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko, and N. Metoki, J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 073701-1-4  
(昨年度に“投稿中”として報告した)
- “A NQR study of  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ ” H. Kato, T. Takesaka, R. Kobayashi, T. Nishioka, M. Matsumura, Y. Tokunaga, S. Kambe, J. Phys. Conf. Ser., **273** (2011) 012037-1-4
- “Reconciliation between NQR spectrum and Long-Range Magnetic Order in  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ ” M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, H. Kato, T. Nishioka, and M. Sera, J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 085011-1-2
- “Hall coefficient for  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  under pressure” Y. Kawamura, Y. Ogane, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, A. Kondo, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, Proc. Int. Conf. Heavy Electrons(ICHE2010) in J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) SA046
- “Magnetic Phase Diagram of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$  Single Crystal” R. Kobayashi, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, H. Tanida, M. Sera, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, Proc. Int. Conf. Heavy Electrons(ICHE2010) in J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) SA044
- “Low pressure phase diagram of  $\text{CeCoGe}_3$ ”, M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato, and M. Matsumura, J. Phys. Conf. Ser., **273**, (2011) 012009-1-4
- “Magnetic and transport properties of  $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$  (T = Fe, Ru, Os) under pressure”, Y. Kawamura, Y. Ogane, T. Nishioka, H. Kato, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Conf. Ser., **273** (2011) 012038-1-4
- “Successive magnetic transition in non-centrosymmetric  $\text{CeCoGe}_3$  probed by Co-NQR”, M. Matsumura, Y. Sato, M. Mizoo, Y. Kawamura, H. Kato, and T. Nishioka, J. Phys. Conf. Ser., **273** (2011) 012044-1-4
- “Magnetic properties of  $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ ” T. Nishioka, S. Hirai, Y. Kawamura, H. Kato, M. Matsumura, H. Tanida, M. Sera, K. Matsubayashi, and Y. Uwatoko, J. Phys. Conf. Ser., **273** (2011) 012046-1-4
- “ $^{27}\text{Al}$  NMR Study on  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  Single Crystal I.- Determination of the NQR parameters for Five Non-Equivalent Al Sites in the Paramagnetic Region”, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, H. Harima, and H. Yasuoka, J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 013708

##### (2) 紀要

該当無し

##### (3) 報告書

- 加藤治一「科研費若手研究(B)成果報告書 “A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の核磁気共鳴(NMR)による研究” 研究機関 2008~2010

##### (4) 学会発表

###### [国際会議]

- R. Kobayashi, et. al, (H.Katoは9人中5番目) “Rh Substitution Effect on Ru-Site for Single Crystals of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ ” SCES2011, 2011年8月、ケンブリッジ、UK
- T. Nishioka, et. al, (H.Katoは10人中4番目) “Collapse of gap in Kondo Semiconductor  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  by Electron Doping” SCES2011, 2011年9月、ケンブリッジ、UK
- M. Matsumura, et. al, (H.Katoは6人中3番目) “ $^{27}\text{Al}$ -NQR Study on Novel Phase Transition in  $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ ” LT26, 2011年8月、北京、中国
- T. Inagaki, et. al, (H.Katoは6人中5番目) “Co-NQR Study on Successive Magnetic Phase under Pressure in Non-centrosymmetric  $\text{CeCoGe}_3$ ” LT26, 2011年8月、北京、中国
- M. Hikasa, et. al, (H.Katoは10人中4番目) “Co substitution effect of Kondo semiconductor  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$ ” LT26, 2011年8月、北京、中国
- Y. Ogane, et. al, (H.Katoは7人中4番目) “Equal volume dilution effect of  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ ” LT26, 2011年8月、北京、中国
- Y. Ogane, et. al, (H.Katoは7人中5番目) “Suppression of temperature oscillation of GM cryocooler” LT26, 2011年8月、北京、中国

###### [国内学会]

- 加藤治一 他「二重ペロブスカイト系におけるAサイトイオンの影響:  $\text{LaKFeMoO}_6$ について」日本物理学会第67回年会(2012年3月、関西学院大学)
- 他に共同発表者として10件発表

##### (5) セミナー等の開催

該当無し

##### (6) 地域貢献活動

- 高大連携交流授業「自然科学概論」後半講座 “超伝導について学ぶ” 主担当 2011年7月

##### (7) 外部資金

「平成23年度科学研究費補助金」

- ・ 基盤研究C 研究分担者 20千円(直接経費) (※研究代表者: 西岡孝)

・ 基盤研究C 研究分担者 10千円（直接経費）（※研究代表者：松村政博）  
「共同研究」 該当無し  
「受託研究」 該当無し  
「奨学寄付金」 該当無し

（7） その他  
該当無し

## イオン伝導性セラミックスの合成と物性に関する研究

● 島内 理恵 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

昨年度に引き続き、イオンが電荷担体となる多結晶無機固体化合物・イオン伝導性セラミックスを研究対象としている。3次元編目型の結晶構造において、300~700°Cの高温がもたらす固体中の「イオンの伝導」は、非常に特異な電気的物性の一つである。またこの物性を利用したセンサーや電力用固体電池などのエネルギーデバイスへの応用に対する期待も非常に大きい。

材料としての展開を視野に入れた場合、コストパフォーマンスの高い合成手法の開発が必須となる。イオン伝導体は一般的に高温安定相であり、今までは約 800°Cの高温で 24 時間繰り返し焼成することにより合成されてきた。しかしこのような高温で長時間加熱する従来法は非常に大きなエネルギーが必要となり、低い温度条件による省エネルギー型の合成プロセスの開発が強く望まれている。

本研究ではイオン伝導に適した結晶構造として NASICON 型およびタングステン酸塩型構造を持つ一連の化合物に着目した。応用的な観点から、①高温長時間加熱を必要としない省エネルギー型の新規な合成プロセスの開発、および基礎科学的な観点から、②これらの化合物の結晶構造の詳細な解析と電気的物性の関連づけ を目的とした。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

#### ①タングステン酸塩型物質モリブデン酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ の新規合成プロセスの開発

昨年度、低温度合成および高温焼成という新規合成プロセスを見いだしたが、結晶性が良い試料を得られたとは言い難かった。また前駆体粉末を得るためには 24 時間程度の長時間熟成を必要とし、たとえ温度条件を低温化できたとしても、長時間加熱が必要という欠点が残っていた。そのため、今年度は、水熱合成を利用して、低温および短時間合成によるトータルの合成エネルギーコストの削減を目指し実験をおこなった。

テフロン製の反応容器を用いたマイクロオー

トクレーブに出発物質である硝酸アルミニウムとモリブデン酸を入れ、250°C 5 時間水熱反応させたところ、酸化モリブデンの相が生成したが、これを 700°C で数時間焼成したところ、単一相のモリブデン酸アルミニウムを得ることが出来た。これは従来のプロセスに比べれば低温短時間合成であるが、生成粉末は均質ではなく、さらなる改良が望まれた。

そこで、次に、出発物質であるモリブデン酸の溶解度を上げることを目的として反応容器中に水に加えてエチレングリコールを加えて実験を行った。エチレングリコールは多くの金属塩を溶解することができ、ゾルゲル法の溶媒としてよく知られている。水-エチレングリコールの混合溶媒を用いた水熱反応(ソルボサーマル反応)を用いると、650°C 1 時間という低温の焼成により、Fig. 1 に示すような、均質で微細な単一相モリブデン酸アルミニウムを得ることが出来た。

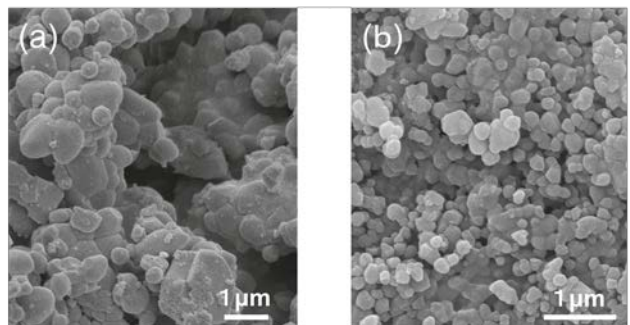


Fig. 1 SEM Photographs of  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  prepared by hydrothermal method (a)with no additive (b)with ethylene glycol.

