

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	津江保彦	理学部門/物理科学
分担	西岡 孝	理学部門/物理科学
	松村政博	理学部門/物理科学
	加藤治一	理学部門/物理科学
	北川健太郎	理学部門/物理科学
	島内理恵	理学部門/物理科学
	藤代 史	理学部門/物理科学
	飯田 圭	理学部門/物理科学
	仲野英司	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
	永野高志	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 1,650 千円（うち大学改革促進経費 1,350 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	24	
	著書	0	
	紀要	5	
	報告書	2	
	学会発表	119	
	セミナー・講演 会・シンポジウ ム等の開催	4	

地域貢献	15	日本物理学会 2013 年秋季大会市民科学講演会開催, スーパーサイエンスハイスクール事業, 国際会議組織委員、機関誌編集委員等	
外部資金		科研費	7,550
		共同研究	
		受託研究	
		奨学寄付金	1,700
		その他	
		合計	9,250
特許等	登録0、申請0		
その他特記事項	特になし		

2 研究概要

2-1 研究目的

本プロジェクトでは、「物性」をキーワードに、新物質の開発、ならびに新規合成された新物質や未知あるいは既存の物質の未解明の物性の解明を主要な研究の目的としている。新物質の開発ならびに諸物性の解明は、試料合成・測定・理論的分析からなる。本サブプロジェクトにおける研究は、次の4つのサブグループを構成して行っている：（1）物性グループ（西岡・松村・加藤・北川・島内・藤代）（2）ハドロン物性論グループ（津江・飯田・仲野）（3）計算化学グループ（藤山・金野・永野）（4）天然物化学グループ（市川・中野）。物理系研究者と化学系研究者が協力し、試料作成をはじめ、低温・強磁場・高圧のいわゆる多重極限環境下で諸物性の測定を行い、さらに物理学的な視点と化学的な視点から理論的分析を行なうという、分野融合・分野横断的な面が本サブプロジェクト研究の特徴である。本サブプロジェクトにおける我々の方針は、プロジェクト全体で取り組む課題を狭く設定することなく、現在各研究者が最大限興味を持って進めている研究を推進し、自然な形で研究面での分野融合をはかり、各課題の解明に際して分野横断的な視点を通して自然、とくに環境下での諸物性を理解していくことにある。

2-2 研究成果

研究内容とその成果の詳細は各メンバーからの報告に譲る。今年度はメンバーを4名増やしたとはいえ、総合的に勘案して、発表論文数、学会発表数から見て昨年度に引き続き活発な研究活動を行っていると言えるであろう（昨年度は論文数33編、学会発表数89回）。プロジェクトを構成するサブグループ内では研究協力を頻繁に行ないながら研究成果をあげてきている。本年度得られた研究成果は、2013年2月21日13時30分から17時10分まで高知大学理学部2号館5階共通セミナー室1において行われた『『多重極限環境下の物性研究』成果報告会』において報告されている。なお、成果報告会への参加者は34名であった。

2-3 特筆すべき事項

研究活動は第1・第2クールから引き続き発展させているものが多い。新しいメンバーを4名加え、研究のさらなる展開を図っているところである。また、大学院博士課程在籍者数は全体で4名を数え、1名は博士号取得の予定である。来年度も新たに1名の博士課程学生を迎え、毎年、博士課程進学者を受け入れていることとなっている。大学院博士課程進学者数は本サブプロジェクトの研究活動の活発さの指標となると思われる。博士課程大学院生をリサーチアシスタントとして活用し、若手を育成しながら研究活動を進展させており、本サブプロジェクトの研究活動の活性化がはかられている。

0.1 W GM 冷凍機による極低温の開発

- 西岡 孝（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

多重極限環境とは極低温，超高圧，強磁場環境のことをいう。これらの環境は 20 世紀においては大掛かりな設備が必要で，地方大学では実現することが難しいと思われてきた。しかし，21 世紀に入り downsizing が進み，地方大学でもこれら多重極限環境の研究を行うことができるようになってきた。この中で特に極低温環境は液体ヘリウムが不可欠であると思われてきたが，我々は市販の 4 K GM 冷凍機に改良を加える事により 1 K 以下を手軽に実現する方法を発明した。これにより，液化機を持たない研究施設でも極低温という環境を手に入れることが可能となった。また，次世代の巨大産業と言われているテラヘルツ産業では 1 K 以下の環境が不可欠であり，これには可搬性が条件となるので高知大学方式 GM 冷凍機は最適ということになる。企業との共同研究により，我々はテラヘルツ産業に十分利用できるということを明らかにした。しかし，我々が開発に用いた 4 K 冷凍機は 4.2 K で 0.5 W の冷却能力を持つものであり，これは動作させるのに 200 V 三相の電源が必要になるだけではなく圧縮機を冷却するために水が必要になり，実験室から持ち運べるものそれほど簡便というわけではなかった。そこで本研究の目的は市販 4 K GM 冷凍機で最も小型の 0.1 W 冷凍機を使って，1 K 以下の温度が実現できるかどうかを明らかにすることである。そのためにはまず，1 K に到達できるかどうかを調べる必要がある。本年度は良好な結果が得られたのでこれについての報告を行う。

2. 研究結果

図 1 は住友重機械工業社製の GM 冷凍機の 0.1 W と 0.5 W の性能を比較したものである。全長はほとんど変わらないが，0.1 W 型はヘッド部が小さく，冷却ステージが小型である。これにより，冷凍機本体の重量は 7.2 kg と 0.5 W 冷凍機の重量の約半分になっている。圧縮機は 1 で述べたように 0.5 W 冷凍機は 3 層 200 V が必要なものに対して，0.1 W 冷凍機は 100 V の 2 相電源で良い。必要な電力は 0.1 W 冷凍機は 0.5 W 冷凍機の 1/3 程度の 1.2~1.4 kW であり，これは家庭用の電気ストーブとほぼ同程度である。しかも最低温度は 0.5 W の 3.5 K よりも低い 3.0 K である。しかし，冷却

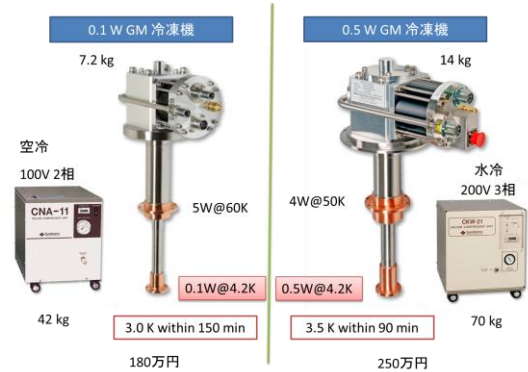


図 1. 住友重機械工業製の 0.5 W GM 冷凍機と 0.1 W GM 冷凍機の性能の比較 (住友重機ホームページより)。

に至る時間が 0.1 W の場合 150 分となっており，これは 0.5 W 冷凍機の 2 倍近い時間である。今回の試験に用いた冷凍機は大阪府立大の小川英夫氏から提供していただいた約 10 年前の中古の冷凍機である。

図 2 は我々が測定した 0.5 W 冷凍機の 1st stage に取り付けられた 50 K シールドの下部の温度 (実線) と 2nd stage の温度 (破線) の冷却プロセスを示す。最低温度は 0.5 W 冷凍機は 3.2 K，0.1 W 冷凍機は 3.4 K であり，それらの温度に到達する時間はそれぞれ，1.2 時間，4 時間であった。0.1 W 冷凍機がカタログの性能を満たしていないが，これは中古であることに加えて，温度振動を低減するためのテストポットが取り付けられていることによると思われる。

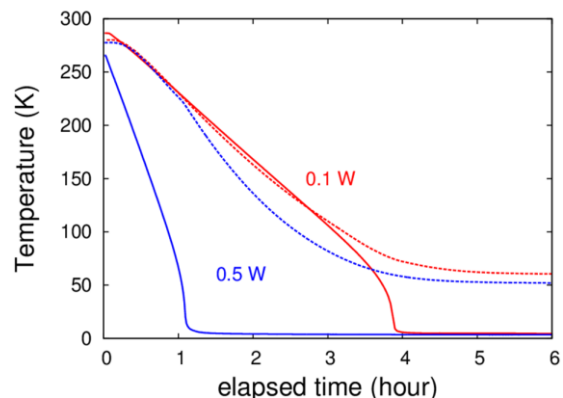


図 2. 0.5 W 冷凍機 (青) と 0.1 W 冷凍機 (赤) の 1st stage (破線) と 2nd stage (実線) の冷却の過程。

図3は今回試験に用いた1 K 冷凍機の中心部を示したものである。(a) は高知大学方式 GM 冷凍機で最初に採用した方式である。1st stageに取り付けられた4 K ポットで外部から導入されたヘリウムガスが液化され、1 K ポットに溜まる。室温で20 L程度のヘリウムガスを液化すると、約4時間1.2 Kを安定に維持することができる。(b) は改良型である。ここでは4 K シールドが取り付けられ、4 K ポットは4 K plateへと変化している。これにより、冷却時間の大幅な短縮に成功すると同時に、永続運転の道も開けてきた。しかし現時点でヘリウムを循環させることには成功していない。(c) が今回用いた1 K 冷凍機である。図からはわかりにくいですが、(b)で4 K plateと1 K plateを結ぶ2本のパイプが同軸で接続できるようにしている。今回はone shotの実験を行うので同軸パイプは用いていない。また、4 K シールドも使用していない。したがって、(a)と(b)の中間の状況である。

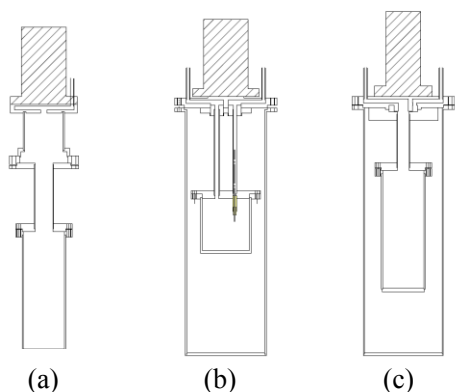


図3.1 K 冷凍機的设计図。斜線は2nd stageを示す。(a) 第1世代、(b) 第2世代、(c) 第3世代。

図4に1 Kポットの冷却過程を示す。青は0.5 Wの運転と同じように、断熱層を室温において約15分間ロータリーポンプで真空引きしてからバルブを閉じた後、実験を行った場合であり、赤は断熱真空をロータリーポンプで引き続けて実験を行った場合である。両者は冷却速度に大きな差があり、残留ガスによる外部からの熱流入が大きく関係していることを示している。図2の冷凍機の性能試験において、0.5 Wの冷凍機では1st stageと2nd stageの温度差が0.5 W冷凍機では大きいものに対して、0.1 W冷凍機では小さいのは真空引きの有無によるものであることがわかった。冷却時間、液化時間がほぼ2倍かかるものの最低温度はほとんど同じ1.2 Kであり、持続時間も変わらなかった。これは、0.5 W冷凍機と同じ極低温環境が可能であることを示している。

(2) 問題点等

今回用いた冷凍機は変更を施した中古の冷

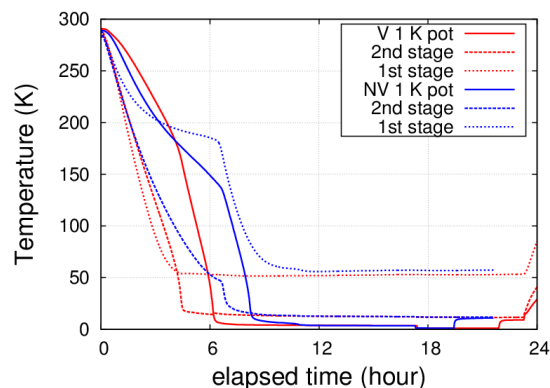


図4. 1 K 冷凍機の冷却の様子。青は断熱層を室温で真空引きした後閉じた場合(NV)。赤は引き続けた場合(V)。

凍機であったために、カタログの性能を満たしていなかった。また、そのためにクライオスタットはあまり小型化できなかった。これは、新型の0.1 W冷凍機で再実験を行う必要がある。

3. 今後の展望

0.1 W 冷凍機で1 K環境が0.5 W冷凍機と同様に実現できたことから次の3つの開発が可能となる。一つ目は倒立型冷凍機、二つ目はヘリウム3冷凍機、三つ目は循環型1 K冷凍機。これらが実現できれば、地方大学の低温研究を活性化するばかりでなく、テラヘルツ産業にも大きな寄与をすることが期待される。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

R. Kobayashi et al., Y. Ogane, D. Hirai, T. Nishioka, et al., "Change in Unusual Magnetic Properties by Rh Substitution in $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. **82** 093702-1-4 (2013) 他全6編

(2) 学会発表

【国際会議発表】

- ① Strong Correlated Electron Systems 2013 (Tokyo), 2013/8/5 ~ 9, 15 件
- ② International Association of Geomagnetism and Aeronomy 2013 (Merida), 2013/8/26~31, 1 件

【国内学会発表】

- ① 日本物理学会第68回年次大会(関西大学), 2013年3月, 18 件
- ② 日本物理学会秋季大会, 2013年9月(徳島大学), 14 件
- ③ 2013年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, 4 件

(3) 学会活動

物理学会四国支部長

新奇相転移系 CeT_2Al_{10} (T=Ru, Os, Fe) の NQR

● 松村 政博 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

昨年度に引き続き CeT_2Al_{10} 系の新奇相転移に対する転移機構の解明を目指して、NMR/NQR を通じて微視的な立場から研究を遂行した。新奇相転移とは、Ce が局在 4f 電子による RKKY 相互作用に起因した磁気秩序だとしたら、実際に観測された秩序温度 $T_0=27.3$ K (T=Ru), 28.6 K (T=Os) は異常に高い。これは Ce-Ce 間距離が 5.2 Å と通常の Ce 化合物に比較して大きいことを考慮すると高すぎる。また、RKKY 相互作用だとすると希土類化合物 RRu_2Al_{10} (R=希土類) 間では de Gennes Scaling $T_N \propto (gJ-1)^2 J(J+1)$ が成り立つが、実際 $GdRu_2Al_{10}$ の秩序温度 $T_N=15$ K からこの Scaling による秩序温度の期待値は $T_N \sim 0.18$ K と期待され、全く一致しない。RKKY による秩序ではないのではないかと考えられているが、それではその機構は何かについて現時点でも決定的されていない。

単に転移温度が高いというだけでなく、今までの研究でこの秩序相には以下の様な奇妙な特性を持つことが知られている。(1) 秩序状態の磁気モーメントの方向は c 軸であり、常磁性状態の極めて大きい磁気異方性の磁化容易軸 a 軸とは一致していない (2) 磁気モーメントの大きさ m が比較的小さい (T=Ru: $0.42 \mu_B$, T=Os: $0.3 \mu_B$) (3) 磁気秩序の励起には spin Gap が存在し、この Gap の形成は T_0 よりわずかに高い ~ 40 K から生じる (4) 転移温度 T_0 に対する磁気モーメント m や磁気エントロピー変化 ΔS_{mag} には通常の秩序とは逆の関係がある。 m や ΔS_{mag} が小さい方が T_0 は反って高い (5) 秩序状態の磁化方向 c 軸に外部磁場を印加するとメタ磁性転移が $H_{met}=2.5$ T 以上で起こるが、メタ磁性転移後のモーメントの方向は常磁性状態では磁化困難軸であった b 軸である (6) 核スピン-格子緩和時間 $1/T_1$ に 2 次相転移で一般的に見られる臨界発散が見られない、等が知られている。