#### ②NASICON型 $(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})_{4/(4-x)}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ の電気的物性と結晶構造解析

$\text{NO}_x$  用のセンサーとして近年注目を集めているアルミニウムイオン伝導体の一つに NASICON 型のリン酸ニオブアルミニウムがある。このアルミニウムとチタンを置換させた固溶体を作成し、イオン伝導度の向上と結晶構造の解析を目指した。複素インピーダンス法により電気伝導度を測定したところ、Al 量=0-0.2 まではアルミニウムの固溶量が大きくなるに従って伝導度も増加し、期待通りの伝導度の向上が見られたが、0.3 を越えると逆に伝導度が低下する現象が確認さ

れた。

この現象を理解するために粉末X線回折の測定データから Rietveld 法により結晶構造の精密化を行った。その結果、固溶量が 0.3 を越えると、アルミニウムはイオン伝導に適した M1 サイトではなく、酸素イオンに強く配位された骨格構造の一つである M2 サイトに優先的に取り込まれていることがわかった。この結果、0.3 を越えると、伝導種のアルミニウムが増加しているにも関わらず、イオン伝導には不利な状況が生じていると考察される。

## (2) 問題点等

NASICON型物質におけるアルミニウムイオンのサイト占有の問題は、結晶構造解析の結果を示したに留まり、そのような現象が起こっている理由はまだ不明である。今後、同様の構造を持つさらなる物質の合成と、その物性評価が必要になり、その中から、理由を探ることになるだろうと考える。

## 3. 今後の展望

同じ結晶構造を持つ物質にさらに、イオン半径や価数の異なる金属を固溶させ、新規物質を合成し、電気的物性と結晶構造の関係を調べていく。またエチレングリコールを水熱反応に応用した系はまだ報告例がないので、さらに他の有機溶媒について利用できないかどうか、今年も合成実験を続けて行く予定である。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

1. “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Ionic Conductive Metal Tungstates”, Rie F Shimanouchi, Takaaki Tsuji, Ryusuke Yagi, Yuhei Matsumoto, Hitoshi Kinoshita, Nishizawa, 2011 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 18 032025, Pages 1-4.
2. “Synthesis of Ion Conducting Aluminum Titanium Niobium Phosphates with NASICON-Type Crystal Structures”, Yuhei Matsumoto, Rie Shimanouchi, Hitoshi Nishizawa, Proceedings of 2011 World Congress on Engineering and Technology, Shanghai, China, Oct. 28-Nov. 2, 2011, Pages 205-207.
3. “Electrical conductivity of non stoichiometric sodium dititanium triphosphate ceramics prepared from hydrothermally synthesized fine powders”, Rie Shimanouchi, Kohei Ohta, Kei Kinoshita, Hitoshi Nishizawa, Proceedings of 2011 World

Congress on Engineering and Technology, Shanghai, China, Oct. 28-Nov. 2, 2011, Pages 596-598.

### (2) 学会発表 (国際学会 2 件、国内学会 6 件)

1. “Synthesis of Ion Conducting Aluminum Titanium Niobium Phosphates with NASICON-Type Crystal Structures”, Yuhei Matsumoto, Rie Shimanouchi, Hitoshi Nishizawa, 2011 World Congress on Engineering and Technology/ 2011 International Conference on Material Sciences and Technology Shanghai, China, Oct. 28-Nov. 2, 2011.
2. “Electrical conductivity of non-stoichiometric sodium dititanium triphosphate ceramics prepared from hydrothermally synthesized fine powders”, Rie Shimanouchi, Kohei Ohta, Kei Kinoshita, Hitoshi Nishizawa, 2011 World Congress on Engineering and Technology/2011 International Conference on Material Sciences and Technology Shanghai, China, Oct. 28-Nov. 2, 2011.
3. “混合原子価型 NASICON 系化合物の水熱合成”, 野山晴玄, 太田浩平, 島内理恵, 西澤均, ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山, 2011 年 12 月 26-27 日) .
4. “NASICON 型イオン伝導性セラミックスの結晶構造と電気的物性”, 松本有平, 島内理恵, 西澤均, ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山, 2011 年 12 月 26-27 日) .
5. “ゾルーゲル法による金属エチレングリコール複合体の合成と物性評価”, 中村祐子, 木下桂, 島内理恵, 西澤均, ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山, 2011 年 12 月 26-27 日) .
6. “ソルボサーマル法による金属酸化物前駆体の合成と物性評価”, 中村祐子, 木下桂, 島内理恵, 西澤均, 日本セラミックス協会 2012 年年会 (日本セラミックス協会, 京都大学, 2012 年 3 月 19 日-21 日)
7. “ $(Al_xTi_{1-x})_4/(4-x)Nb(P_4O_{13})_3$  の電気的特性に与える結晶構造の影響”, 松本有平, 島内理恵, 西澤均, 日本セラミックス協会 2012 年年会 (日本セラミックス協会, 京都大学, 2012 年 3 月 19 日-21 日)
8. “イオン伝導性タングステン酸塩固溶体の前駆体合成が結晶化温度に与える効果”, 島内理恵, 大道知未, 西澤均, 日本化学会第 92 春季年会 (日本化学会, 慶應義塾大学, 2012 年 3 月 25 日-28 日)



- (3) 紀要 なし
  - (4) 報告書 なし
- 以降 なし

### 強い相互作用するクォーク・ハドロン多粒子系の相構造の研究

● 津江 保彦（自然科学系理学部門）

#### 1. 研究目的

強い相互作用する素粒子であるハドロンの集団が、極限環境下に置かれた際に示す物性について探求することを目的としている。特に高温・高密度の多重極限環境下では、陽子・中性子・パイ中間子などといったハドロンからなる物質は、これらの素粒子を構成する基本粒子であるクォーク・グルオン多体系に相変化すると考えられる。高温・低密度の状況は宇宙初期、低温・高密度での状況は中性子星内部で実現されると考えられており、また温度・密度がともに高い状況はCERN（欧州原子核機構）のLHC(Large Hadron Collider)実験での実現が期待され、強い相互作用する多粒子系が示す物性の理論研究は急務である。高密度では単純なクォーク物質ではなく、カラー超伝導状態が実現されることが予想されており、また強磁場下ではクォークスピンの揃ったマグネターが実現する可能性が指摘されている。さらにSO(5)対称性を持つ模型においては、電子系とクォーク・ハドロン系の相構造の類似性が指摘されており、クォーク・ハドロン系で『多重極限環境下の物性』を明らかにすることはまた強相関電子系での『多重極限環境下の物性』の相補的理解に繋がる可能性がある。本サブプロジェクトでは、強い相互作用するクォーク・ハドロン多体系に焦点を絞り、それらが多重極限環境下で示す物性を明らかにすることを研究目的としている。

#### 2. 研究結果

##### (1) 成果

強い相互作用するクォークまたはハドロン多体系は、多重極限環境下で様々な相を取り得ることがこれまでの世界中の多くの研究で明らかにされつつある。核子（陽子・中性子の総称）多体系とクォーク多体系の相転移を調べる理論模型として、対相互作用するクォーク模型（以下、クォーク・ボン模型と呼ぶ）による考察を進めた。この模型はクォーク 3 体から核子状態が構成できるとして導入された経緯を持つが、クォーク間にカラー対相互作用が入っているため、現代的にはカラー超伝導相実現可能性の観点から興味深い模型である。この模型に原子核理論で発展したボソ

ン写像の方法を適用し、厳密解を求めることに成功しているのだが、直接クォークの言葉で基底状態が如何なるものかを明確に示す必要がある。そこで、ボソン写像された状態に対応するフェルミオン空間での状態を再構成し、クォーク対、あるいはクォーク 3 体としての核子・デルタ粒子状態であることを明確にし、相互作用の強さが変化したときに核子系とクォークカラー超伝導系のいずれが実現されるかを与えた。

この模型と相補的に南部・Jona-Lasinio(NJL)模型を拡張し、ハドロン側は核物質の飽和性が再現されるような核子多体系としての対称核物質を考え、クォーク側では単純なクォーク物質を想定し、両相の圧力を比較することによって、どちらの相が実現されるかを考察した。NJL 模型は強い相互作用が持つ“カイラル対称性の自発的破れ”を説明するモデルとして導入されたものであり、カイラル対称性とその回復を同時に調べることができる。零温度・有限密度の結果は昨年度得られているので、今年度は有限温度・有限密度の多重極限状況を考察し、予備的な数値結果を得たが、研究は進行中である。

上記、2つの模型は基礎理論である量子色力学(QCD)の有効模型である。そこでQCD自身から出発し、変分近似の範囲内で、グルオンの束縛状態としてのグルーボールの質量を零温度で導くことにも成功している。まだ、零温度での状況であるので、これを有限温度・密度下に拡張し、グルーボールが環境下でどのような性質を示すかを明らかにすることは、クォーク・ハドロン相構造の観点から多大な興味を持たれる。

##### (2) 問題点等

NJL模型による研究では、核子とクォークで形式上共通するモデルを用いているが、実際には核子とクォークそれぞれを基本的な場として扱っており、完全に統一したモデルで相転移を扱い得ないのではあるが、QCDの有効模型としてエネルギー領域の違いでそれぞれのモデルが実現されていると考え、解決困難なクォーク閉じ込めの問題を避けることが可能であると考えている。したがって、相補的に格子QCD計算のようなシミュレーション計算も必要であると考えている。

一方、カラー対相互作用するクォーク・ボン

模型では、クォーク場のみから核子状態、クォーク対状態を扱い得る。早急に有限温度・密度での多重極限環境での相構造を明らかにするとともに、クォーク物質側にはカラー超伝導状態を、核物質側には核子超流動状態をも含めた計算に進むことが必要である。

グルーボール質量に関しては今年度から取り組み始めたが、実験ではグルーボール状態は他のメソン状態と混合していると考えられるので、単純に実験データと比較できないことが問題点として挙げられる。

### 3. 今後の展望

対相互作用を持つクォーク・ボソン模型は、 $su(4)$  動的対称性を持つことからボソン表示が容易であって、ボソン空間に写像することで厳密解を構成できる利点があった。一方、 $su(4)$  対称性を持つ電子系のモデルでは、 $su(4)$  が含む  $so(4)$  対称性の極限移行で反強磁性が現れ、 $su(2) \times so(3)$  極限では  $d$  波超伝導が現れることが指摘されている。従って、この模型の代数構造に注目した解析が出来れば、強い相互作用するクォーク・ハドロン系と、クーロン相互作用が主な電子系と、異なる物質群で共通性が現れる期待を持って、多重極限環境下での物性を解析できる可能性を秘めている。

拡張された NJL 模型においては、有限温度・密度に拡張することが早急に必要である。続いて、クォーク物質側にはカラー超伝導状態を、核物質側には核子超流動状態を含め、高温・高密度の多重極限環境下で、強い相互作用するハドロン・クォーク多体系が如何なる相構造・相転移を示すかを明らかにしていくことが今後の本研究の注目すべき課題である。さらに、対称核物質ではなく殆ど中性子からなる中性子物質とクォーク物質の相転移を調べることにより、天体現象である中性子星の進化や構造研究に繋がるものと期待される。

グルーボール研究では、多重極限環境下で質量などの性質がどのように変化するかを調べるのが急務である。これにより、グルオン多体系を通して強い相互作用の相の様相を見ることが可能であると期待される。

### 4. 業績リスト

#### (1) 学術論文

(i) On the Color-Singlet States in Many-Quark Model with the  $su(4)$ -Algebraic Structure. I --- Color-Symmetric Form ---

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol. 126, No. 1 (2011), pp. 115-134.

(ii) On the Color-Singlet States in Many-Quark Model with the  $su(4)$ -Algebraic Structure. II --- Determination of Ground-State Energies ---

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol. 126, No. 2 (2011), pp. 293-311.

(iii) On the Color-Singlet States in Many-Quark Model with the  $su(4)$ -Algebraic Structure. III --- Transition from the Quark-Triplet to the Quark-Pair Phase ---

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura, Progress of Theoretical Physics Vol. 127, No. 1 (2012), pp. 117-143.

(iv) Background of the  $su(2)$ -Algebraic Many-Fermion Models in the Boson Realization

#### (2) 紀要

#### (3) 報告書

#### (4) 学会発表

(i) 津江保彦, C. Providencia, C. da Providencia, 山村正俊, “ $su(4)$ 代数構造を持つ対相互作用するクォーク模型の相変化” 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011/9/18

(ii) 関口昂臣, 石黒克也, 津江保彦, “有限温度  $SU(2)$  格子 QCD における spatial string tension のゲージ依存性について” 日本物理学会中国支部・四国支部 2011 年度支部学術講演会, 2011/7/30

(iii) 李東奎, 津江保彦 “拡張された NJL モデルによる有限温度・密度クォーク・ハドロン相転移” 日本物理学会中国支部・四国支部 2011 年度支部学術講演会, 2011/7/30

(iv) 三鍋登宏, 津江保彦 “線形シグマ模型によるカイラル対称性の回復における部分的構造” 日本物理学会中国支部・四国支部 2011 年度支部学術講演会, 2011/7/30

#### (5) セミナー等の開催

#### (6) 地域貢献活動

#### (7) 外部資金

科学研究費助成金：基盤研究(C)「多重極限環境下での強い相互作用する多体系の真空構造、励起モード及び諸物性の研究」1,500,000 円(直接経費)

#### (8) その他

### 核物質の状態方程式とその応用

● 飯田圭（自然科学系理学部門）

#### 1. 研究目的

原子核物理と物性物理の接点を探るにあたり、核子からなる物質、つまり核物質の性質を整理することは重要である。とはいえ、核物質の状態方程式すら、核子間の強い相関のためよくわかってはいないのが現状である。核物質においてどのような相状態が問題になるかを知るには、核力に基づく微視的アプローチとともに、現象論的アプローチも不可欠である。実際、核物質は、原子核においてはもちろんのこと、重イオン同士の衝突、中性子星といった特異な環境においてもみられる。このような特異な環境下、核物質は、さまざまな密度、中性子過剰度をもつことになる。原子核の質量・サイズの実験データから核物質の状態方程式に関する新たな情報を抽出し、中性子星内部にある核物質の多彩な側面を理解するのに役立つのが本研究の目的である。

#### 2. 研究結果

##### (1) 成果

・核物質の対称エネルギー（陽子と中性子の数が等しくない場合のエネルギーの損）の密度依存性を理解するべく、陽子・原子核散乱に対する全反応断面積に着目した。光学極限でのグラウバー理論による計算では、対称エネルギーの密度依存性による影響が入射陽子エネルギーによって大きく異なることがわかった。それにより光学極限の限界を示した。

・原子核を完全に吸収的な球（くろたま）とみなし、くろたまの半径を陽子弾性散乱の回折ピーク角測定値に合わせて決めることにより、基底状態にある原子核の半径を定量的に記述することができる。励起状態に対してもくろたまの半径を陽子非弾性散乱の回折ピーク角測定値に合わせて決めることにより、くろたま半径と励起エネルギーの関係を明らかにした。

・とりわけ強い磁場をもった中性子星はしば

しば軟ガンマ線リピーターとして観測される。これらの天体からまれに観測される巨大フレアに現れる準周期振動が中性子星クラストのずりモードに起因するという仮定のもと、ずり弾性率と対称エネルギーの密度依存性との関係を通して、対称エネルギーの密度依存性に有意な制限を与えた。

##### (2) 問題点等

・超新星物質中のパスタ状原子核の平衡形状が限定的にしか調べられていない。また、結論を得るのに計算精度の向上が必要である。

・安定核の物質半径が示す質量数 50 近傍での変化が理解できていない。

・原子核の全反応断面積が核子+核子全断面積にいかに関係するかが理解できていない。

#### 3. 今後の展望

中性子星はもともと、中性子物質のフェルミ縮退圧で支えられた天体、という理論の産物であったが、現在ではパルサーやX線連星系として数多く存在することが知られている。電子との電気中性条件と化学平衡条件のもと、核子の大部分が中性子と考えてよく、内部物質の密度範囲は非常に広い。このような物質は中性子星物質とよばれる。最近では、中性子星の質量が比較的精度よく測定される系において、1.4 倍の太陽質量という典型値をはるかにこえる約 2 倍という値が出てきており、内部物質の構成因子に制限がつけられる可能性もある。

中性子星内部にある核物質は多彩な側面をもつ。原子核のクーロン格子が存在するクラストと呼ばれる外側の領域は、核物質の液気共存領域とみなすことができる。それより内側では系が一様化する。この領域にある核物質の液相が主に星の構造を決める。これらの系は極低温にあるとみなせる。クラスト領域における物

性は特に多彩であり、ほぼ中性子からなる気相の超流動、パスタのような形状をもつ気液共存相は、物性系との類似性も顕著である。前者においては、トラップされた冷却フェルミ原子気体との類似性、後者においては、液晶そのものであるという事実以外にも、高温超伝導体やマンガン酸化物において見られる電荷が空間的に分離したドメイン構造、およびブロック共重合体のミクロ相分離との類似性が指摘されている。なお、パスタ状の原子核がからんだ気液共存相が実際に中性子星のなかに存在するか否かは、いまだよく知られていない低密度領域における対称エネルギー値次第である。

以上のような物性の宝庫である中性子星物質の研究を、中性子星観測、原子核実験の進展に着目しつつ今後も継続していく予定である。

#### 4. 業績リスト

##### (1) 学術論文

・ K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Curvature effect on nuclear pasta: Is it helpful for gyroid appearance?, *Phys. Rev. C* **83**, 065811 (2011).