我々はこれまで Al-NQR を通じて微視的な立場で転移機構の解明を目指してきたが、今回は Ru-NQR の結果について報告する。Ru サイトは ac 面に平行に走る Ce-Ce ジグザグ鎖の中間に位置し、Ce の磁気状態をセンスするには非常に好都合なサイトと見做されてきたが、Ru

核の自然存在比が小さいこと、磁気回転比 γ が Al 核の 1/5 程度と小さいので信号検出は困難と思われていた。我々は信号探索を組織的に行い、幸運にも NQR 信号の検出に成功した。実際信号強度は Al-NQR のそれに比べて 1/50 程度であった。

2. 研究結果

(1) 成果

図 1 に $CeRu_2Al_{10}$ の ^{101}Ru の高周波数側 (ν_{NQRH}) の NQR スペクトルの温度変化を示す。 $T_0 \sim 27.3$ K で内部磁場による分裂が起こる。

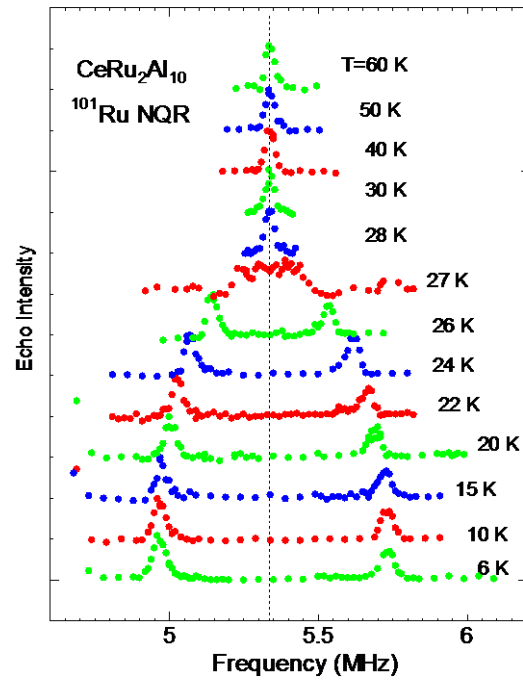


図 1 ^{101}Ru -NQR スペクトル

常磁性状態では、核スピンは $I=5/2$ であるので、少なくとも高周波側 (ν_{NQRH}) スペクトルと低周波数側 (ν_{NQL}) スペクトルの 2 本の NQR 信号が現れる。このとき原子核位置の電場勾配を記述する四重極パラメタ ν_Q と η を決定することができる。しかし残念なことに低周波数側 (ν_{NQL}) の NQR 信号は Al-NQR 信号と重なってしまうために、現時点では観測できず四重極パラメタを決定しきれない。ただし類似化合物 $NdRu_2Al_{10}$ では両者の信号を検出し、四重極パラメタを $\nu_Q = 2.96$ MHz, $\eta = 0.525$ と決定することができた。 $CeRu_2Al_{10}$ でも $NdRu_2Al_{10}$ の四重極パラメタと同

程度だと考えている。その根拠の1つは、Al核の各サイトの四重極パラメーターがCeRu₂Al₁₀、NdRu₂Al₁₀間でほとんど等しく、両者の荷電分布が同じだと考えられることである。また、今1つは、例えば $\nu_Q=2.80\text{MHz}$ 、 $\eta=0.525$ としてCeRu₂Al₁₀の⁹⁹Ru-NMR粉末パターンが概略再現されるからである。この様子を図2に示した。ちなみに¹⁰¹Ru-NMR粉末パターンは四重極相互作用が⁹⁹Ruに比べて6倍程度強いいため、線幅が広がって観測されていない。このように評価された四重極パラメーターをバンド計算¹⁾の結果($\nu_Q=3.244\text{MHz}$ 、 $\eta=0.335$)と比較すると、 ν_Q の一致は比較的良好だが、 η は少し異なるようである。

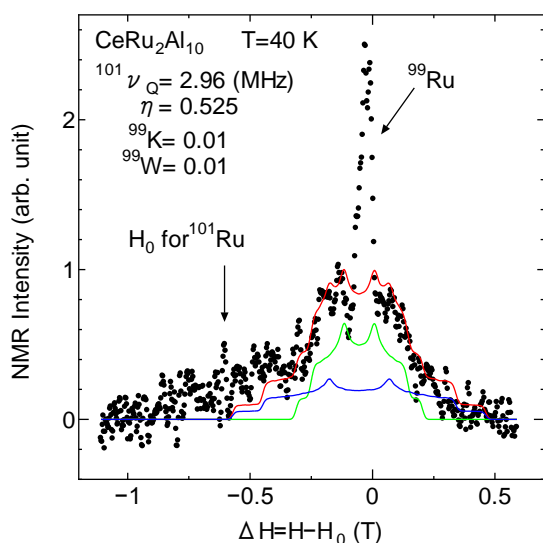


図2 ⁹⁹Ru-NMR粉末パターン

磁気秩序状態では内部磁場Hintによる分裂が明確に観測される。分裂が始まる温度は $T_0=27.3\text{K}$ とよく一致している。スペクトルの温度変化の最大の特徴は、小さな磁気回転比($^{101}\gamma/2\pi \sim 2.1975\text{MHz/T}$)にも関わらず磁気秩序に伴う内部磁場による分裂が大きいことである。内部磁場強度を評価するには四重極相互作用 H_Q と内部磁場によるZeeman相互作用 H_Z が同時に存在するときのハミルトニアン H_Q+H_Z を対角化し共鳴線を計算する必要がある。内部磁場による分裂は電場勾配の主軸と内部磁場のなす角(θ 、 ϕ)に依存する。これらを考慮し、実験の分裂を再現するHintを評価すると、 $\text{Hint}=0.14\text{T}$ (下限)~ 0.35T (上限)と見積もられる。これは近接するCeモーメントの古典的雙極子磁場の総和 0.0313T と比べて5~10倍大きく、Ceモーメントからの量子力学的な輸送磁場が大きいことを意味している。これはCe4fとRu4d電子のcf混成が増大していることを示唆していると考えられる。

我々は以前、CeRu₂Al₁₀とNdRu₂Al₁₀のAl(5)サイトの $1/T_1$ の高温領域の温度依存性が局在モーメ

ントのcf交換散乱によるKorringa過程によって記述されることを示した²⁾。この時NdRu₂Al₁₀に比してCeRu₂Al₁₀の $1/T_1$ は2桁近く小さく、CeRu₂Al₁₀の J_{cf} が7倍程度大きくなっていることを示唆した。今回のcf混成の増大が J_{cf} の増大と等価であるなら今回の結果は以前のもものと一致している。更に想像をたくましくすると、増大した J_{cf} を通じてCe-Ru-Ceジグザグ鎖間に大きな交換相互作用が働き、新奇相の高い転移温度の一つの要因をなしていると考えられる。

(2) 問題点等

Ce-Ru-Ceジグザグ鎖の交換相互作用が増大し、磁気秩序転移温度の上昇の要因になっていると推測したが、中性子回折で示された磁気構造ではCe-Ru-Ce鎖は強磁性的配列になっており、新奇相の反強磁性秩序に一見整合しないように思われることが問題である。

3. 今後の展望

Ruサイトの $1/T_1$ の測定を行い動的な見地から新奇相の機構解明を目指す。また、RKKY系であるNdRu₂Al₁₀のRu-NQRからNd-Ru-Ndのcf混成効果について検討する。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1) Anisotropic Spin Dynamics in the Kondo Semiconductor CeRu₂Al₁₀.

J. Robert J-M. Mignot, S. Petit, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera. Phys. Rev. Letters 109 (2012) 267208.

2) Crystal Structure and Anisotropic c-f Hybridization in CeT₂Al₁₀ (T=Ru, Fe).

M. Sera, D. Tanaka, H. Tanida, C. Moriyoshi, M. Ogawa, Y. Kuroiwa, T. Nishioka, M. Matsumura, J. Kim, N. Tsuji, M. Takata. J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 024603.

(2) 学会発表

1) Al-NQRによるCeOs₂Al₁₀の新奇相転移の圧力変化の研究. 高知大理, 広大院先端A山尾美奈実、富田直矢、岸本恭来、松村政博、加藤治一、北川健太郎、西岡孝、小林理気、谷田博司A、世良正文A、2013年3月27日、日本物理学会第68回年次大会(広島大)

2) Al-NQRによるCeT₂Al₁₀(T=Fe, Ru, Os)系の新奇相転移の研究. 高知大理, 広大院先端A 富田直矢、岸本恭来、松村政博、加藤治一、北川健太郎、西岡孝、谷田博司A、世良正文A、2013年9月25日、日本物理学会2013年秋季大会(徳島大)

(3) その他

なし

トンネル構造を有する低次元酸化物の合成

● 加藤 治一（自然科学系 理学部門）

1. 研究目的

$A_xM_8O_{16}$ (A :非磁性元素、 M :遷移金属元素)の組成式をもつホランダイト形酸化物は、 MO_6 八面体はその稜を共有して正方晶あるいは単斜晶の骨格構造を形成することで b 軸方向に伸びる大きな一次元トンネルが生じ、トンネルの中に A イオンが入るといった結晶構造 (図1) をとる。この化合物のなによりの特徴は、比較的小さなゲストイオン A がトンネルの中に位置することを反映して大きな組成不定比性——組成式あたり $0 < x < 2$ のゲストイオン A 量——を示しうることである。これにより一次元二重鎖を形成する M は混合原子価状態になり、さらにその平均価数はゲストイオン A の価数および量 (不定比性) によって決定される。

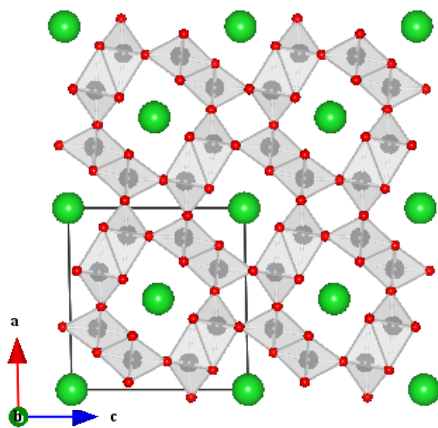


図1 ホランダイト型結晶構造

以前、筆者はホランダイト型バナジウム酸化物 $Bi_xV_8O_{16}$ について、ゲストイオン量の不定比性に留意しながら試料合成・物性測定を行ったことがある。その結果、ゲストイオン (この場合は Bi) がある特定の量の時に限り、新規な量子秩序相が出現することを見いだした[1]。この相は、骨格構造を形成するバナジウムの価数がゲストイオン量によって適当に調整されることではじめて安定化されるものである[2]。

ホランダイト型化合物についてトンネル内非磁性カチオンの不定比性を自由に制御することは、従来までは知られていなかった新規な秩序や量子相を見いだすことにつながるかもしれない。このような想定のもと、本研究ではホランダイト型化合物に対して、トンネル内ゲストイオンに新

規なイオンを導入し、またその不定比性を微細に制御し、できれば構造上の限界 ($0 < x < 2$) までの広い範囲にわたって不定比性を拡充した化合物を合成することを目指した。まず、室温で安定して得られやすいマンガン酸化物 $A_xMn_8O_{16}$ を対象とする。この系には Ba^{2+}, K^+, Na^+, Rb^+ などがゲストイオンとしてトンネル内に入りうることが知られていた[3-6]が、いずれも定比($x=2$)組成のものは得られておらず、また K^+, Rb^+ の導入はこれまで高压高温法・水熱法などによってなされており、簡便な固相反応法での化合物合成は達成されていなかった。またゲストイオンとして Ca^{2+} を導入したという報告は未だない。

[1] H. Kato, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001)325 [2] Y. Shibata, et al., J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 513 [3] H. Ohsato, et al., 窯業協会誌 94 (1986) [4] T. Kuwabara, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 81 (2012) 104701 [5] C. Lan, et al., Nano. Res. Lett., 6 (2011) 133 [6] N. Yamamoto, et al., Min. J., 15(2) (1990) 41

2. 研究結果

(1) 成果

ホランダイト型マンガン酸化物 $A_xMn_8O_{16}$ のゲストイオン A に様々なイオンを導入して、その組成量 x を制御した化合物を合成するために、本研究では次のような戦略を採った。すなわちトンネル内にゲストイオンが入っておらず骨格構造のみになった化合物 (α - MnO_2 と名付けられている) を一旦作成し、そこに後から固相反応を通じてゲストイオンを導入するという方法を採用した。結果として、以下に述べるように、ゲストイオンとして Ca^{2+}, Na^+, K^+ などの導入に成功したと考えられる。特に Ca^{2+} が入った $Ca_xMn_8O_{16}$ はこれまで合成の報告が (筆者の知る限り) ない、新規な化合物である。また、 Na^+, K^+ などに関しては、定比($x=2$)に至るまで自由に組成を制御した化合物を得られたと思われる。

ゲストイオンのないホランダイト型化合物 α - MnO_2 の合成は、Muraoka らの研究報告[7]に準じて Wet Method により行った。得られた α - MnO_2 を、金属カチオンを含む化合物と混合し、焼成して固相反応を行わせた。紙面の都合上、 Ca に対する結果のみを述べる。 α - MnO_2 を硝酸カルシウム水和物 $Ca(NO_3)_2 \cdot zH_2O$ ($z \sim 4.4$) と $8:x$ の比で定量し、混合する。(この時の x 量を「仕込み量」と呼ぶ。) 混合物を $440^\circ C$ で焼成して得られた試料

の X 線回折図形を図 2 に示す。原料の硝酸カルシウムの痕跡は消えており、何らかの反応は起こっているようだ。得られた X 線回折図形は、ホランダイトの結晶構造から予想されるものと一致しており、ホランダイト単相が得られている。強度線が非常に弱く定かではないものの、仕込み量 x とともに一部の回折ピークの位置が移動している。これは、トンネルサイト内への Ca^{2+} イオン導入に伴い、骨格構造の大きさがわずかに変化したためと解釈できる。また、EDS 測定により、得られた試料には Ca が確かに含まれていることがわかる。その量は、仕込み量と比べて 25%程度少なくなっている。(例えば仕込み量 $x=2.37$ としたとき、ホランダイトの組成式あたり 1.78 個の Ca^{2+} が存在している。) 混合したカチオンの全てではないものの、多くがホランダイトのトンネルサイトに導入できたのではないかと考えている。