・ K. Iida, K. Oyamatsu, B. Abu-Ibrahim, and A. Kohama: Proton-nucleus total reaction cross sections in the optical limit Glauber theory: Subtle dependence on the equation of state of nuclear matter, *Prog. Theor. Phys.* **126**, 1091-1100 (2011).

・ K. Iida, S. Koide, A. Kohama, and K. Oyamatsu: Proton inelastic diffraction by a black nucleus and the size of excited nuclei, *Mod. Phys. Lett. A* **27**, 1250020 (2012).

##### (2) 紀要

・ A. Kohama, K. Iida, and K. Oyamatsu: Study of nuclear matter density distributions using hadronic probes, *AIP Conf. Proc.* **1355**, 115-118 (2011).

・ K. Iida and K. Oyamatsu: Topics on the equation of state of asymmetric nuclear matter, *素粒子論研究*, **119**, B15-B18 (2011).

・ 飯田圭: 原子核物理用語・キーワード解説「中性子星最大質量」、原子核研究 (予定)。

(3) 報告書  
なし

##### (4) 学会発表

・ 飯田圭: 中性子星の観測から星内原子核の性質をさぐる、仁科センターミニワークショップ「中性子星の核物質」、和光、2011年9月13日。

・ 飯田圭: 中性子星物質の多彩な物性、日本物理学会 2011 年秋季大会理論核物理領域・素粒子論領域合同シンポジウム「強相関物理の新展開」、弘前、2011年9月18日。

・ 小濱洋央、飯田圭、親松和浩: 核子 - 核子全断面積と核子 - 原子核全反応断面積のエネルギー依存性、日本物理学会 2011 年秋季大会、弘前、2011年9月18日。

・ K. Iida: Symmetry energy, unstable nuclei, and nuclear pasta, YITP-KoRIA Workshop on Nuclear Symmetry Energy, Kyoto, November 12, 2011.

・ K. Iida: Equation of state of asymmetric nuclear matter, unstable nuclei, and nuclear pasta, YIQPS International Molecule Workshop on Nuclear Forces and Neutron-Rich Matter, Kyoto, March 7, 2011 (scheduled).

・ 飯田圭: 一様核物質の有限温度状態方程式と原子核の状態密度、RCNP 研究会「リングサイクロトロン施設の将来」、吹田、2012年3月21日 (予定)。

・ 中里健一郎、親松和浩、飯田圭: 核密度以下における原子核物質の非一様構造の多次元計算、日本天文学会 2012 年春季年会、京都、2012年3月22日 (予定)。

・ 小濱洋央、飯田圭、親松和浩: ネオン同位体の相互作用断面積データとくろたま断面積、日本物理学会第 67 回年次大会、西宮、2012年3月24日 (予定)。

・ 祖谷元、中里健一郎、飯田圭、親松和浩: 星震学を用いた核物質状態方程式への制限の可能性、日本物理学会第 67 回年次大会、西宮、2012年3月24日 (予定)。

・ 飯田圭: 中性子星表面でのパスタ原子核、

日本物理学会第 67 回年次大会実験核物理領域・理論核物理領域・宇宙線宇宙物理領域・領域 1 合同シンポジウム「実験と観測で解き明かす中性子星の核物質」、西宮、2012 年 3 月 24 日（予定）。

(5) セミナー等の開催

・岩田順敬氏 (GSI) に” TDHF approach to nuclear matter and heavy-ion collisions” について講演いただいた。

(6) 地域貢献活動

・「原子核研究」編集委員 (2010 年 4 月より)

・京都大学基礎物理学研究所「熱場の量子論とその応用」世話人 (2002 年 8 月より)

・京都大学基礎物理学研究所「クォーク・ハドロン科学国際共同研究プログラム」滞在型研究会組織委員 (2007 年 3 月より)

・京都大学基礎物理学研究所共同利用運営委員 (2011 年 1 月より)

(7) 外部資金

なし。

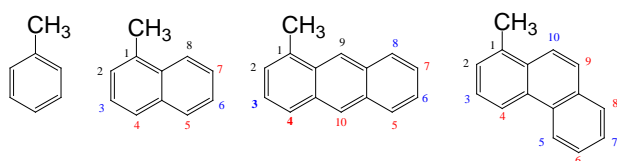
(8) その他

## 多環芳香族化合物における置換基効果

● 藤山 亮治 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

フラーレンやカーボンナノチューブは炭素共役系で構築された非平面の構造体であり、このような構造が安定に存在することは驚きである。それゆえ、曲面状の共役系化合物は、その構造や分子のひずみ、非平面性に由来する電子的性質の変化、凸面と凹面の化学反応性や分子間相互作用の違いなど分子構造や反応性から興味深い。本研究では、昨年ベンゼン環が1~3個からなるベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンの結果を踏まえて、骨格が4個のベンゼン環から成る平面分子に



ついて電子的性質の変化を計算化学より調べた。

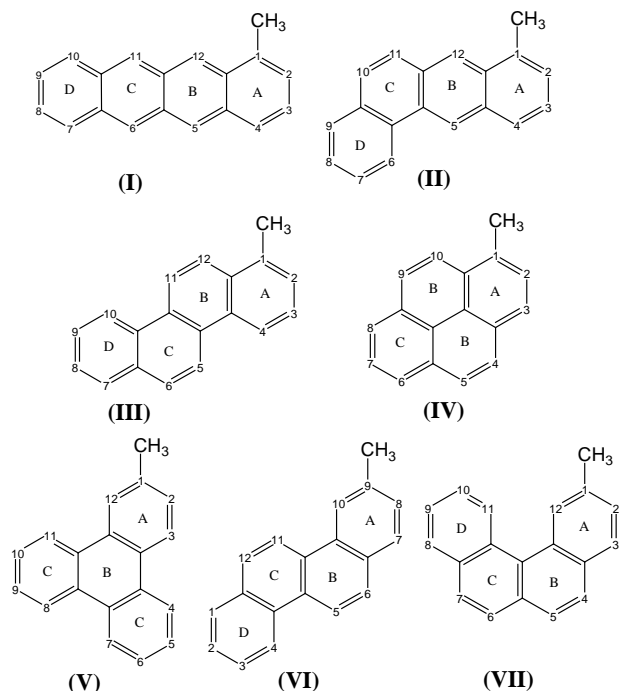
### 2. 研究結果

昨年の結果を要約すると次のようになる。

(1) メチルカチオンに対する置換基効果をヒドリド移動の平衡反応を用いて評価可能である。(2) 縮合環の各置換基効果は、1個のベンゼンからなる置換基効果に用いられる $\sigma$ 、 $\sigma^+$ 値では定性的な相関しか得られない。また、反応や物理的性質により共鳴効果が変わるとする湯川-都野式も置換基の位置が反応中心と遠ざかるにすれ相関からのずれが大きくなる。最終的に、多環芳香族化合物に対して提案されている、 $\sigma_i$ 、 $\sigma_{\pi^+}$ 、 $\sigma_{\pi^-}$ の置換定数を用いたLSFE式( $\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$ )が定量的に解析できる関係式であった。(3) カチオンと同じ環の置換体(3および4置換体)の反応定数 $\rho_i$ 値は縮合環が増えるほど絶対値が小さくなる、すなわち置換基の効果が小さくなる。(4) カチオンと同じ環の置換体(3および4置換体)の反応定数 $\rho_i$ 値は他の縮合環置換体の値より大きい。しかしながら、反応中心から遠い置換位置の $\rho_i$ 値が必ずしも小さな値にはならない。(5)  $\rho_{\pi^+}$ 値は同じ環の置換では共鳴可能な位置での絶対値が大きい。(6)  $\rho_{\pi^+}$ 値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなる。(7) どの置換位置においても $\rho_{\pi^+}$ 値は $\rho_{\pi^-}$ 値よ

り大きい。(8)  $\rho_{\pi^-}$ 値は置換位置による変動が小さい。

以上のこれらの結果を共鳴理論から考えると反応中心と置換基の位置が近いほど $\rho_i$ 値は大きく、反応中心と共役可能な位置では $\rho_{\pi^+}$ 値が大きくなる、とおおまかにまとめられる。電子効果のうち誘起効果は結合あるいは空間を通じて伝わると考えられている。昨年(4)の結果はこれと矛盾する、この点から、同数のベンゼンなら化合物の比較は、様々な縮合の仕方があり、有用と考えられる。



1-methyltetracene(I), 1-methyltetraphene(II), 1-methylchrysene(III), 1-methylpyrene(IV), 1-methyltriphenylene(V), 9-methylchrysene(VI)のLSFE式による解析結果を表にまとめた(1-methylbenzo[c]phenanthrene(VII)は除いている)。解析に用いた置換基はNMe<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, CN, NO<sub>2</sub>の10置換基である。LSFE式による三重回帰の相関係数は0.950以上である。左の整数は置換基位置を示し、取り消し線の欄は置換基の配座が他の置換位置と大きく異なるためにこの解析から除いている。

I					II				
	$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient		$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient
3	16.50±3.28	11.62±2.68	11.11±4.67	0.982	3	17.00±3.23	12.40±2.63	11.31±4.60	0.984
4	10.99±3.93	38.39±3.21	21.65±5.60	0.993	4	11.20±4.25	40.66±3.47	22.52±6.06	0.992
5	12.06±3.50	19.83±2.86	13.98±4.99	0.985	5	-----	-----	-----	-----
6	10.19±3.29	14.70±2.77	3.34±4.62	0.977	6	-----	-----	-----	-----
7	8.61±2.01	16.64±1.70	7.01±2.90	0.990	7	9.77±1.22	17.99±1.00	8.26±1.75	0.997
8	11.06±1.13	12.79±0.93	9.32±1.62	0.997	8	10.42±1.22	11.78±0.99	8.82±1.73	0.996
9	10.55±1.32	23.29±1.08	10.75±1.88	0.997	9	8.52±2.54	10.25±2.08	8.99±3.62	0.979
10	8.27±2.14	6.76±1.75	8.63±3.05	0.979	10	9.59±3.43	21.20±2.80	14.91±4.88	0.986
11	8.65±2.26	5.37±1.84	10.38±3.22	0.977	11	9.03±2.12	6.33±1.73	6.92±3.02	0.977
III					IV				
	$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient		$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient
3	17.22±3.13	12.92±2.55	11.12±4.46	0.986	3	13.85±3.74	9.18±3.05	14.43±5.33	0.974
4	10.99±3.93	38.39±3.21	21.65±5.60	0.993	4	13.09±2.36	7.64±1.93	12.07±3.37	0.986
5	-----	-----	-----	-----	5	11.83±3.67	27.39±3.00	17.12±5.23	0.989
6	11.84±5.73	15.63±4.68	9.46±8.17	0.945	6	11.84±3.72	26.45±3.03	16.78±5.30	0.988
7	7.97±2.39	9.00±1.95	8.53±3.40	0.977	7	15.15±1.64	12.89±1.34	9.43±2.34	0.995
8	11.14±1.10	16.48±0.90	6.35±1.57	0.997	8	11.65±3.82	26.36±3.12	16.67±5.44	0.988
9	10.57±1.67	15.87±1.36	6.32±2.37	0.994	9	12.16±3.22	22.68±2.63	14.79±4.59	0.989
10	8.27±2.14	6.76±1.75	8.63±3.05	0.979	10	-----	-----	-----	-----
11	-----	-----	-----	-----	11	-----	-----	-----	-----
V					VI				
	$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient		$\rho_i$	$\rho_{\pi^+}$	$\rho_{\pi^-}$	Correlation coefficient
3	10.63±1.52	12.83±1.24	9.42±2.17	0.979	1	8.30±2.50	9.58±2.04	8.67±3.56	0.977
4	8.01±2.39	10.87±1.95	9.52±3.40	0.982	2	10.44±1.24	12.06±1.01	8.89±1.77	0.996
5	12.93±1.38	11.99±1.13	8.48±1.97	0.995	3	10.51±0.97	17.99±0.79	8.06±1.38	0.998
6	12.09±1.25	30.12±1.02	12.52±1.77	0.998	4	-----	-----	-----	-----
7	-----	-----	-----	-----	5	-----	-----	-----	-----
8	-----	-----	-----	-----	6	12.84±1.89	7.65±1.54	11.04±2.69	0.990
9	8.05±2.55	10.92±2.08	8.11±3.63	0.978	7	13.62±3.24	10.22±2.65	13.02±4.62	0.980
10	10.63±1.52	12.83±1.24	9.42±2.17	0.994	11	-----	-----	-----	-----
11	-----	-----	-----	-----	12	12.14±5.87	17.49±4.79	9.78±8.37	0.950



反応中心のあるベンゼン環をAとし、Aに接した環をBとし、同様にBに接した環をC、Cに接した環をDとすると、つぎのような結果になっている。(1) A環の反応定数  $\rho_i$  値は他の縮合環での値より大きい、しかしながらその大きさは縮合の仕方によって変化している。(2)  $\rho_{\pi^+}$  値はA環の共鳴可能な位置での値が一番大きく、B、C、D環の  $\rho_{\pi^+}$  値は小さくなる。この減衰は置換基と反応中心との距離に必ずしも一致しない。(3) どの置換位置においても  $\rho_{\pi^+}$  値は  $\rho_{\pi^-}$  値より大きい。その値の差は共鳴可能な位置で大きい。(4)  $\rho_{\pi^-}$  値は置換位置による変動が小さい。

以上の結果は昨年と同じであり、また、反応中心から遠い置換位置の  $\rho_i$  値が必ずしも小さな値にはならないという点も一般的にみられる現象である。これは古典的有機電子論では説明できない。その要因を調べる必要がある。

### 3. 今後の展望

今回計算した四環縮合ベンゼン系においては、B、C、D環における  $\rho_i$  値の変化が小さく断定的な判断が難しい。より縮合環の数が多い化合物で、さらに平面共役系での置換基効果解析を行うことが必要である。さらに置換基効果として炭素カチオンに対する効果を計算したが、アニオンに対しても実験を拡張することも必要である。なぜならば、LSFE式による解析において、電子吸引基(+R基)の有意な効果がみられるため、アニオンに対して電子供与基(-R基)の有意な効果があるか、確かめる必要がある。これらの結果を踏まえた上で、非平面共役系での置換基効果解析を行うことが望まれる。

### 4. 業績リスト

- (1) 学術論文  
なし
- (2) 紀要  
なし
- (3) 報告書  
平成23年度SPP(プランA) 高校生のための楽しい数学・理科講座 実施報告書
- (4) 学会発表  
藤山 亮治・辻村侑徳, "多環芳香族化合物における置換基効果解析", 日本コンピュータ化学会 2011 春季年会(東京), 6月15-17日。  
藤山 亮治・公文啓瑛, "カルボラン骨格の電子的効果に関する計算化学的研究", 第22回基礎有機化学討論会(筑波), 9月21-23日。

藤山亮治・杉江保, "アセチルグルコースのアセチル転位に関する計算化学的研究", 日本化学会西日本大会(徳島), 11月12, 13日。

- (5) セミナー等の開催  
第27回若手研究者のための化学道場, 9月9, 10日, 実行委員。
- (6) 地域貢献活動  
SPP(高校生対象)「身近な不思議を解き明かす化学体験講座」, 実施主担当者。教員免許更新「「化学反応とエネルギーについて考える」-化学-」, 8月19日。第13回「青少年のための科学の祭典」高知大会, 「コンピュータでみる分子の世界」, 12月5日。
- (7) 外部資金  
該当なし
- (8) その他