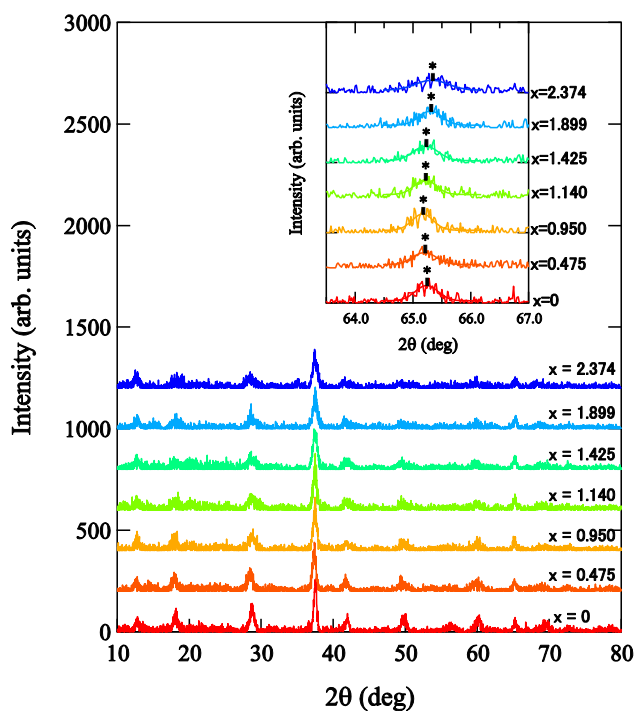


図 2 $\text{Ca}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ の X 線回折図形
 図中 x は仕込み量、内挿図は(020)ピーク

(2) 問題点等

得られた試料に外的に混入した Ca^{2+} 等のカチオンが含まれていることは確かであるが、それが本当にトンネル内に存在するかどうかは確実ではない。通常 Rietveld 法などを使って X 線回折図形より原子位置を精密決定し、含まれているカチオン量を見積もるなどの方法が採られるが、本化合物の X 線回折強度は非常に弱く、十分な解析をするには至っていない。Mn の価数とゲストイオン量は連動するので、前者を見積もって間接的な方法でゲストイオン量を決定するか、あるいは単結晶試料を育成して Rietveld 法に耐えうる高強度の

回折図形を得る必要があるだろう。

[7] Y. Muraoka, et al., J. Sol. Sta. Chem., 144 (1999) 136

3. 今後の展望

現在、得られた化合物に対し、NMR など微視的な手段も活用して物性測定を行い新規相の探索を行っているところである。

また、本研究で採用した戦略は、マンガン酸化物のみならず、同型の酸化物にも適用できるかもしれない。ホランダイト型のバナジウム酸化物・クロム酸化物は興味深い物性を示すとして現在盛んに研究が行われ始めている。しかし、それらはゲストイオンの種類あるいは組成範囲が一定に限られており、また高温高压などの限られた環境でしか試料合成ができていない。本研究の結果を援用すれば、様々なイオンを、不定比性をしっかり制御して系統的に導入した試料を物性測定に供することが期待される。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

○ “An NQR study of $\text{A}'\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$: Effect of the A' -ion Substitution” H. Kato, T. Nishioka, M. Matsumura, J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., accepted

(2) 紀要

該当無し

(3) 報告書

○ 「講義の振り返り」に向けた授業実践、加藤治一、高知大学教育研究論集

(4) 学会発表

○ “An NQR study of $\text{A}'\text{Cu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$: Effect of the A' -ion Substitution” H. Kato, et al., Strongly Correlated Electron Systems 2013, 2013, 東京 (ポスター発表)

○ “An NQR study on a cage compound, $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ ” N. Tanabe, et al., Strongly Correlated Electron Systems 2013, 2013, 東京 (ポスター発表)

○ 他に国内学会で主発表者として 2 件、共同発表者として 2 件

(5) セミナー等の開催

該当無し

(6) 地域貢献活動

○ 小津高校 スーパーサイエンスハイスクール事業 平成 25 年度「SSH 物理体験ゼミ」講師

○ 愛媛県立西条高校 出張講義「物質の性質は何かによって決まる？」講師

(7) 外部資金

「平成 22 年度科学研究費補助金」 該当無し

「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

(8) その他

「物性」サブプロジェクト

超高圧・極低温・強磁場&バルク・NMR 測定システムの構築と希土類新化合物群の開発

● 北川 健太郎（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

核磁気共鳴（NMR）法は、磁性と超伝導を両方微視的に測定できることから遷移金属化合物の低温物性研究に盛んに用いられてきた。NMR に圧力による物性制御を組み合わることにより、高温超伝導体などの磁性・超伝導研究を精密に行うことが出来る。我々はこれまでに 10 GPa(万気圧)級の実践的な超高圧下 NMR 技術を初めて開発することに成功し、鉄系高温超伝導体を研究してきた。本研究では、より高圧力 (13 GPa)、より低温 (<1 K) と横磁場超伝導マグネットの複合極限環境を構築し、このような環境での初の NMR 測定を可能とする。また、超高圧下での物性測定が殆ど未開拓の分野として、Yb 化合物や弱強磁性体に着目し、新物質開発も同時に行うこととした。

2. 研究結果

(1) 成果

超高圧技術の改良(高圧化、簡単化)を行うこと、強相関電子系化合物等に対し先端の超高圧 NMR 実験を行うことを目指した。超高圧技術の改良の、「誰でも使える小型圧力装置」の実現に関しては大きな進展があり、13GPa 超まで安定して多数の電気配線と光ファイバーを非常に歩留まり良く導入する配線方法を開発することができた。その結果、元々NMR 測定用に開発してきた本技術が、電気抵抗測定・ac 帯磁率測定・ac 比熱測定に非常に有効であることと

なった。その理由は、極低温まで使用可能な程度に小さく、良好な静水圧性を持ち、簡単に使用可能な配線方法と試料室サイズを持つ技術が 10 GPa 級としては他に全く存在しないからで、実際、東京大学物性研究所上床研究室によって本装置を用いて多数の成果が出始めている。一例として、強四重極秩序およびそのゆらぎに関係した超伝導状態を持つと言われている Pr 化合物の $\text{PrTi}_2\text{Al}_{10}$ の高圧化相図を完成させることに利用された。

より高い圧力の発生を目指した改良としては、非線形弾塑性接触構造解析を行い実際の実験データとほぼ同じ荷重-圧力曲線を再現することに成功し、試料室体積を増大させるために最適なガスケット形状を計算させることが可能となっている。実際の最高圧カトライ実験ではこれまで多数のアンビルが破壊されてしまっており、非常に開発効率が悪かったが、このような計算により今後の装置改良は非常に加速するはずである。

超高圧 NMR 測定を高知大学において行うため、横磁場無冷媒 7T 超伝導マグネットを用いた NMR システムを立ち上げた。長期間安定して低温実験を行うために、He ガス用マスフローコントローラーを導入し、温度制御を自動化した。また、コンパクトな真空中ダブルコンデンサボトムチューニング NMR プローブを作成し、ステッピングモータと同軸リレーによる自動同調を実

現した。これにより今後の超高圧 NMR 実験が飛躍的に高速化するはずである。さらなる発展として、極低温での超高圧実験を目指して、 ^3He のハンドリングシステム、循環式 ^3He 冷凍 NMR プロブ、 $\phi 22$ に小型化した超高圧セルを開発した。これにより、前述の $\text{PrTi}_2\text{Al}_{10}$ の様な新しい超伝導状態や Yb 重い電子系などと希土類化合物の超高圧 NMR による微視的解明を今後進める予定である。 ^3He 冷凍温度 ($\sim 0.4\text{ K}$) での超高圧 NMR 実験は今まで行われたことがなく、世界初の技術である。

上記の独創的な超高圧技術に適合する物質開発として、新構造を持つ R-Co-Ge 重希土類化合物 (R = Er, Tm, Yb, Lu, Y)、Co 遍歴強磁性化合物を研究している。詳細はこれからの研究で明らかにするが、それぞれ、Yb 重い電子系の量子臨界現象に関連した超伝導、強磁性共存超伝導などホットな話題への展開を睨んで開発している物である。

(2) 問題点等

独創的な複合極限環境の構築に成功したが、一般的にこのような実験は長い実験期間 (1 件につき半年)、小さくない消耗品費、大きなマンパワーを必要とする。雑用が多く校費が少なくマンパワーの小さい地方大には本来そぐわない研究であり、当研究室も実践的な超高圧 NMR 研究への移行は躊躇している側面もある。

3. 今後の展望

本研究により圧力 13 GPa、温度 0.9 K、磁場 7 T (1 軸回転) の複合極限環境が高知大に整備され恒常的に利用可能である。この環境で NMR 実験を行える設備は他に存

在しない。今後もより高圧・より低温の複合極限環境開発を目指す予定である。これは、多くの 3d 電子遷移金属化合物は 10 GPa 超で相転移を示すこと、4f 電子系でも Pr, Yb 化合物等はエネルギースケールとして 10 GPa 級、1 K 以下の環境で新奇な超伝導状態などを示すからである。

世界初の超高圧極低温 NMR を用いた物性測定としては、反転対称性のない重い電子化合物 CeCoGe_3 の高圧化超伝導相の研究複雑な超伝導転移を示すと思われる LaRu_2P_2 の高圧研究、当研究室で発見した新化合物の状態相図研究などを行う予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. Hideyuki Takahashi, Tatsunori Okada, Yoshinori Imai, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Atsutaka Maeda,

"Investigation of the superconducting gap structure in $\text{SrFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ by magnetic penetration depth and flux flow resistivity analysis"

Physical Review B **86**, pp. 144525-1-5 (2012) Oct.

2. 北川健太郎、松林和幸、後藤弘匡、松本健彦、上床美也、八木健彦、瀧川 仁

「容積効率にこだわった高圧セルによる 10 GPa 級 NMR 測定」

高圧力の科学と技術 **22** 巻, 198-205 頁, 2012 年, 9 月。

3. Tatsunori Okada, Hideyuki Takahashi, Yoshinori Imai, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and

1. Atsutaka Maeda,
"Microwave surface-impedance measurements of the electronic state and dissipation of magnetic vortices in superconducting LiFeAs single crystals"
Physical Review B **86**, pp. 064516-1-5 (2012) Aug.
2. T. Hanaguri, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, Y. Mazaki, Y. Uwatoko, and H. Takagi,
"Scanning tunneling microscopy/spectroscopy of vortices in LiFeAs"
Physical Review B **85**, pp. 214505-1-9 (2012) June., selected as "**Editors' Suggestion**".
3. G. Sala, C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, K. Kitagawa, M. Takigawa, R. Higashinaka, and Y. Maeno,
"Magnetic Coulomb Fields of Monopoles in Spin Ice and Their Signatures in the Internal Field Distribution."
Physical Review Letters **108**, pp. 217203-1-5 (2012) May.

(1) 紀要

- 1) Kentaro Kitagawa, Yuji Mezaki, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, and Masashi Takigawa, "Phase diagram and superconductivity of NaFeAs studied by single-crystal ⁷⁵As-NMR under pressure up to 7.3 GPa", JPS Conference Proceedings, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) 掲載決定
- 2) K. Matsubayashi, T. Tanaka, J. Suzuki, A. Sakai, S. Nakatsuji, K. Kitagawa, Y. Kubo, Y. Uwatoko,

"Heavy fermion superconductivity under pressure in the quadrupole system PrTi₂Al₂₀", JPS Conference Proceedings, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013) 掲載決定

(2) 報告書

(3) 学会発表

2013年度以降

- 1) 横田健人, 西岡孝, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博, 「CeRu₂Al₁₀ 関連物質 R₂Ru₃Al₁₅ (R=希土類元素) の磁性」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aED-5, 徳島大学常三島キャンパス, 9 月 25 日 (2013)
- 2) 西岡孝, 小田雄介, 田島史郷, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博, 「Ce₃Al₁₁ の全角度磁化測定」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aED-7, 徳島大学常三島キャンパス, 9 月 25 日 (2013)
- 3) 富田直矢, 岸本恭来, 松村政博, 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 谷田博司, 世良正文, 「Al-NQR による CeT₂Al₁₀(T=Fe, Ru, Os)系の新奇相転移の研究」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aPS-89, 徳島大学常三島キャンパス, 9 月 25 日 (2013)
- 4) 毛利太郎, 西岡孝, 北川健太郎, 加藤治一, 松村政博, 「RT₂Al₈ (R=希土類元素, T=Fe,Co) の磁性」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 25aPS-97, 徳島大学常三島キャンパス, 9 月 25 日 (2013)
- 5) 鈴木淳一郎, 松林和幸, 酒井明人, 中辻知, 久保康則, 北川健太郎, 上床美也, 「四極子秩序を示す PrT₂Al₂₀(T=V, Ti)における高圧下物性測定」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 26aEB-2, 徳島大学常三島キャンパス, 9 月 26 日 (2013)
- 6) 岸本恭来, 松村政博, 加藤治一, 北川健太郎,

西岡孝, 「Co-NQR による反転対称性欠損 CeCoGe₃ の逐次転移の圧力効果」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 26aPS-12, 徳島大学常三島キャンパス, 9月26日(2013)

7) 加藤治一, 安部俊克, 北川健太郎, 西岡孝, 松村政博, 「A サイト秩序ペロブスカイト系 A'Cu₃Ru₄O₁₂ の高温 NQR 測定」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 26aPS-51, 徳島大学常三島キャンパス, 9月26日(2013)

8) 田邊尚輝, 加藤治一, 北川健太郎, 西岡孝, 松村政博, 「かご状物質 C12A7:H の微視的物性」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 26aPS-151, 徳島大学常三島キャンパス, 9月26日(2013)

9) 松林和幸, 河江達也, 山下哲朗, 大原繁男, 北川健太郎, 上床美也, 「圧力誘起磁気秩序を示す YbCo₂Zn₂₀ および YbNi₃Ga₉ におけるメタ磁性の圧力効果」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 26pEB-12, 徳島大学常三島キャンパス, 9月26日(2013)

10) 北川健太郎, 小松健良, 西岡孝, 藤原哲也, 繁岡透, 「LaRu₂P₂ 超伝導体の NQR/NMR 研究」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 27aEC-12, 徳島大学常三島キャンパス, 9月27日(2013)

11) 鈴木 淳一郎, 松林 和幸, 酒井 明人, 中辻 知, 上床 美也, 久保 康則, 北川健太郎, 「四極子秩序を示す PrT₂Al₂₀ (T=Ti,V) における量子臨界現象の検証」, 第54回高圧討論会, 1P08, 朱鷺メッセ(新潟市), 11月14-16日(2013)

12) 賀来真司, 松林和幸, 上床美也, 北川健太郎, 「10GPa 超絶超高压 NMR 技術の高圧化・大容積化」, 第54回高圧討論会, 2P31, 朱鷺メッセ(新潟市), 11月14-16日(2013)

<国外>

名前, “発表タイトル”, 学会名, 発表番号, 場所, 発表日(期間) (年)

1) K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, “NMR Study on Pressure-Induced Superconductivity of NaFeAs Single Crystals up to 7 GPa.”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 6P-I-1-6 (contributed talk), 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 6, Tokyo, Japan (2013)

2) Kazuyuki Matsubayashi, Toshiki Tanaka, Junichirou Suzuki, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, Kentarou Kitagawa, Yasunori Kubo, Yoshiya Uwatoko, “Heavy fermion superconductivity under pressure in the quadrupole system PrTi₂Al₂₀”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 6P-E-1-6 (contributed talk), 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 6, Tokyo, Japan (2013)

3) Kento Yokota, Takashi Nishioka, Kentaro Kitagawa, Harukazu Kato, Masahiro Matsumura, “Magnetic properties of new dilute rare earth compounds R₂Ru₃Al₁₅”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 7P-027, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 7, Tokyo, Japan (2013)

4) H. Kato, T. Abe, K. Kitagawa, T. Nishioka, M. Matsumura, “An NQR/NMR study of A'Cu₃Ru₄O₁₂: effect of the A'-ion substitution”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 7P-037, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 7, Tokyo, Japan (2013)

5) Junichiro Suzuki, Kazuyuki Matsubayashi, Toshiki Tanaka, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji, Kentarou Kitagawa, Yasunori Kubo, Yoshiya Uwatoko, “Electrical resistivity measurement under pressure in the cubic quadrupole system PrV₂Al₂₀”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 8P-010, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 8, Tokyo, Japan (2013)

6) Y. Kishimoto, M. Mizoo, M. Matsumura, H. Kato, K. Kitagawa, and T. Nishioka, “Co-NQR study for complex magnetic order in non-centrosymmetric CeCoGe₃”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 8P-032, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 8, Tokyo, Japan (2013)

7) N. Tanabe, H. Kato, K. Kitagawa, T. Nishioka, M. Matsumura, “A NQR study on a cage compound, 12CaO · 7Al₂O₃”, SCES2013 (Strongly Correlated Electron Systems)2013, 7P-153, 東京大学伊藤国際学術研究センター, Aug. 7, Tokyo, Japan (2013)

【招待講演】

<国内>

名前, “発表タイトル”, 学会名, 発表番号, 場所, 発表日 (期間) (年)

1) 松林 和幸, 鈴木 淳一郎, 酒井 明人, 中辻 知, 上床 美也, 田中 斗志貴, 久保 康則, 北川健太郎, 「四極子秩序を示す PrTi₂Al₂₀ における圧力誘起重い電子系超伝導」, 第54回高圧討論会, 3D02, 朱鷺メッセ (新潟市), 11月14-16日 (2013)

2) 北川健太郎, “低温物性物理における最高圧力下 NMR と超伝導研究”, 日本分光学会中国四国支部平成25年度年次講演会, 『固液気3相での核磁気共鳴』, 広島大学 東広島キャンパス, 12月11日(2013)

(1) セミナー等の開催

(2) 地域貢献活動

(7) 外部資金

「平成24年度科学研究費補助金」 若手研究(B)
代表 3,400千円 (直接経費) 1,020千円 (間接経費)

「共同研究」

「受託研究」

「奨学寄付金」

1) 北川健太郎, 「世界最高圧力核磁気共鳴測定装置の開発と超高压下強相関電子物性の研究」, カシオ科学振興財団研究助成, 1000千円 (2012)

2) 北川健太郎, 「磁性研究未踏の超高压力下における核磁気共鳴」, 伊藤科学振興会研究助成, 1000千円 (2013)

(8) その他

高温固体におけるイオン伝導挙動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

セラミックスとは金属酸化物を中心とした非金属性の無機固体材料の総称である。その中に300~700℃の高温においてイオンが固体中で伝導する現象が知られている。これは非常に特異な環境における、注目すべき物性の一つである。このようなイオン伝導が発現するに至る原因・結晶構造中における伝導挙動の機構・伝導性の向上に必要な結晶学および化学的要素について、詳細な解明が望まれている。

本研究においては、いわゆるイオン伝導性セラミックスを対象としている。これらの物質は安定かつ強度を持ち、高温において化学組成変化に対応する起電力を生み出すため、センサーや電力用固体電池などのデバイスへの応用が期待されている。また材料としての応用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である。当研究室ではこれまで80℃以下の液相低温熟成を用いることによる低い温度条件による省エネルギー型の合成プロセスを開発してきたが、さらなる改良が望まれている。

今年度は、イオン伝導性セラミックスの中でも多価イオン伝導体として知られるタングステン酸スカンジウム型化合物の一つ、モリブデン酸アルミニウム $Al_2(MoO_4)_3$ に注目した。本研究では、液相低エネルギープロセスの一つであるゾルゲル法を改良することにより均質なナノ粉末を得られる合成法の確立、および、不定比な組成を持つモリブデン酸アルミニウム $Al_{2+x}(MoO_4)_3$ ($x \geq 0$) の合成を目的とした。

2. 研究結果

(1) 成果

ゾルゲル法の改良を試み、多種のプロセスについて詳細に検討した結果、従来のプロセスにクエン酸を加えて透明ゾルを得た後、電気炉で一段階にて焼き上げる方法が、もっとも均質なナノ粉末を合成できることが明らかになった。出発物質として $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ および $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ を用いて得られた透明ゾルを500℃3時間焼成させた時、生成したモリブデン酸アルミニウム $Al_2(MoO_4)_3$ 粉末をSEM観察したところ、平均粒径200~300nmの微細で均質な鋭角で構成された粒子であることがわかった。

この新規合成プロセスを用いて、不定比な組成を持つモリブデン酸アルミニウム $Al_{2+x}(MoO_4)_3$ ($x \geq 0$) の合成を試みた。出発物質である $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ および $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ の混合比を制御して上述の手順で合成を行った。粉末XRD測定の結果、すべての試料は報告されている $Al_2(MoO_4)_3$ と同じパターンを示し、EDXによる元素分析の結果は出発組成が合成した試料に反映されていることを裏付けた。また格子定数は、2種の金属の出発物質混合比におけるAlの量が増加するにしたがって、直線的に増加していた。以上の結果より、結晶構造を保ったまま、 $Al_{2+x}(MoO_4)_3$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 1.0$) の試料作成に成功したとみなした。

次にXRD測定結果に基づきRietveld法により結晶構造の精密化を行った。空間群Pbcnによってすべての回折線を指数付けし、信頼度因子Rwpの値7~9%で解析することができた。 $Al_2(MoO_4)_3$ については報告されている結果と同様の結晶学的パラメーターを示した。また $Al_{2+x}(MoO_4)_3$ の解析においては、不定比組成xに相当する過剰なAlが存在するサイトとして、新たにAl(2)を推定することができた。図1に示す通り、Al(2)はMo(2)-O四面体の近傍に存在し、最も近い酸素はO(3)とO(5)である。この物質におけるアルミニウムイオン伝導において、従来のAl(1)に加えて今回新たに見出されたAl(2)が重要な役割を果たすものと予想される。

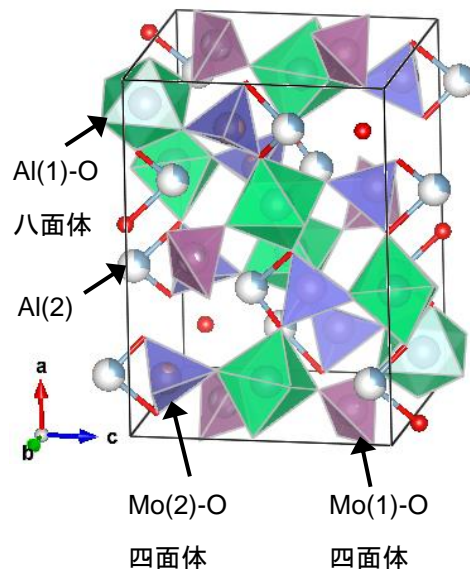


図1 Rietveld法を用いて精密化した $Al_{2+x}(MoO_4)_3$ の結晶構造.

これらの結晶構造は金属と酸素からなる配位多面体で説明されるが、Mo(1)、Mo(2)-O四面体とAl(1)-O八面体の体積を計算し、不定比性との関係を検討した。図2に示した通り、不定比性が増加するに従って、Mo-O四面体体積は減少し、Al(1)-O八面体の体積は増加した。この結晶構造における3価カチオン(今回はAl³⁺)の伝導は一般的に遷移金属(今回はMo)-酸素の相互作用が非常に強いと説明されている。すなわち図2は不定比組成の増加と共に遷移金属-酸素の相互作用が増加し、Al³⁺イオン伝導にとって有利な状況になることを示唆している。またAl₃(MoO₄)₃の結果はいずれも変化の方向から外れている。この化学式においてはMoはすべて5価になっていることもあり結晶構造転移が予想される。

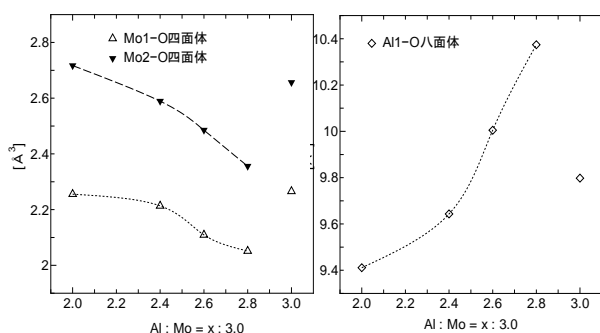


図2 不定比性モリブデン酸アルミニウムの結晶構造における配位多面体体積の組成依存性.

(2) 問題点等

新たにAl_{2+x}(MoO₄)₃を合成し結晶構造を精密化することができたが、イオン伝導を中心とする電気化学的測定に関する実験はこれからである。不定比組成に対応した全電気伝導度の変化、直流電気分解とEDSによる稼働イオン種の特定、金属アルミニウムに対する起電力の測定等、様々な課題が残っている。またAl₃(MoO₄)₃については詳細なXRD測定とRietveld解析が再度必要であると考えられる。

3. 今後の展望

今回の改良ゾルゲル法は組成制御に優れた省エネルギー型ナノ微粒子の合成法として有用である。この手法を用いてさらに多くの物質合成を試みて行きたいと考えている。

新しい相である不定比モリブデン酸アルミニウムについては、早急に複素インピーダンス法による全電気伝導度測定を中心とした物性測定を行い、結晶構造中のアルミニウムイオン伝導について詳細に議論する必要がある。また分子動力学によるシミュレーションを行い、従来報告されているサイトAl(1)に加えて今回確認した新サイトAl(2)がイオン伝導経路として

どのような役割を果たしているかを見極めたい。以上の知見は、今後の新イオン伝導性物質の設計と開発におおいに貢献するものと思われる。

4. 業績リスト

(1) 学会発表(国際学会3件、国内学会6件)

- “Study of Remarkable Ionic Conductivity of (Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO₄)₃”, Rie Shimanouchi and Yuhei Matsumoto, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), Kyoto, Japan, June 2-7, 2013.
- “Synthesis of Aluminum Molybdate from Precursors Prepared by Refined Sol-gel Method”, Yuko Nakamura, Rie Shimanouchi, Hitoshi Nishizawa, The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), Sentosa, Singapore, Aug 19-23, 2013.
- “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Ionic Conductive Nanosized CaWO₄ Powder”, Rie Shimanouchi, Noriyuki Kobayashi, The 15th Asian Chemical Congress (15ACC), Sentosa, Singapore, Aug 19-23, 2013.
- “化学反応を用いたCO₂吸収セラミックスの合成と評価”, 中澤佑紀, 藤代史, 島内理恵, 第20回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山大学, 2013年12月20-21日).
- “Na_{1+2x}(Ti_{1-x}Fe_x)₂(PO₄)₃の水熱合成と電気的物性”, 黒坂堯永, 柴田洋亮, 藤代史, 島内理恵, 第20回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山大学, 2013年12月20-21日).
- “アルミニウムイオン伝導体の新規合成プロセス”, 上山亜友美, 大西春菜, 大道知未, 藤代史, 島内理恵, 第20回ヤングセラミストミーティング(日本セラミックス協会, 岡山大学, 2013年12月20-21日).
- “混合原子価型NASICON関連固溶体の水熱合成”, 黒坂堯永, 柴田洋亮, 島内理恵, 日本セラミックス協会2014年年会(日本セラミックス協会, 慶應義塾大学, 2014年3月17日-19日).
- “不定比性を持つモリブデン酸アルミニウムの合成と結晶構造”, 中村祐子, 藤代史, 島内理恵, 日本化学会第94春季年会(2014)(日本化学会, 名古屋大学, 2014年3月27日-30日).
- “タングステン酸アルミニウム前駆体合成におけるアルコール添加の効果”, 上山亜友美, 松本春菜, 大道知未, 藤代史, 島内理恵, 日本化学会第94春季年会(2014)(日本化学会, 名古屋大学, 2014年3月27日-30日).

新規鉄含有機能性セラミックスの合成と物性評価

● 藤代 史 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

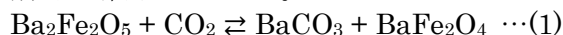
酸化物(セラミックス)は、種々の環境下での化学的安定性や電導・発光特性などの様々な機能を有するため、材料として広く用いられている物質群の一つである。これらセラミックスの中でも鉄を含有する化合物は、資源の豊富さ、人体への影響の少なさ等の点から盛んに応用されている。ここでは、1)CO₂ 吸収材料 Ba₂Fe₂O₅ の固溶体合成による CO₂ 吸収・放出特性の制御、及び、2)Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ の全固体酸化物燃料電池(SOFC)材料としての評価、について本年度の研究成果を報告する。

2. 研究結果

(1) 成果

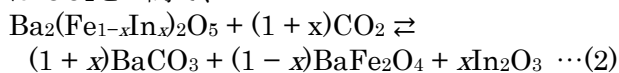
1) Ba₂Fe₂O₅ の固溶体合成による CO₂ 吸収・放出特性の制御

地球温暖化の主因である CO₂ の排出量削減のため、工場・発電所、家庭用燃料電池システムからの排気ガスから CO₂ を分離・回収する技術が望まれている。混合ガスからの CO₂ 回収技術として、物理吸着法・化学吸着法・高分子膜分離法などが検討されており、化学吸着法が CO₂ に対する選択性の高さや可逆的な化学反応による材料の再利用性などから注目を集めている。これまでに Ba₂Fe₂O₅ が CO₂ との間で可逆的に以下の反応を示すことを、結晶構造学・熱平衡論的に解明してきた^[1,2]。



本反応の平衡温度は 1 気圧の CO₂ の下で 1100°C であるため、CO₂ 吸収後の材料から CO₂ を放出させるにはこの温度以上に加熱する必要がある。そこで本研究では、固溶体作製による物性の制御に着目し、Ba₂Fe₂O₅ と同様に室温で酸素欠損が規則配列した構造を有する Ba₂In₂O₅ との間での固溶体を合成し、CO₂ 吸収・放出特性の制御を試みた。

Fig. 1 に Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ の CO₂ 気流中での熱重量測定の結果を示す。全ての試料において昇温とともに CO₂ 吸収に対応する重量増加が確認された。さらに高温では急激な重量減少が観測されたが、先行研究の結果と照らし合わせるとこれは CO₂ 放出によるものと結論付けることができた。反応後の生成物の同定及び重量変化の定量測定により、本固溶体は CO₂ との間で、



で、表される可逆的な反応を示すことが分かった。従って、Fig.1 の矢印で示した CO₂ 放出温度は(2)

式の平衡温度に対応すると考えられ、固溶体生成により放出温度を低下させることに成功した。

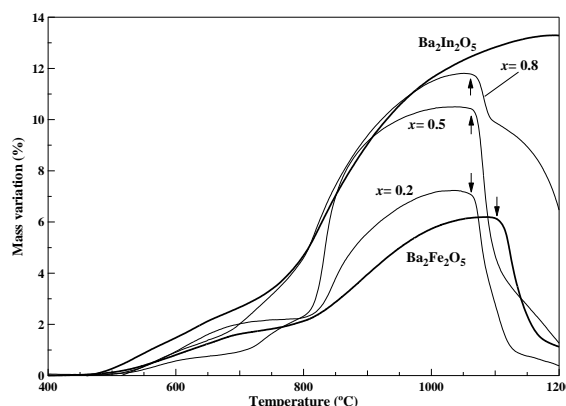


Fig. 1 Mass variation of Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ under CO₂ flow with a heating rate of 10 °C/min.