## 配座安定性支配因子に関する研究

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

## 1. 研究目的

1,2-二置換エタン ( $XCH_2CH_2X$ , Figure 1) は配座異性体を有する飽和鎖状化合物であり、一般に gauche 体よりも trans 体の方が安定に存在すると認識されている。その理由として、trans 体では離れた位置にある二つの置換基が、gauche 体では接近しているために立体反発を生じてエネルギー的に不利となるであろうということが主な要因として考えられている。しかしながら、置換基の種類によっては gauche 体が安定配座となっている化合物の存在が指摘されており、これらの現象は gauche 効果と呼ばれるようになった。gauche 効果の存在は、鎖状化合物の安定性を支配している要因が立体反発以外に存在していることを示していることから、我々はこの立体構造決定因子の解明を目的として、1,2-ジフルオロエタン (**1**) をはじめとする 1,2-ジハロエタンの配座安定性について理論化学的検証を行った。置換基がハロゲンである 1,2-ジハロエタンでは、1,2-ジクロロエタン (**2**,  $X = Cl$ ) や 1,2-ジブロモエタン (**3**,  $X = Br$ ) の場合には trans 体が安定配座として存在する一方、置換基がフッ素 ( $X = F$ ) である 1,2-ジフルオロエタン (**1**) では逆に、gauche 体の方が安定に存在することが実験により知られており、配座安定性の検証として非常に興味深い対象である。

## 2. 研究結果

## (1) 成果

化合物 **1-3** について様々な計算レベルで構造最適化計算およびエネルギー計算を行ったところ、MP2/6-311++G(3df,3pd) レベルによる計算が、実験で得られている構造パラメータおよび gauche-trans 異性体間のエネルギー差を良く再現したことから、今回の系においてはこのレベルに

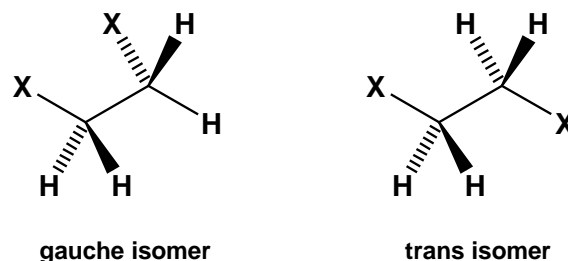


Figure 1. Gauche and trans isomer of 1,2-dihaloethane ( $X = F, Cl, Br$ )

よる計算結果の信頼性が高いことがわかった (Table 1)。

次に gauche 効果の要因として超共役安定化効果に注目し、これらの構造について NBO 解析により electron delocalization の検証を行ったところ、antiperiplanar 位の関係にある C-X, C-H 結合間で発生する antiperiplanar 効果 (AP 効果) と、ハロゲン原子の lone pair が antiperiplanar 位にある C-X もしくは C-H 結合に非局在化する効果 (long-range lone pair delocalization effect; LLP 効果) の 2 つの値が、配座異性に伴って大きく変化 ( $>2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) すること、また、AP 効果は gauche 体の安定化に、LLP 効果は trans 体の安定化に寄与する効果であることが示された。さらに、ハロゲン原子が F, Cl, Br と変化するに伴って、配座異性による AP 効果の差は小さくなる一方で、LLP 効果の差は大きくなっており、AP effect と LLP effect を合わせた超共役安定化効果としては、**1** では gauche 体を  $2.18 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定化させ、**2**, **3** ではそれぞれ trans 体を  $0.58$  および  $2.10 \text{ kcal mol}^{-1}$  安定化させていることが示された。これらの結果より、1,2-ジハロエタンの配座安定化は、ハロゲン原子の非

Table 1. Relative energy differences (including the ZPE) between gauche- and trans- 1,2-dihaloethanes.

X	isomer	$E^a$ (Hartree)	Calc. $\Delta E^b$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	Exp. $\Delta E$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )
F	gauche	-277.81986	-0.97	-0.80±0.09
	trans	-277.81833		
Cl	gauche	-977.78665	1.18	1.17±0.04
	trans	-997.78854		
Br	gauche	-5223.46488	1.76	1.77±0.14
	trans	-5223.46768		

<sup>a</sup> MP2/6-311++G(3df,3pd)//MP2/6-311++G(3df,3pd) level. <sup>b</sup>  $\Delta E = E_{\text{gauche}} - E_{\text{trans}}$

共有電子対の非局在化と、結合間における電子の超共役安定化効果によって支配されていることが示唆された。

## (2) 問題点等

本研究は量子化学計算による理論研究の面から課題解明に取り組んでいる。本来ならば、実験的手法を併用することで実際の分子構造についても独自に検討することができれば良いのであるが、対象としている化合物はいずれも非常に分子量が小さく常温で気体であるため、現有の装置を用いての実験的手法による研究では非常に取り扱いが難しい。したがって本研究課題を遂行するためには、これらの問題点を解決できるようなモデル系へと対象分子の幅を広げて、より一般的な議論へと展開していく必要がある。

## 3. 今後の展望

前項に述べたように、実験的な取り扱いが容易であるような、ハロゲン以外の置換基を有する1,2-二置換エタンについて、実験および理論計算の面から構造安定性の評価を行うことで、構造決定因子の一般化を目指している。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

“Intra- and Intermolecular Reaction Selectivities of  $\gamma$ -Substituted Adamantanylidenes” Knoll, W.; Kaneno, D.; Bobek, M. M.; Brecker, L.; Rosenberg, M. G.; Tomoda, S.; Brinker, U. H., *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1340–1360.

### (2) 紀要

なし

### (3) 報告書

“溶媒が有機反応に及ぼす影響に関する理論研究” 金野大助, 友田修司, 加藤良, 佐々木勝行, 田部井優, 長野竜弥 *計算科学研究センター利用報告書*, **2011**.

### (4) 学会発表

“Wittig 反応における選択性発現メカニズムおよび反応機構の解明”, 川上嘉英, 金野大助, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月27日, 横浜

“理論計算によるグルタチオンの立体配座解析”, 加藤良, 金野大助, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月27日, 横浜

“含カルコゲンエステルエノラートの求電子付加反応における反応と選択性”, 佐々木勝行, 金野大助, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月27日, 横浜

“ $\alpha$ -メトキシケトンのヒドリド還元における $\pi$ 面選択性発現機構の解明”, 田部井優, 金野大助, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月27日, 横浜

“超原子価ヨウ素試薬による立体選択的反応の機構解明”, 長野竜弥, 金野大助, 第92回日本化学会春季年会, 2012年3月27日, 横浜

“超原子価ヨウ素試薬触媒による立体選択的付加反応の機構解析” 長野竜弥, 金野大助 *スーパーコンピューターワークショップ 2012*, 2012年1月24日, 岡崎

“溶液中におけるグルタチオンの配座解析” 加藤良, 金野大助 *2011年日本化学会西日本大会*, 2011年11月12日, 徳島

“含カルコゲンエステルエノラートの求電子付加反応における速度論解析” 佐々木勝行, 金野大助 *2011年日本化学会西日本大会*, 2011年11月12日, 徳島

“ $\alpha$ -メトキシケトンの水素化ホウ素ナトリウム還元における $\pi$ 面選択性発現機構の解明” 田部井優, 金野大助 *2011年日本化学会西日本大会*, 2011年11月12日, 徳島

“超原子価ヨウ素試薬による立体選択的反応の機構解明” 長野竜弥, 金野大助 *2011年日本化学会西日本大会*, 2011年11月12日, 徳島

“ $\beta$ 置換エステルエノラートへの求電子付加反応における反応性と選択性” 金野大助, 佐々木勝行, 友田修司 *第22回基礎有機化学討論会*, 2011年9月22日, つくば

“溶液中におけるグルタチオンの立体配座解析” 加藤良, 金野大助 *第27回若手化学者のための化学道場*, 2011年9月9日, いの

“超原子価ヨウ素試薬による立体選択的反応の機構解析” 長野竜弥, 金野大助 *第27回若手化学者のための化学道場*, 2011年9月9日, いの

### (5) セミナー等の開催

特別研究経費『統合的バイオイメージング研究者育成事業』第4回ミニシンポジウム-化学で解き明かす生命現象-, 世話人, 2011年12月2日, 高知

第27回若手化学者のための化学道場, 実行委員, 2011年9月9日, いの

科学技術人材育成費補助金「イノベーションマリンテクノロジー研究者育成」, 特別研究経費「統合的バイオイメージング研究者育成事業」合同シンポジウム, 第2回「天然物化学の新展開」, 世話人, 2011年7月2日, 高知

### (6) 地域貢献活動

なし

### (7) 外部資金

なし

### (8) その他

“講義におけるPCの有効活用”, 金野大助, 第5回理学系大学教育に関する研究フォーラム, 2011年12月17日, 松江

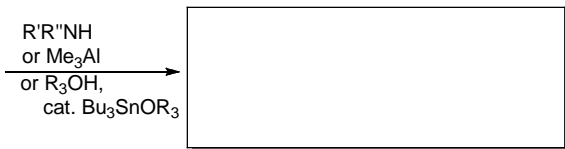
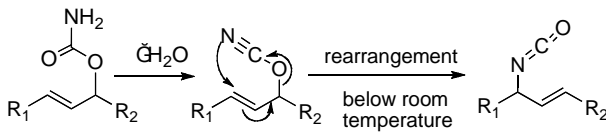
# 「物性」サブプロジェクト

## 天然物合成法の開発

● 市川 善康 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

アリルカルバメートの脱水反応によって発生するアリルシアナートは、温和な条件(室温以下)で転位してアリルイソシアナートを生成する。転位生成物のイソシアナートは目的に応じてウレア、アセトアミド、またカルバメートに変換することができる。このため、様々なアリルアミン誘導体合成に威力を発揮する。



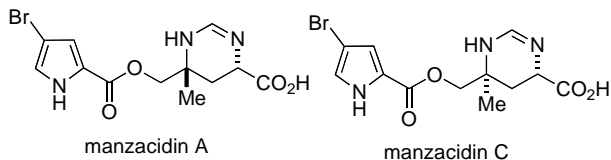
この反応は協奏的な反応機構で進行して、出発原料の不斉中心が完璧に転写されるので、窒素原子が結合した不斉炭素の構築法として威力を発揮する。この特質は、四級不斉炭素の生成においても実現可能である。このアリルシアナートのシグマトロピー反応を活用した海洋天然物マンザシジンとゲラニルリナロイルイソシアニドの合成研究を行った。

### 2. 研究結果

#### (1) 成果

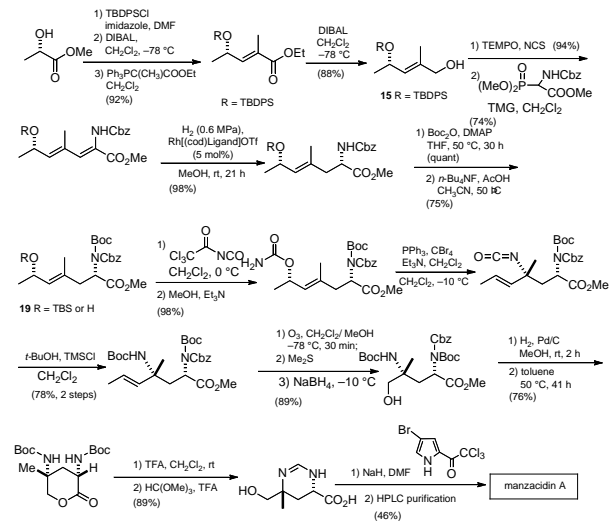
##### 【マンザシジン A の合成研究】

マンザシジン A と C は、1991 年に北海道大学の小林らによって、沖縄の万座ビーチに生息する海綿の一種 *Hymeniacidon* 種より単離・構造決定された海洋天然物である。



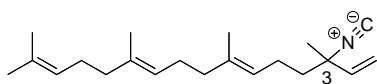
構造的な特徴として、プロモピロールと、窒素原子が結合した四級不斉炭素を含むテトラヒドロピリミジン環から構成されており、それらがエステル結合を介して連結している。生理活性としては $\alpha$ -アドレノセプターブロッカー、セロトネジックレセプターのアンタゴニストなどを示すことが報告されている。

乳酸を出発原料としてアリルシアナートのシグマトロピー反応を用いた 1,3-不斉転写を行い、立体選択的に四級不斉炭素を構築してマンザシジン A の合成に成功した。下記に合成スキームを示した。



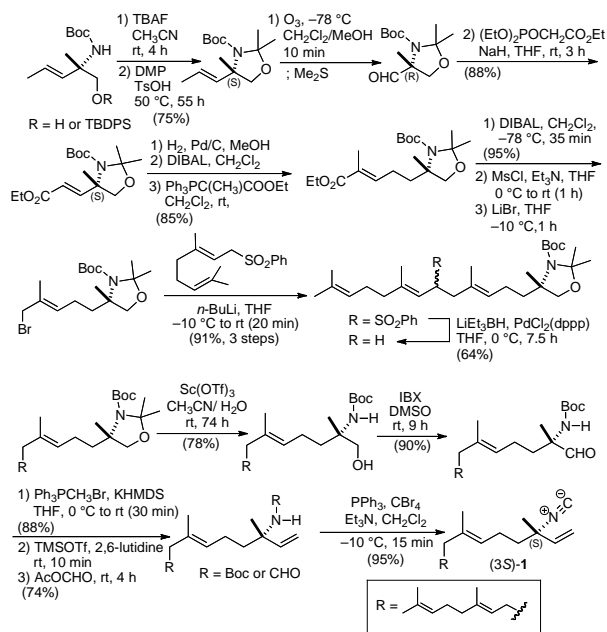
##### 【ゲラニルリナロイルイソシアニドの合成研究】

ゲラニルリナロイルイソシアニドは、海綿より抗菌活性を示す物質としてハワイ大学の Scheuer 教授によって単離・構造決定された。この海洋天然物は、イソニトリル基をもつジテルペンとして、はじめて報告された例である。しかし 3 位の立体化学は未決定である。



geranyllinaloisocyanide

両鏡像体が入手可能な乳酸エステルを出発原料として選び、合成研究を行った。アリルシアナートのシグマトロピー反応による不斉転写をもちいて四級不斉炭素を構築した。さらにスルホンカルバニオンとパラジウム触媒をもちいた還元反応を活用して、炭素鎖を伸長して合成に成功した。下記に詳細な合成スキームを示す。



## 業績リスト

### 学術論文

1. Synthesis of Urea and Carbamate Glycosides Employing Unprotected Carbohydrates, Yoshiyasu Ichikawa,\* Shohei Kusaba, Takahiro Minami, Yumiko Tomita, Keiji Nakano, Hiyoshizo Kotsuki, *Synlett* **2011**, 1462–1466.
2. Asymmetric Synthesis of (+)-Geranyllinaloisocyanide: Assignment of Absolute Stereochemistry, Y. Ichikawa, Y. Matsuda, K. Okumura, M. Nakamura, T. Masuda, H.

Kotsuki, and K. Nakano, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 2520-2523.

3. Synthesis of Manzacidin A and C: Efficient Construction of Quaternary Carbon Stereocenters Bearing Nitrogen Substituents, Y. Ichikawa, K. Okumura, Y. Matsuda, T. Hasegawa, M. Nakamura, A. Fujimoto, T. Masuda, K. Nakano, H. Kotsuki, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 614.