[1] F. Fujishiro, K. Fukasawa and T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 3675-3678.

[2] F. Fujishiro, Y. Kojima and T. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **95** (2012) 3634-3637.

2) Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ の SOFC 材料としての評価

近年、家庭用 SOFC システムの低温作動化が本システム普及のための課題となっている。これは、すでに実用化されている SOFC が 800°C 以上でしか発電しないため、起動・停止に時間を要する、また、高い耐熱性が求められることから、発電ユニットを構成する材料の選択性の幅を狭くするためである。SOFC の高温作動の主因は、電解質であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が 800°C 以上でしか発電に必要な高い酸素イオン伝導度を示さないためである。つまり、SOFC の低温作動化には、より低温でも YSZ に匹敵する高い酸素イオン伝導度を示す物質を見出す必要がある。最近、Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ が室温で酸素欠損がランダムに配列した立方晶 Perovskite 型構造を有することを見出した。これは高い酸素イオン伝導度を示す Ba₂In₂O₅ の高温相と同じ結晶構造であるため、本固溶体は高い酸素イオン伝導度をより低温でも示す可能性があると考えられる。本研究では、Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅ を幅広い化学量論組成比で合成し、より低温で高い酸素イオン伝導特性を示す固体電解質材料の開発を目的とした。

Fig.2 に Ba₂(Fe_{1-x}In_x)₂O₅(x = 0, 0.1) の電導度測定の結果を示す。測定は自作した直流四端子法による電導度測定装置を用い、500-1000 °C の間で窒素気流中で行った。Ba₂Fe₂O₅(x = 0) は約 900°C で単斜晶から立方晶へと相転移するが、その際、電導

度が急増する。この相は $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ と同じ構造であるため、 $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の高温相でも酸素イオン伝導が実現していると考えられる。また、本相転移時に酸素の出入りを伴うことを TG-DTA-MS 測定により明らかにした(研究業績論文 1)。一方、 $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{In}_{0.1})_2\text{O}_5$ の電導度は約 1000 °C で 5.0×10^{-1} S/cm 程度の値を示し、温度の減少とともに相転移を示すことなく単調に減少した。600°C での $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{In}_{0.1})_2\text{O}_5$ の電導度は YSZ の電導度 ($\sim 10^{-2}$ S/cm) より大きい 2.0×10^{-1} S/cm であることが判明した。

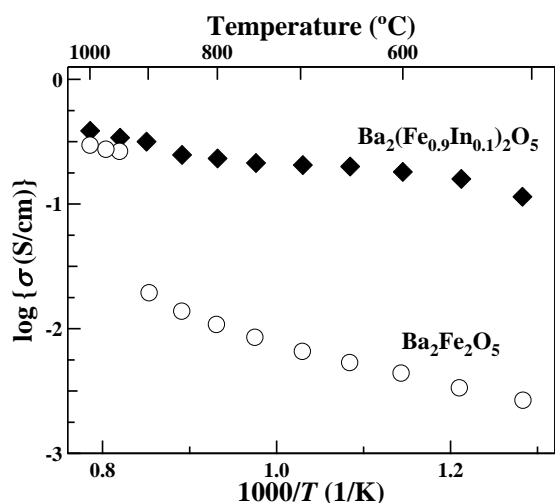


Fig. 2 Electrical conductivity σ of $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0.1$) under N_2 flow. The σ of $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{In}_{0.1})_2\text{O}_5$ was 2.0×10^{-1} S/cm at 600 °C.

(2) 問題点等

1)について:(2)式は実験的に確かめられただけであるため、熱力学計算による反応の妥当性の評価が必要である。また、種々の CO_2 分圧下での反応速度定数の測定など実用化に必要な物性値の評価も望まれる。2)について:輸率測定により、本固溶体がイオン伝導体か混合伝導体なのかを調べる必要がある。また、様々な O_2 分圧下での化学的安定性の評価を行い、本系が材料として利用可能か否かを調べる必要がある。

3. 今後の展望

今年度は、研究室の立ち上げ(主に実験室の整理・清掃)、電導度測定装置・ジルコニア酸素センサーの作製を上述の研究と並行して行ってきたが、卒研生の頑張り等もあり一定の成果を上げることができた。次年度は上記の問題点の解決に向け、新たに高温・ガス雰囲気下での起電力測定装置の作製に着手する予定である。

CO_2 吸収材料に関しては、すでに熱重量測定装置による反応速度測定を開始しているため、次年度中の成果報告に期待ができる。固体電解質については、次年度も装置作製を予定しているため実験との並行作業となるが、本系は既往の YSZ よりも優れ

た酸素イオン伝導体である可能性があるため、精力的に研究を進めていきたい。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. F. Fujishiro, K. Okuda and T. Hashimoto, "Evidence of variation of oxide ion content in the structural phase transition of $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+\delta}$ observed with TG-DTA-MS simultaneous measurements", *Thermochimica Acta* **574** (2013) 151-153.

(2) 紀要

なし。

(3) 報告書

なし。

(4) 学会発表

【招待講演】

1. 藤代史、「熱重量測定及び熱力学計算による二酸化炭素吸収材料の開発と評価」、日本熱測定学会 第 49 回熱測定討論会(2013 年 10 月 30 日-11 月 2 日、千葉工大、船橋市)
2. 藤代史、「化学反応を利用した二酸化炭素吸収材料の熱力学」、高知化学会 第 26 回研究会(2013 年 8 月 31 日、高知大学、高知市)

【一般講演(口頭)】

1. 中澤佑紀、藤代史、「固溶体 $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$ による CO_2 吸収能の制御」、日本セラミックス協会 2014 年年会(2014 年 3 月 17-19 日、慶応大学、横浜市)

【一般講演(ポスター)】

1. 藤代史、「 $\text{Ba}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{O}_5$ の結晶構造と電導度特性」、日本セラミックス協会 2014 年年会(2014 年 3 月 17-19 日、慶応大学、横浜市)
2. 中澤佑紀、藤代史、島内理恵、「化学反応を用いた CO_2 吸収セラミックスの合成と評価」、日本セラミックス協会中国四国支部 第 20 回ヤングセラミストミーティング(2013 年 12 月 20 日、岡山大学、岡山市)

(5) セミナー等の開催

なし。

(6) 地域貢献活動

日本熱測定学会、学会誌「熱測定」編集委員 (2013 年 10 月より)

(7) 外部資金

【学内競争的資金】

1. 平成 25 年度 教育研究活性化事業(研究促進)「広範囲・極低酸素分圧センサーの作製」(代表者:藤代史)、350,000 円
2. 平成 25 年度 理学部門研究補助金「化学反応を利用した二酸化炭素吸収材料の開発及び物性評価」(代表者:藤代史)、145,000 円

(8) その他

なし。

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

・超新星コアを構成する核物質の性質を飽和密度以下で調べた。時間依存ハートリー・フォック理論を用いて、有限温度下、パスタ状原子核の新規な構造や中重核三体衝突の可能性を見出した。

・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。ここでは安定核に対し、くろたま半径、物質半径、電荷半径間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は中性子星クラストのずりモードに起因する可能性がある。ここでは、ずり弾性率と対称エネルギーの密度依存性との関係を与えるのに、中性子超流動の効果を勘案した。

・低質量中性子星は核子のみからなる巨大な中

性子過剰原子核とみなせる。このような中性子星の質量・半径が、核物質の状態方程式を特徴づけるパラメータの組合せにより簡潔に記述できることを明らかにした。

(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、形状の安定性の吟味が必要である。

・原子核と核物質の状態方程式との関係を調べるのに用いてきた密度汎関数法に量子効果が十分には入っていない。

・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るとよく、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。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。

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

・H. Sotani, K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Probing the Equation of State of Nuclear Matter via Neutron Star Astero-seismology, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 201101 (2012).

・H. Sotani, K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Effect of superfluidity on neutron star crustal oscillations, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **428**, L21 (2013).

・Y. Iwata, K. Iida, and N. Itagaki: Synthesis of thin, long heavy nuclei in ternary collisions, *Phys. Rev. C* **87**, 014609 (2013).

・B. Schuetrumpf, M.A. Klatt, K. Iida, J.A. Maruhn, K. Mecke, and P.-G. Reinhard: Time-Dependent Hartree-Fock Approach to Nuclear Pasta at Finite Temperature, *Phys. Rev. C* **87**, 055805 (2013).

・H. Sotani, K. Nakazato, K. Iida, and K. Oyamatsu: Possible constraints on the density dependence of the nuclear symmetry energy from quasiperiodic oscillations in soft gamma repeaters, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **434**, 2060 (2013).

(2) 紀要

J. of Phys. に 3 件掲載。

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表 (本人登壇分のみ)

・K. Iida: Equation of state of asymmetric nuclear matter, unstable nuclei, and nuclear pasta, 3rd Year of APCTP-WCU Focus Program "From dense matter to compact stars in QCD and in hQCD," Pohang, April 15, 2012.

・飯田圭: 中性子星クラスとパスタ原子核、京都大学基礎物理学研究所研究会「ハドロン物質の諸相と状態方程式: 中性子星の観測に照らして」、京都、2012年8月30日。

・飯田圭: 対称エネルギーとパスタ原子核、新学術領域研究「実験と観測で解き明かす中性子星の核物質」キックオフシンポジウム、和光、2012年10月27日。

・K. Iida: Symmetry energy, unstable nuclei, and nuclear pasta, International Collaboration in Nuclear Theory program on "Symmetry Energy in the Context of New Radioactive Beam Facilities and Astrophysics," East Lansing, July 16, 2013.

(5) セミナー等の開催

・2012年5月8日、板垣直之氏(京都大学)に「中性子過剰核におけるエキゾチックな構造: 原子核構造の基礎からクラスター描像まで」について講演いただいた。

・2012年12月15,16日、第35回素粒子論グループ四国セミナーを開催した。

(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~2014年1月)

・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~2013年11月)

・京都大学基礎物理学研究所共同利用運営委員(2011年1月~2012年12月)

・日本物理学会 2013年秋季大会実行委員(2011年5月~2013年9月)

・理化学研究所仁科加速器研究センターインフォーマルレクチャー「中性子星の物理」講師(2012年5月29,30日)

・高知工科大学環境理工学群「現代科学の最先端」講師(2013年5月14日)

・愛知教育大学理科共通コロキウム講師(2013年11月26日)

(7) 外部資金

・新学術領域研究(領域提案)「中性子星と核物質の理論研究」(代表者:大西明)の分担者(H24, 25年度とも35万)。

(8) その他

・H24年度スパコン「京」一般利用の公募に際して参画した研究課題「格子量子色力学における有限温度密度相転移の研究」(代表者:橋本省二)が、条件付きながら選定された。

「物性」多重極限環境下の物性研究

ボソン・フェルミオン混合多体系におけるボーズ・アインシュタイン凝縮

● 仲野 英司 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

ボソン・フェルミオン混合多体系におけるボーズ・アインシュタイン凝縮の相転移温度とボソン崩壊温度を、ボソン・フェルミオン相互作用強度の関数として、評価する。

この系は近年実験室系において、レーザートラップされた冷却原子を用いて、実現されており、トラップ形状や粒子間相互作用などを外部パラメタによって変化させることが出来る。

2. 研究結果

(1) 成果

計算上の簡単の為に、一様なボソン・フェルミオン多体系を仮定した。ボソン・フェルミオン間相互作用は引力を採用し、相互作用の強度を2体系の束縛条件を含む範囲まで広げられるように、定式化を行った。

まず、弱結合領域を調べた。上記の定式化は、弱結合領域でもある程度機能するが、摂動論の最低次を精密に評価するダイアグラムを含まないことが解った。そこで、弱結合領域においては、途中から再加算法を用いた摂動論を用いてボーズ・アインシュタイン凝縮の相転移温度を計算した。その結果、転移温度の自由粒子系の転移温度からのズレを、相互作用の散乱長の冪で表すことが出来た。

(2) 問題点等

また、この系は、ボソン・ボソン間有効相互作用が弱結合領域で引力的になる為に、ボソンの凝縮体が崩壊してしまう可能性がある。引力による崩壊は、有限温度においては圧力と釣り合うので、その臨界温度を単純な摂動論で評価した。

その結果、弱結合領域において、ボーズ・アインシュタイン凝縮の相転移温度とボソン崩壊の温度の境界がきれいに重複することが解った。これは、この系のボーズ・アインシュタイン凝縮は準安定にしか存在出来ないことを意味する。

3. 今後の展望

上記の結果を踏まえて、ボソン・フェルミオン混合多体系において安定なボーズ・アインシュタイン凝縮を実現するために、新たにボソン・ボソン間の斥力相互作用を導入し、ボソンの崩壊を緩和する。今後、この新たな相互作用の効果を含めた相図を調べる。

4. 業績リスト

(1) 学術論文 なし

(2) 紀要 なし

(3) 報告書 なし

(4) 学会発表

・第36回素粒子論グループ四国セミナー
2013年12月14日 - 15日

発表者: 白崎恭子 (D2)

「Boson-Fermion 混合多体系での密度揺らぎに依る不安定性」

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

・科学研究費補助金 (若手研究 B) (仲野英司)
24740166 継続 (2013)

「強相関量子多体系における輸送現象の理論的研究」

直接経費: 600,000 円

間接経費: 180,000 円

(8) その他

・首都大学東京原子核理論研究室セミナー
2013年5月24日

「ボソン・フェルミオン混合系におけるボーズ・アインシュタイン凝縮」

発表者: 仲野英司 共同研究者: 白崎恭子 (D2)