### 学会発表

- 1) キモスタチン A の合成研究 (高知大理), 草葉昌平・長谷川智之・中野啓二・市川善康, 日本化学会第91春季年会 (2011)
- 2) マンノスタチン A の合成研究 (高知大理), 崎山直人・仙頭希望・中野啓二・市川善康, 日本化学会第91春季年会 (2011)
- 3) マンザジジン C の合成研究 (高知大理), 松田泰徳, 奥村健, 中野啓二, 市川善康, 日本化学会第91春季年会 (2011)
- 4) 無保護糖を用いたウレアグリコシドの合成研究, 南 貴大・草葉昌平・市川善康 (高知大・理), 日本農芸化学会 2011年度 (平成23年度) 大会 (京都)

### 外部資金

「平成 23 年度科学研究費補助金」基盤研究 C 研究課題 「窒素原子が結合した不斉四級炭素をもつ天然物の合成研究」

代表 1,800 千円 (直接経費) 540 千円 (間接経費)

## パラジウム触媒の開発

● 中野 啓二 (自然科学系理学部門)

### 1. 研究目的

単純な分子を出発原料として付加価値の高い分子へと変換することは有機合成化学が担っている最も重要な使命のひとつである。これまでに知られている反応を組み合わせることによってどんな複雑な化合物であっても、合成することは原理的には不可能ではない。しかし、現実には簡単な分子ですら効率的に合成することは困難である。特に近年では、石油資源の限界、エネルギー問題、廃棄物による環境負荷などへの問題意識が高まり、合成化学の分野においても、不要な副生成物・共生成物を出さずにほしいものだけを合成する手法が求められている。触媒反応の活用はこれらの要求に対する回答のひとつとなる。

パラジウムは遷移金属錯体触媒の研究において中心的な金属であり、有機化学反応における基本的な酸化、還元、結合形成あらゆる種類の反応で触媒活性があり、最も多くの研究が報告されている。本研究では、パラジウムに注目して a. 新しいパラジウム錯体の合成と b. 新規反応系の開発を行う。

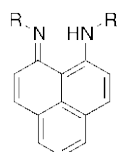
### 2. 研究結果

#### (1) 成果

##### a. 新錯体の合成

遷移金属錯体の触媒としての機能は、多くの場合、金属原子が活性の中心としての役割を担う。遷移金属錯体において配位子は中心金属の電子状態と反応場となる空間の制御を行う。このような電子的、立体的効果によって錯体自身の安定性を増大させ、ひいては遷移状態構造の安定化を実現することで、触媒としての機能を獲得する。

本課題では右に示したフェナレン骨格を持つ1,3ジイミンに着目した。1,3ジイミンは配位原子として二つのsp<sup>2</sup>窒素を持つ。ソフトな塩基であるsp<sup>2</sup>窒素原子はソフトな金属であるパラジウムとの相性がよく、二座配位となることによってさらに錯体の安定性は高くなる。窒素上の置換基Rは金属周りの空間を制御する役割を担っている。合成の際に用いるアミンを変えることにより、任意の置換基Rを窒素上に導入す



ることができる。フェナレン骨格は全体的に広がるπ電子系をもち、カチオン、中性ラジカル、アニオンの三つの準安定構造をとることが知られている。このような電子的柔軟性は優れた触媒機能実現の鍵であるとの考えのもと錯体合成を行った。

窒素上の置換基Rとしてベンジル基 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>: Bn) を選択して合成したジイミンを各種パラジウム化合物と錯形成条件を検討したところ、ジイミンの脱プロトンを伴わず、中性配位子として錯形成することがわかった。この錯体Aは塩基で処理することにより脱プロトンし、ジケチミン錯体Bとなり、還元剤で処理することでフェナレニルアニオンを持つ電荷分離型錯体Cとなることを確認し、三つの異なる電子状態を持つ錯体構造を明らかにした (Figure 1)。

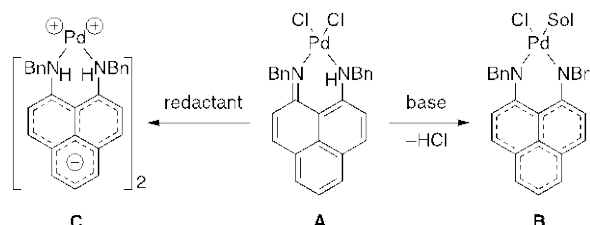


Figure 1.

##### b. 新反応の開発

新しい反応の開発を目指して1,6エンイン類の酸化的環化反応に着目した。1,6エンイン化合物はパラジウムをはじめとした遷移金属錯体共存下、多様な反応がおこることが知られている。適当な求核剤を用いた酸化的環化反応は求核剤の導入様式と環化様式の組み合わせで多様な生成物が可能である。しかし、これまでに報告されているものは二つだけである。

マロン酸由来のエンイン基質を用いてパラジウム触媒と酸化剤の組み合わせを検討し、条件の最適化を行った結果Figure 3に示す条件、すなわち触媒量のPd(dba)<sub>2</sub>、1当量のナフトキノンをを用いてTHF/5 M臭化水素酸混合溶媒中反応を行うことで94%収率でα,β不飽和アルデヒドを得るこ

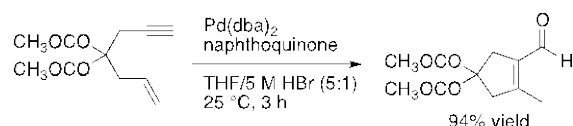


Figure 2.

とができた。これまでにないタイプの酸化環化反応を見いだした。さらに、酸化剤であるナフトキノンを触媒量に減らした空気酸化条件でも反応がすすむことを確認している。

## (2) 問題点等

### a. 新錯体の合成

新しい触媒を目指して、フェナレン骨格を持つジイミンを配位子としたパラジウム錯体の合成を行った。三種類の配位様式を持つ新規錯体を得ることはできたが、構造情報に関してまだ不十分である。機能開発に向けて詳細な構造解析と物性情報の収集が要求される。

### b. 新反応の開発

見いだした反応系はこれまでにないタイプの反応であり、 $\alpha,\beta$ 不飽和アルデヒドの新しい合成法であるが、基質の一般性に関してほとんど知見が得られていない。

## 3. 今後の展望

### a. 新錯体の合成

構造の確定がなされていない錯体については単結晶 X 線構造解析による構造決定を試みる。得られた錯体を用いてまず、これまでにパラジウム触媒によって行われている反応を検討し既存の錯体との違いを検証するとともに、これまでにないタイプの反応にも挑戦する。特に電子授受の柔軟性を利用して、不活性分子の活性化に基づく反応系が期待できる。このような新規反応系の開発にあたっては、錯体化学的手法を用いた素反応の検討、各種分光分析、電気化学分析による物性を調査することで、反応設計のための基礎情報の収集も平行して行う。

### b. 新反応の開発

問題点において取り上げたとおり、基質の一般性について検討することが最優先される。本反応系で得られる環構造を持つ $\alpha,\beta$ 不飽和カルボニル化合物はさらなる骨格形成あるいは官能基導入等、様々な反応に供することができるため、複雑な構造を持つ化合物の合成において鍵となる中間体となる。基質ごとの最適化は必要となると思われるが、広範な基質への展開を実現することで、炭素環、ヘテロ環を問わず各種有用物質合成へと応用することができる。

## 4. 業績リスト

### (1) 学術論文

“Synthesis of urea and Carbamate Glycosides Employing Unprotected Carbohydrates”, I Mori, Kaori; Yamauchi, Tomoyuki; Maddaluno, Jacques;

Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Synlett* (2011), 1462-1466.

“High-pressure organic chemistry. 37. Organocatalytic asymmetric hetero-Diels-Alder reaction of oxindoles under high pressure” Mori, Kaori; Yamauchi, Tomoyuki; Maddaluno, Jacques; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo *Synlett* (2011), 2080-2084.

“Synthesis of manzacidin A and C: efficient construction of quaternary carbon stereocenters bearing nitrogen substituents” chikawa, Yoshiyasu; Okumura, Ken; Matsuda, Yasunori; Hasegawa, Tomoyuki; Nakamura, Mitsuhiro; Fujimoto, Aya; Masuda, Toshiya; Nakano, Keiji; Kotsuki, Hiyoshizo *Organic & Biomolecular Chemistry* (2012), 10, 614-622.

“Efficient and mild procedure for the decarboxylative cyanomethyl esterification of arylmalonic acids using ClCH<sub>2</sub>CN/1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene” Sasakura, Niiha; Yamauchi, Tomoyuki; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo *Heterocycles* (2011), 83, 2773-2778.

### (2) 紀要

なし

### (3) 報告書

なし

### (4) 学会発表

「エンイン類のカスケードワッカー型反応」中野 啓二, 子安 由季, 仲原 大貴, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月26日, 横浜

「パラジウム触媒による1,6エンイン化合物の酸化的ジハロ環化反応」仲原 大貴, 中野 啓二, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月28日, 横浜

### (5) セミナー等の開催

なし

### (6) 地域貢献活動

なし

### (7) 外部資金

なし

### (8) その他

なし