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や基本粒子であるクォーク・グルオンの集団が、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ている。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（欧州原子核研究機構）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特に興味深い。理論的には、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、さらにはクォークスピンの揃ったクォーク強磁性相が実現するかも知れず、観測で示唆されている強磁場を持つ中性子星（マグネター）との関係からも興味深い対象である。さらに $SO(5)$ 対称性を持つモデルにおいては、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。まず、南部・Jona-Lasinio (NJL) 模型を拡張し、クォーク間にテンソル型の 4 点相互作用を導入した NJL 模型において、高密度ではクォークスピンの整列したクォークスピン偏極相が存在することを明らかにした。従来はカイラル対称性が回復し、クォーク質量が零となるとスピン偏極は消えると考えられていたが、クォーク間のテンソル型相互作用に起因したスピン偏極

はクォーク質量が零でも残ることを示した。また、高密度ではクォーク間相互作用によりカラー超伝導状態が実現されると理論的に考えられているが、軽い u 、 d クォークのみ考慮した 2 フレーバーカラー超伝導状態 (2SC) を考慮した場合、低密度から高密度に進むにつれ、2SC からスピン偏極状態へ相転移を起こすことを示した。自発的に生じるスピン偏極から生じることが期待されるクォーク自発磁化により、高密度クォーク物質では強磁性相が実現するかも知れない。

核子系の課題に対しては $su(2)$ 代数が見える核子超伝導状態を考察し、クーパー対の変形を考えると $su(1, 1)$ 代数に従うモデルと同一視できることを示している。

(2) 問題点等

クォーク強磁性相に関しては、自発磁化の評価を行う必要がある。すべてのランダウ準位からの寄与を足し合わせるのは困難であることが予想されるので、妥当な近似が必要かも知れない。また、高密度ではクォーク物質は 2SC から、カラーとフレーバーの自由度がある種固定されたカラー・フレーバー・ロック (CFL) 相が実現すると理論的に予想されている。CFL 相とスピン偏極相との競合についても理解を進める必要がある。

このほかにも、グルーボール質量に関する研究を行っているが、有限温度でのグルーボール質量の変化を理論的に評価する第 1 段階を終了している。さらに精緻な計算を進め、グルオンガスの極限環境下での物性を知ることが可能であると考えられる。

3. 今後の展望

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課題として残されている。温度 0 で有限密度の状況を考えてクォークスピン偏極相が現れることを示したが、さらに有限温度で相の境界や相転移の次数などを明らかにすることに進む。特に、CFL 相との競合を考慮する必要がある。また、磁場の強さを見積もることで、マグネターのような強磁場を実現できるかを調べることは中性子星の物理を理解する上で興味深い課題であろう。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こと

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。

日本物理学会四国支部学術講演会講師
香川大学、2013/12/26

4. 業績リスト

(1) 学術論文

(i) “Interplay between spin polarization and color superconductivity in high density quark matter”

Y. Tsue, J. da Providencia, C. Providencia, M. Yamamura and H. Bohr,
Progress of Theoretical and Experimental Physics 2013 October 1 (2013),pp.103D01-1-20.

(ii) “A pseudo $su(1,1)$ -algebraic deformation of the Cooper pair in the $su(2)$ -algebraic many-fermion model”

Y. Tsue, C. Providencia, J. da Providencia and M. Yamamura,
Progress of Theoretical and Experimental Physics 2013 October 18, (2013),
pp.103D04-1-45.

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

(i) Y. Tsue, “Quark spin polarization in high density quark matter”

International Nuclear Physics Conference,
Florence, Italy, 2-7 June 2013

(ii) 李東奎, 仲野英司, 津江保彦, 巽敏隆, 丸山敏毅 “非一様相における低エネルギー有効理論” 日本物理学会 2013 年秋季大会、
2013/9/23

(iii) 津江保彦 “ガウス型波動汎関数近似によるスカラー・擬スカラーグルーボール質量” 日本物理学会 2012 年秋季大会、2014/3/30

(5) セミナー等の開催

(i) 日本物理学会 2013 年秋季大会

高知大学 2013 年 9 月 20-23 日開催

(ii) 日本物理学会 2013 年秋季大会市民科学講演会

かるぼーと 2013 年 9 月 20 日開催

(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」800,000円(直接経費)

(8) その他

縮合多環炭化水素骨格の電子伝達に関するヘテロ原子の影響について

● 藤山 亮治 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

縮合多環炭化水素の置換基効果については、置換基の電子的効果を誘起効果と共鳴効果を 1 つの置換基定数 σ で表す Hammett 式(1)では相関されず、誘起効果と共鳴効果を分離した LSFE 式(2)が最も良い相関を与える。

$$\log(K_Y/K_H) = \rho \sigma \quad (1)$$

$$\log(K_Y/K_H) = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-} \quad (2)$$

しかしながら、多環炭化水素については、置換基効果の解析に必要な置換体の合成上の問題などから、系統的また広範な置換基効果の研究は困難である。その点、計算による構造最適化による置換体の計算はイオン種を含め、容易に実行可能である。また計算化学による置換基効果解析は、反応系と生成系で原子数、電子数等が同じアイソデスミック反応を用いて実験結果と同等以上成果を達成している。

以上の点から昨年までに、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、4 個のベンゼン環から成るテトラセン、テトラフェン、クリセン、トリフェニレンなどのカチオンと各位置での置換基との相互作用を LSFE 式によって解析した。すべての縮合多環炭化水素の各置換位置で、LSFE 式によるプロットはよい相関線(相関係数 0.95 以上)を与えることを明らかにした。本年は、N 原子を含む縮合多環炭化水素骨格の置換基効果の電子的効果の伝達に関するヘテロ原子の影響について調べた。

2. 研究結果

(1) 成果

これまでに計算した縮合多環炭化水素骨格に直接結合した炭素カチオン、酸素アニオンに対する置換基効果は立体障害が小さい位置ですべて LSFE 式により良い相関が得られた。それらの結果は炭素カチオンに対し、次のようにまとめられる。(1)縮合多環炭化水素化合物に対して、 σ_i 、

σ_{π^+} 、 σ_{π^-} の置換定数を用いた LSFE 式 ($\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) で最も良い相関関係を与えた。(2) カチオン中心を持つ環の置換体(3 および 4 置換体)の反応定数 ρ_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。(3) カチオン中心を持つ環の置換体(3 および 4 置換体)の反応定数 ρ_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 ρ_i 値が必ずしも小さな値にはならない。(4) ρ_{π^+} 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。(5) ρ_{π^+} 値は置換基の位置が反応中心から離れると小さくなる。(6) どの置換位置においても ρ_{π^+} 値は ρ_{π^-} 値より大きい。(7) ρ_{π^-} 値は置換位置による変動が小さい。

一方、酸素アニオンに対しては、 ρ_{π^+} 値、 ρ_{π^-} 値の挙動が ρ_{π^+} 値、 ρ_{π^-} 値を逆転させた結果となる。

上記の結果で興味深い点は電子を要求するカチオンで、電子求引の共鳴効果を表す ρ_{π^-} 値が、一方、電子が豊富なアニオンで、電子供与の共鳴効果を現す ρ_{π^+} 値が有意の値となる点である。この観点から、電気陰性度の異なるヘテロ原子を含む縮合多環炭化水素骨格の置換基効果は環の性質が変化しているため ρ 値の挙動を調べるのに有用と考えられる。

アントラセン骨格で N 原子の位置が 4, 5, 9, 10 位の誘導体でプロトン移動のアイソデスミック反応の反応エネルギーに対する LSFE 式による解析結果を Table 1 に示した。置換基 X の結合位置は反応中心と共鳴できない 6 位と、反応中心と共鳴できる 7 位である。三重回帰の相関係数は 0.97 以上であり、標準偏差の値より 3 つの ρ 値は有意の値となっている。3 つの ρ 値は N 原子を含まないアントラセンとほぼ同程度の値を示している。詳細に見てみると、6 位置換の 5N 誘導体の ρ 値が変化しているようでもある。そこで、

Table 1. 縮合多環誘導体における isodesmic 反応の ΔE に対する LSFE 回帰の結果

position	resonance	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	cc ^{a)}
10C ^{b)}	6 (a)	10.42 ± 1.63	6.03 ± 1.33	15.01 ± 2.32	0.985
	7 (A)	10.36 ± 2.39	5.69 ± 1.95	22.64 ± 3.41	0.978
4N	6 (aN)	10.26 ± 1.60	6.68 ± 1.31	14.92 ± 2.28	0.986
	7 (An)	9.53 ± 2.34	6.76 ± 1.91	20.97 ± 3.33	0.978
5N	6 (aN)	12.16 ± 1.14	9.10 ± 0.93	10.62 ± 1.63	0.993
	7 (An)	10.12 ± 2.70	7.42 ± 2.20	24.77 ± 3.84	0.977
9N	6 (an)	10.63 ± 1.60	6.54 ± 1.30	14.42 ± 2.28	0.986
	7 (AN)	10.14 ± 2.02	9.88 ± 1.65	21.89 ± 2.87	0.987
10N	6 (aN)	10.82 ± 1.50	7.55 ± 1.22	13.66 ± 2.13	0.988
	7 (An)	9.96 ± 2.48	7.38 ± 2.02	23.04 ± 3.53	0.979

a)cc : correlation coefficient. b)10C : anthracen-1-ol.

Table 2. N原子を含んだルート構造におけるisodesmic反応の ΔE に対するLSFE回帰の結果

position	resonance	ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	cc^*
10C-route1	6 (a)	14.93 \pm 1.40	4.78 \pm 1.14	12.59 \pm 1.99	0.991
	7 (A)	10.14 \pm 5.81	19.02 \pm 4.75	48.00 \pm 8.29	0.967
5N-route1	6 (aN)	17.46 \pm 2.68	8.10 \pm 2.19	8.49 \pm 3.82	0.971
	7 (An)	11.11 \pm 5.42	14.92 \pm 4.42	44.66 \pm 7.72	0.966
10N-route1	6 (aN)	15.02 \pm 1.83	9.48 \pm 1.49	8.85 \pm 2.61	0.985
	7 (An)	9.89 \pm 5.10	14.76 \pm 4.17	43.68 \pm 7.27	0.968

、N原子の影響を詳細に調べるため、縮合多環炭化水素骨格の炭素を削除し、反応中心と置換基Xの間の結合の結び方を限定した構造で、プロトン移動のアイソデスミック反応の反応エネルギーに対するLSFE式による解析を行った(Table 2)。回帰の相関係数は結合を削除してない構造と遜色なくよい相関となっている。結合削除前の結果(Table 1)と比較すると、大きな ρ_{π} 値となっている。この結果は結合を削除することにより電子の非局在化空間が減少し置換基Xの電子効果が強く要求されたためであると考えられる。一方、Table 2からNの置換、および位置によって、3つの ρ 値の変化はほとんど見られない。

N原子を含む代表的な芳香環であるピリジン誘導体はベンゼンとは異なり求電子置換反応が起こりにくく、求核置換反応が起こりやすい。すなわち、電子の分布がベンゼンと異なる。この電荷分布についてMulliken chargeを用いて調べた結果、確かにN原子を含む環は電子不足になっていた。

これらの結果から、縮合多環炭化水素骨格にN原子を置換すると電荷の分布は変化するが、置換基Xの電子効果の伝達はほとんど変化しないと結論づけられる。また、10位の炭素をPやSiに置換した誘導体についてもヘテロ原子の導入は縮合多環炭化水素骨格の置換基Xの電子効果の伝達はほとんど変化しない結果を得ている。

(2) 問題点等

以前からも指摘しているが、LSFE式の解析結果である ρ (ρ_i , ρ_{π^+} , ρ_{π^-})値が相互作用のない、それぞれ独立した値であるか、電子効果の分離と相対的な寄与という点を検証しておく必要がある。

3. 今後の展望

有機化合物の構造と反応を考察する上で、有機電子論的理解は簡便で有用である。しかしながら、その適用範囲を明確にしておくことで、より精度の高い考察との使い分けが必要である。また湾曲した分子のような σ 電子と π 電子の分離が困難な機能性分子の創成には、置換基数による直線自由エネルギー関係則の成立の理論的考察と新たな置換基のパラメータに向けた研究も必要であろう。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

S. Kiyooka, D. Kaneno, R. Fujiyama “Parr’s index to describe both electrophilicity and nucleophilicity” *Tetrahedron Letters* **54**,339-342 (2013).
S. Kiyooka, D. Kaneno, R. Fujiyama “Intrinsic reactivity index as a single scale directed toward both electrophilicity and nucleophilicity using frontier molecular orbitals” *Tetrahedron* **69**,4247-4258 (2013).

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

○藤山亮治, 秋山剛, ”置換基効果を用いた縮合多環炭化水素骨格の電子伝達機構の解析”, 日本コンピュータ化学会 2013 春季年会(東京), 5月30-31日。
○藤山亮治, 小野希 ”N原子を含む縮合多環炭化水素化合物の電子伝達における窒素原子の影響”, 高知化学会研究会(高知), 8月31日。
○藤山亮治・上田茉祐子, ”多環炭化水素化合物の骨格の電子伝達機構についての計算科学的な研究”, 第24回基礎有機化学討論会(東京), 9月5-7日。
○藤山亮治・小野希, ”縮合多環炭化水素骨格の電子伝達に関する窒素原子の効果”, 日本コンピュータ化学会2013秋季年会(福岡), 10月18-19日。

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

SPP (高校生対象)「高校生のためのおもしろ科学講座」, 実施主担当者等の世話係。

(7) 外部資金

「受託研究」
「奨学寄付金」

(8) その他

エステルエノラートへの求電子付加反応における β 置換基の影響について

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

エステルをプロトン性溶媒中に塩基性条件下で存在させると、 α 位の水素と溶媒分子との間で水素交換反応が起きる。この反応は、エステルの α 位水素が塩基によって引き抜かれることでエステルエノラートが生成し、そこに溶媒分子のプロトンが求電子付加することにより起きていると考えられている。Mohrig らはこの交換反応について、 β 位に様々な置換基を持つブタン酸エチルエステルを基質に用い、重水素化エタノール中でナトリウムエトキシドを作用させることで D/H 交換反応を行ったところ、重水素による求電子付加反応にジアステレオ面選択性が生じ、さらにその選択性は β 位の置換基によって変化することを見出した (scheme 1)。この反応におけるジアステレオ面選択性について Mohrig らは、置換基の立体障害が選択性決定の主要因であり、置換基がかさ高いほど選択性が高くなると説明したが、メトキシ基などのあまりかさ高くない置換基を有するエステルでも高い選択性を示す例もあったことから、立体障害以外の面選択性支配因子の存在が示唆されている。

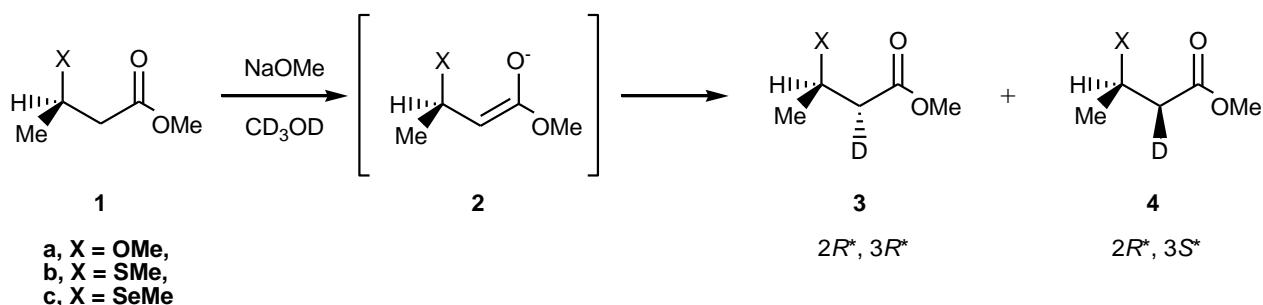
そこで本研究では、 β 位にヘテロ原子を有する置換基を導入したブタン酸メチルエステル誘導体 (**1a-1c**) を合成し、それらの化合物に対して重水素による求電子付加反応を行うことで、エステルエノラートに対する求電子付加反応の反応性および π 面ジアステレオ選択性の変化を検証した。また、反応機構を分子軌道計算により解析することで、この反応の反応機構や置換基が反応性や選択性に及ぼす影響の解明も試みた。

2. 研究結果

(1) 成果

ブタン酸メチルエステル誘導体 (**1a-1c**) を合成し、それらの基質の重メタノール溶液にナトリウムメトキシドを添加することで D/H 交換反応を行った。反応溶液の $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定は一定時間毎に行い、**3, 4** の生成に伴う α 位のジェミナルプロトンの減少率をモニタリングした。 $^1\text{H NMR}$ スペクトル測定の結果から、ブタン酸エステルが 10% D 化されるまでの時間を測定して反応速度を算出し、**3, 4** の生成比から選択性を求めた。一方、この反応における反応機構および立体選択性の起源を解明するため、基底状態や遷移状態の構造最適化およびエネルギー計算を、分子軌道計算 (Gaussian09 プログラム) を用いて行った。遷移状態の妥当性については、振動計算によって求められた虚の振動の振動モードの確認と、IRC 計算による反応経路の検証によって確認を行った。各分子軌道計算の計算手法には、HF, MP2 および様々な DFT 法を用いた。基底関数は 3-21G(d) ~ 6-31+G(d) を場合に応じて用いた。6-31G(d) レベル以上の基底関数を用いた際、セレン原子には Huzinaga basis set を用いた。また、溶媒効果の評価には CPCM 法を用いたほか、溶媒 1~3 分子をあらわに計算に取り入れることで、溶媒の立体的効果についての検証も行った。

合成したブタン酸メチルエステル誘導体 (**1a-1c**) について重メタノール中で求電子付加反応を行ったところ、いずれの場合でも **3(2R*,3R*)** が優先的に得られるものの、選択性はカルコゲン原子によって異なり、 $\text{Se} > \text{S} > \text{O}$ と



Scheme 1. Formation of the $2R^*,3R^*$ and $2R^*,3S^*$ diastereomers in base-catalyzed H/D exchange of β -substituted methyl butanoate derivatives via corresponding enolate pathway.

なった。一方、反応速度は $O > S > Se$ となり、カルコゲン原子が大きくなるに従って反応性は低下することが明らかとなった (Table 1)。

Table 1. Reactivities and selectivities of H/D exchange on substituted methyl butanoates.

Compound	Selectivity (%)		Rate constant (s^{-1})
	3	4	
1a (X = OMe)	81	: 19	5.10×10^{-3}
1b (X = SMe)	86	: 14	2.58×10^{-3}
1c (X = SeMe)	98	: 2	0.32×10^{-3}

次に、分子軌道計算によりこの反応の反応経路の解明を試みた。遷移状態および反応中間体の構造を最適化計算によって求めた結果、いずれの反応機構においても、**3** を生成する遷移状態の方が、**4** を生成するときよりも安定であり、**3** の選択性が高いという実験値を再現した。また溶媒効果計算の結果、プロトン性溶媒中での反応においては、 β 位の置換基の立体効果や静電効果は必ずしも反応選択性の主要因とはならないことが示唆された。さらに反応の初期錯体と遷移状態のエネルギーから算出された活性化エネルギーを比較したところ、X = O, S, Seいずれの場合においても、活性化エネルギーは溶媒が Na^+ イオンに配位した反応機構の場合が最も低く、溶媒の配位が活性化エネルギーを低下させていることが示唆された。

(2) 問題点等

理論計算の結果は、実験結果を良く再現したが、カルコゲン原子の違いによる選択性の変化の理由を十分に解明するには至っていない。起動相互作用や静電相互作用などの観点から、この問題を解明する必要がある。

3. 今後の展望

分子動力学計算を用いることで、本反応における基質、試薬および溶媒分子の動的挙動を理論的に考察し、反応機構を解明する。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

“Synthesis and characterization of novel polyoxometalates with an inverted-Keggin structure as a new class of building unit”, Ueda, T.; Machida, K.; Shiro, M.; Kaneno, D., *Inorg. Chem. Commun.*, **2013**, 38, 123-126.

“Intrinsic reactivity index as a single scale directed toward both electrophilicity and

nucleophilicity using frontier molecular orbitals”, Kiyooka, S.; Kaneno, D.; Fujiyama, R., *Tetrahedron*, **2013**, 69, 4247-4258.

(2) 紀要

なし

(3) 報告書

“含ヘテロ原子有機化合物の反応性に関する理論研究”, 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レポート*, **2013**, 13, 156-159.

(4) 学会発表

“有機触媒を用いた Baylis-Hillman 反応”, 笹岡愛, 金野大助, 第 94 回日本化学会春季年会, 2014 年 3 月 29 日, 名古屋

“ α -置換ケトンのヒドリド還元反応における反応機構と溶媒効果”, 西郷ひかり, 田部井優, 金野大助, 第 94 回日本化学会春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋

“チオ尿素を用いた One-Pot クロスカップリング反応によるチオエーテル合成法の開発”, 山本淳史, 西郷ひかり, 藤田和也, 佐々木勝行, 金野大助, 第 94 回日本化学会春季年会, 2014 年 3 月 27 日, 名古屋

“ワンポットクロスカップリング反応によるチオエーテル合成”, 山本淳史, 西郷ひかり, 藤田和也, 金野大助, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 2013 年 12 月 6 日, 東大坂

“不斉有機触媒を用いた立体選択的アルドール反応”, 笹岡愛, 金野大助, 第 3 回有機反応機構研究会, 2013 年 9 月 26 日, 津

“ワンポットクロスカップリング反応によるチオエーテル合成”, 山本淳史, 金野大助, 第 3 回有機反応機構研究会, 2013 年 9 月 26 日, 津

(5) セミナー等の開催

日本化学会中国四国支部広報事業, “夢・化学 21 化学への招待 高知大学理学部体験入学”, 2013 年 8 月 3 日, 高知, 高知大学朝倉キャンパス

日本化学会中国四国支部高知地区化学講演会, 2014 年 2 月 28 日, 高知, 高知大学朝倉キャンパス

(6) 地域貢献活動

“自然に学ぶ有機化学”, 出張講義, 10 月, 高知, 高知農業高等学校

“自然に学ぶ有機化学”, SSH 事業サイエンスセミナー, 12 月, 高知, 高知小津高等学校

(7) 外部資金

「奨学寄付金」 “生理活性機能を有する海洋天然物の構造解析” (代表), 一般財団法人高銀地域経済振興財団, 200 千円

(8) その他

なし

鉄やハロゲンを触媒とする有機合成反応の開発

● 永野 高志 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

近年、地球環境にやさしく、将来にわたって持続可能な物質合成プロセスの開発が強く望まれている。これらの課題を解決することは、人類の持続的発展のために化学者に課せられた使命でもある。当研究室では以上の観点から、以下に挙げる2種類のテーマに重点的に取り組み、様々な新規素反応の開発を目指して研究を行っている。

(1) 安価で地球上に豊富に存在する鉄を触媒として用いる有機合成反応の開発。

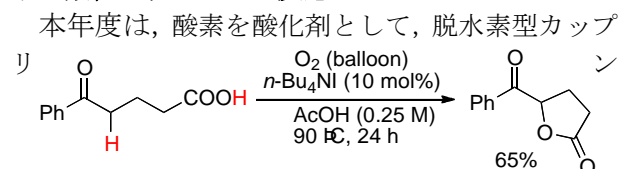
(2) 非金属であるハロゲン化物イオンの酸化還元特性を利用した触媒的酸化カップリング反応や酸化反応の開発。

以下に本年度得られた新たな結果の概要を報告する

2. 研究結果

(1) 成果

○酸素を酸化剤として用いるケトカルボン酸の分子内酸化カップリング反応

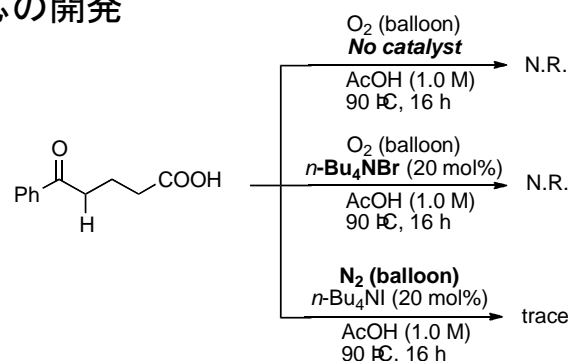


グが進行するのかどうかを確かめるため、まずケトカルボン酸の分子内 α -アシロキシ化反応をターゲットに検討を行った。その結果 Scheme 1 に示すような酸素雰囲気下の条件において、確かに反応が進行することを見出した。

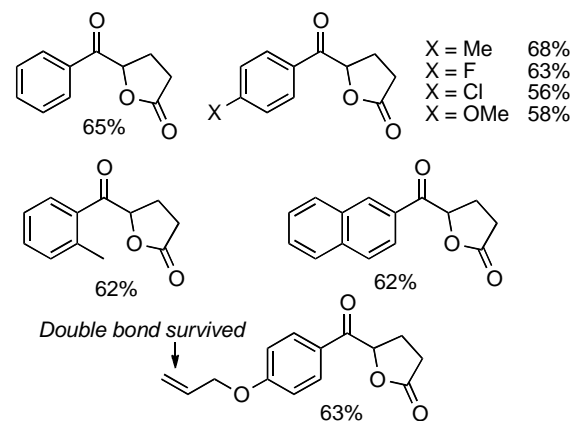
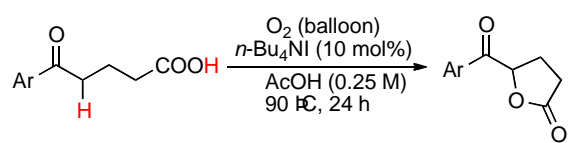
Scheme 2 に対照実験の結果を示す。言うまでもないが、ヨウ化物イオン触媒が存在しなければ反応は進行しない(式上段)。また臭化物イオンは酸素によって酸化できないので、予想通り反応は進行しない(式中段)。

また、酸素ではなく窒素雰囲気下で反応を行っても、反応が進行しない(式下段)ことから、本反応は確かに酸素を酸化剤として進行していることが確認された。

Scheme 3 に基質の適用範囲を示す。アリール基上に種々の電子供与基、電子求引基をもつ基質につい



Scheme 2. Control experiments.



Scheme 3. Substrate scope of α -acyloxylation.

ても良好な収率で目的物が得られた。また、反応条件下において二重結合を損なうことなく目的物を得ることに成功している。

現在、さらなる収率向上と触媒量低減、基質適用範囲の拡大について検討を行っている。

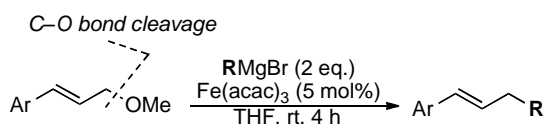
○鉄触媒によるクロスカップリング反応

カップリング反応は、新たな炭素-炭素結合を形成するための有用な手法であるが、これまでに報告されている反応の大部分はレアメタルと呼ばれる希少金属を触媒とするものであった。当研究室ではこれまでに様々なタイプのカップリング反応がレアメタルではなく鉄触媒を用いて進行することを見出している。

今年度に重点的に検討したのは以下の2つの反応である。(1) アリルエーテルの C-O 結合が切断されて進行するアリル位置換型のクロス

カップリング反応(2) 鉄触媒クロスカップリング反応を応用した置換アレン合成法の開発. 以下にその要点を述べる.

各種のアリルエーテルが, 鉄触媒存在下で Grignard 試薬とクロスカップリングする反応を昨年度までに見出しており (Scheme 4), 本年度はその総仕上げを行った.



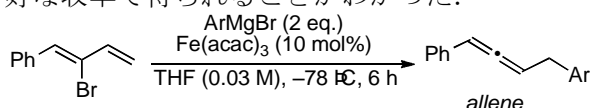
Scheme 4. Iron-catalyzed Grignard cross-coupling with allylic ethers.

様々な置換パターンのアリルエーテルを合成し, その反応性を調べた結果以下の Table 1 のようにまとめることができることが明らかとなった (○が反応する基質, ×が反応しない基質).

Table 1.

Allylic position	Double bond	Reaction
1P	terminal	○
2P	disubstituted	×
2P	terminal	○
1P, 2P	trisubstituted	×
1P	disubstituted	○
3P	terminal	○

一方, 今年度新たに 2-bromo-1,3-diene 類を反応基質として用いてアレンの合成が行えないか検討を行った. 詳細は紙面の都合上割愛するが, 以下に示すような反応条件下において Grignard 試薬と上記のジエンを反応させると, 形式的な S_N2' 型置換反応が進行し, 対応するアレンが良好な収率で得られることがわかった.



(2) 問題点等

アレン合成反応については, まだ研究が始まったばかりであり, 基質適用範囲の詳細が不明である. 様々な基質, 求核剤について検討する必要がある.

3. 今後の展望

本年度までに得られた知見を基に来年度も引き続き反応開発を行っていく. 具体的には以下の2点に注目して研究を行う予定である.

(1) ハロゲンによって多重結合を活性化して酸化的官能基化する触媒反応

(2) 環状タイプのアリルエーテルを用いて, 脱離基が分子内に残るようにする反応の検討.

4. 業績リスト

(1) 学術論文
今年度(2013. 4-2014. 3)該当なし

(2) 紀要
今年度(2013. 4-2014. 3)該当なし

(3) 報告書
今年度(2013. 4-2014. 3)該当なし

(4) 学会発表
① 江後瑞希・永野高志, 「ヨウ化物イオン触媒と分子状酸素を用いるケトカルボン酸の分子内酸化カップリング反応」, 臭素化学懇話会第6回年会, P-9, 2013年11月29日, 松山.
② 前島佑果子・永野高志, 「臭化物イオンを触媒として用いるベンジルアルコール類から安息香酸類への酸化反応に関する研究」, 日本化学会第94回年会, 2B7-01, 2014年3月28日, 名古屋.
③ 大塚剛史・武内芳樹・岡田涼・田淵大智・永野高志, 「鉄触媒による Grignard 試薬を用いたアリル位置換反応の研究」, 日本化学会第94回年会, 2B1-44, 2014年3月28日, 名古屋.
④ 齋藤熨太・永野高志, 「鉄触媒による Grignard クロスカップリング反応を用いる置換アレン合成法」, 日本化学会第94回年会, 2B1-45, 2014年3月28日, 名古屋.

(5) セミナー等の開催
今年度(2013. 4-2014. 3)該当なし

(6) 地域貢献活動
① 「平成25年度スーパーサイエンスハイスクール事業(高知県立小津高校)物質科学体験ゼミ, 科学技術振興機構」(高知大学高知, 2013年12月14日)有機化学分野 (Grignard 試薬を用いた炭素-炭素結合形成反応) 体験実験講師

(7) 外部資金
① 「平成25年度科学研究費補助金」 若手研究B 代表 1200千円(直接経費)360千円(間接経費)
② 「奨学寄付金」 和光純薬工業株式会社 500千円

(8) その他
今年度(2013. 4-2014. 3)特記事項なし

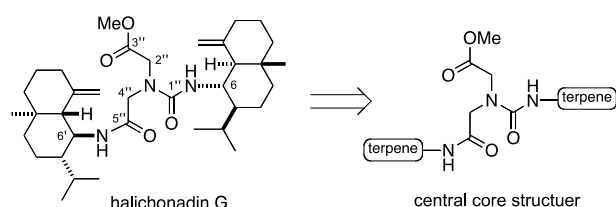
「物性」サブプロジェクト

天然物の合成研究

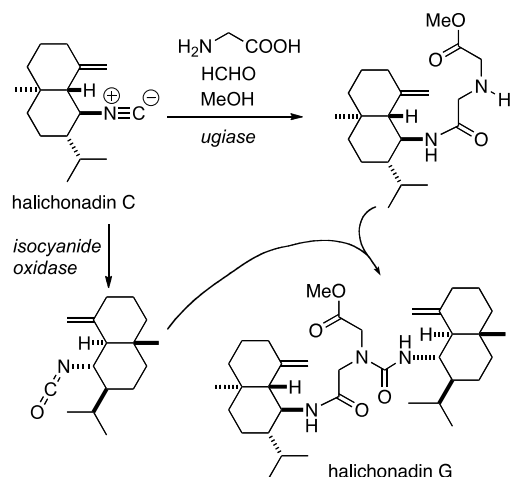
● 市川 善康（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

ハリコナジンGは、2011年に北海道大学の小林等によって沖縄産の海綿より単離された海洋天然物である。構造はNMRによって決定され、イミド酢酸とウレア結合を中心骨格として2つのテルペンが連結した特異な構造を有している。



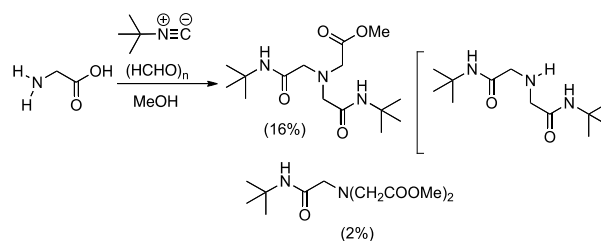
我々の研究グループでは、ハリコナジンGの生合成を以下の様に推定した。すなわち、イソシアニドを有するハリコナジンCが、グリシン、ホルムアルデヒド、メタノールとのUgi反応によってイミド酢酸メチルエステルが構築される。さらにハリコナジンCの酸化反応によって発生したイソシアナートと反応して、二つのウレア結合で繋がったハリコナジンGが合成される。



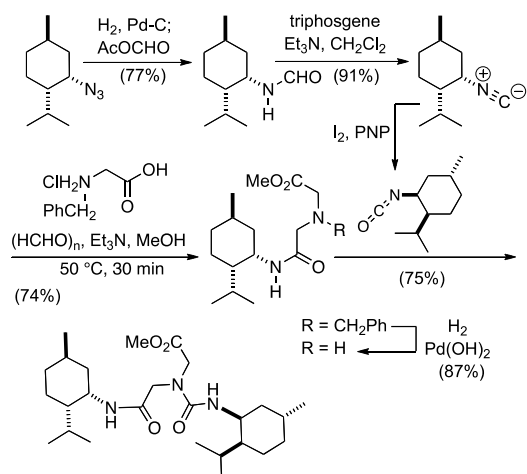
2. 研究結果

(1) 成果

モデル化合物として *t*-ブチルイソシアニドを選んで、グリシンとホルムアルデヒドとのUgi反応をメタノール中で行った。しかし所望の生成物は得られず、Ugi反応が二回繰り返された生成物のみを単離した。この実験より、アミノ基を保護したグリシンを用いる必要性を確認した。

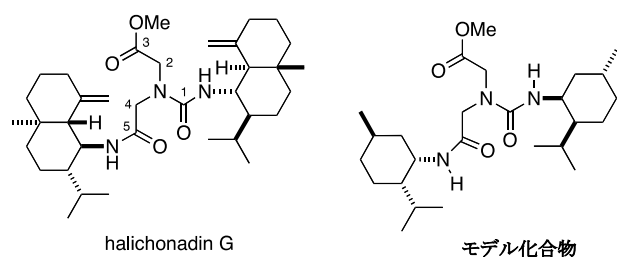


メントールより誘導したアジドを接触還元してアミンとして、直ちにギ酸酢酸無水物でホルミル化した。得られたホルムアミドをトリホスゲンで脱水してイソシアニドとした。ベンジルグリシン、ホルムアルデヒドとのメタノール中におけるUgi反応は、50℃にて30分で完結して、イミド酢酸とテルペン部位が結合した生成物を74%の収率で与えた。接触水素添加によって脱ベンジル化して生成したアミンを、単離することなくイソシアナートと反応させた。イソシアナートは、ヨウ素を触媒として、ピリジンオキシドによるイソシアニドの酸化反応によって調製した。



天然物のハリコナジン G と合成したモデル化合物の¹H と ¹³CNMR の比較を下に示した。中心骨格のケミカルシフトは、よい一致を示した。

Table 1. Comparison of selected ¹H and NMR ¹³C data^[a] for halichonadin G and model compound



position	ハリコナジン G		モデル化合物	
	$\delta_{\text{H}}^{[\text{b}]}$	m (J in Hz)	$\delta_{\text{H}}^{[\text{b}]}$	m (J in Hz)
2''	4.12	d (J = 17.3)	4.34 ^[c]	d (J = 17.9)
2''	3.59	d (J = 17.3)	3.94	d (J = 17.9)
4''	3.92	d (J = 18.1)	3.89 ^[c]	d (J = 16.4)
4''	3.56	d (J = 18.1)	3.73	d (J = 16.4)
6-NH ^[d]	7.12	brd (J = 9.2)	7.89	brd (J = 8.6)
6'-NH ^[d]	4.04	brd (J = 8.9)	5.22	brd (J = 8.6)
OMe	3.73	s	3.76	s

[a] Measured in CDCl₃ [b] δ_{H} in ppm [c] Assignments determined by HMBC experiments [d] Assignments of these signals may be interchangeable.

position	ハリコナジン G	モデル化合物	$\Delta\delta$
1''	157.7	157.6	0.1
2''	51.2	50.8	0.4
3''	171.8	172.2	-0.4
4''	53.8	54.7	-1.1
5''	168.8	168.8	0

[a] Measured in CDCl₃ [b] δ_{C} in ppm [c] $\Delta\delta = \delta_{\text{H}} - \delta_{\text{H}}$ in ppm

3. 今後の展望

現在、天然物の合成を行っている。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

(a) Saito, K.; Nishimori, A.; Kotsuki, H.; Nakano, K.; Ichikawa, Y. A Biomimetic Approach to Terpenes Isolated from Marine Sponges: a Ugi Coupling Reaction in a Hypothetical Biosynthesis, *Synlett* **2013**, 24, 757–761.

(b) Saito, K.; Nishimori, A.; Mimura, R.; Nakano, K.; Kotsuki, H.; Masuda, T.; Ichikawa, Y. A Biomimetic Approach to the Synthesis of the Core Structure of the Marine Sponge Terpene Halichonadin G, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7041–7043.

(2) 紀要

なし。

(3) 報告書

なし。

(4) 学会発表

(1) ミリオシンの合成研究(高知大理), 絹谷孝弘・市川善康, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(3.23~25,2013)

(2) 1,2-ジアミノ骨格を持つ天然物の合成研究(高知大理), 西森歩・仮谷典子・市川善康, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(3.23~25,2013)

(3) 窒素原子が結合した不斉四級炭素を持つ天然物の合成研究(高知大理), 奥村 健・市川善康, 日本化学会第93春季年会(2013), 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(3.23~25,2013)

(4) Ugi反応を用いた海洋天然物の合成研究, (高知大理) 齋藤 健太・三村 利香・市川 善康, 第43回複素環化学討論会, 長良川国際会議場, 2013年10月17日~10月19日

(5) 1,2-ジアミノ骨格を持つ天然物の合成研究, (高知大理) 西森 歩・市川 善康, 第 43 回複素環化学討論会, 長良川国際会議場, 2013 年 10 月 17 日~10 月 19 日

(5) 外部資金

平成 23 年度 科学研究費 基盤研究(C), 代表 課題番号 23510258 平成 23 年~25 年 420 万円

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」

パラジウム触媒を用いた新反応系の開発

● 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、近年研究が活発に行われているパラジウム触媒を用いたエンイン化合物の環化反応に注目して、新規反応系の開発を行う。

2. 研究結果

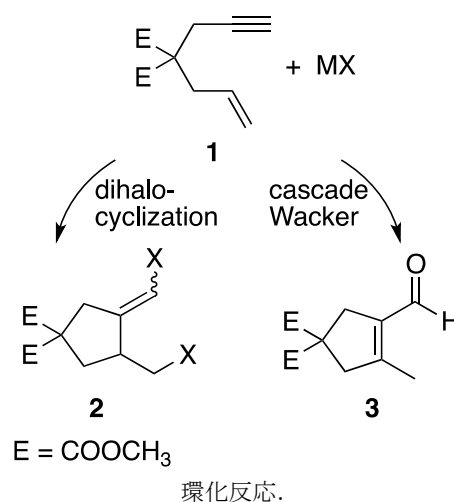
(1) 成果

分子内に炭素-炭素二重結合と三重結合を併せ持つエンイン化合物は、遷移金属化合物存在下、アルケンあるいはアルキンそれぞれ単独に存在するときとは異なった特徴的な反応性を示す。反応形態はエンイン基質、遷移金属化合物、反応条件によって異なり、環化異性化、求核的環化、酸化的環化、エンインメタセシス環化、Pauson-Khand 反応等が知られている。なかでも酸化的環化反応は環構造の構築と同時に官能基の導入もできるため、有機合成における有用性は極めて高い。

エンイン化合物の酸化的環化反応では、導入される元素、官能基の種類と反応位置および環化様式によって、原理的には多様な骨格構造を構築することが可能であるが、これまでに報告されているものはそのごく一部に限られており、なおかつ基質の一般性も低いのが現状である。

これまでに環化異性化など関連研究において多用されているマロン酸由来のエンイン化合物 **1** を標準基質として、ジハロゲン化合物 **2** を生成物とするジハロ環化反応系および、 α, β 不飽和カルボニル化合物 **3** を生成物とするカスケード Wacker 型反応系を見いだしている。

図 1. 新たに見いだした 1,6 エンイン化合物の酸化的



ジハロ環化はこれまでに報告例のある様式の反応であるが、今回用いたタイプの基質に適用できるものとしては初めてである。カスケード Wacker 型反応はこれまでに報告例のない全く新しい反応系である。しかし、有機合成化学における有用性を示すには、基質の一般性の確立が必須となる。図 2 の R¹—R⁴ に置換基を導入した基質やアルケンとアルキンを介在する x, y, z にヘテロ原子を含む基質など種々の基質を合成し、最適条件を用いて基質の適用範囲の確認を行ったところ、反応点となるアルケンおよびアルキンへの置換基の導入効果、マロン酸エステル部分の効果等において両反応系で類似の傾向がみられた。また、炭素環骨格の構築だけでなく、ヘテロ環骨格の構築にも適用可能であることを確認した

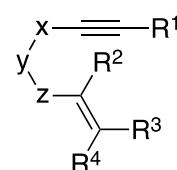
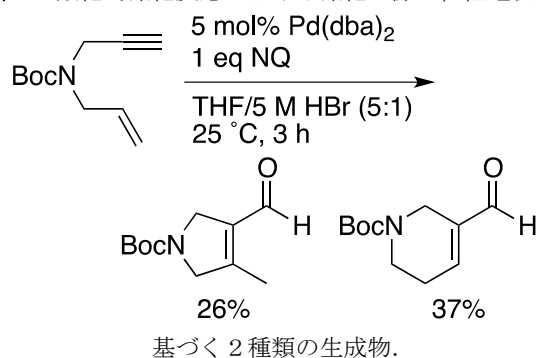


図 2. 基質の一般構造

(2) 問題点等

種々の基質で酸化的環化反応を確認できたが、標準基質に比べて反応性が低い、副反応が起こる等十分な一般性があるとは言えない。具体的には反応点となるアルケンおよびアルキン部分への置換基の導入 (図2の R^1-R^4) は反応性を低下させ、立体障害が大きくなると全く反応しない。また、ヘテロ環骨格形成時 ($y = N$ or O) には、収率自体がまだ十分高いものではないが、それに加えて環化の際の位置選択性により5員環以外に6員環骨格を持つ生成物も得られてくるといった問題がある (1例を図3に示す)。さらに今後、一般性の向上をはかっていくには、基質の系統的な構造修飾を行い反応条件も含めた検討が必要になる。

図3. 酸化的環化反応における環化の際の位置選択性に



3. 今後の展望

問題点において挙げた一般性と選択性の問題を解決するために、まず基質ライブラリを質、量ともに充実させる。そして、反応性の低い基質については、反応性の向上を目指して条件検討を行うのはもちろんではあるが、豊富な基質ライブラリを用いることで、系統的な構造活性相関を調査する。構造活性相関の結果は基質ごとの最適条件を予見可能にするだけでなく、機構的側面からその要因を考察することで、5員環生成物と6員環生成物を作り分けることのできる条件を見いだしたり、さらなる新規反応系を開発したりするための鍵となる知見となる。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. “High-pressure organic chemistry. Part 38. Efficient organocatalytic Michael addition reaction of β -keto esters under high pressure“ Moritaka, Maya; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Heterocycles* **2013**, 87, 2351-2360.

2. “A Biomimetic Approach to the Synthesis of the Core Structure of the Marine Sponge Terpene Halichonadin G“ Saito, Kenta; Nishimori, Ayumu; Mimura, Rika; Nakano, Keiji; Kotsuki, Hiyoshizo; Masuda, Toshiya; Ichikawa, Yoshiyasu, *European Journal of Organic Chemistry*, **2013**, 7041-7043.
3. “A biomimetic approach to terpenes isolated from marine sponges: a Ugi coupling reaction in a hypothetical biosynthesis.” Saito, Kenta; Nishimori, Ayumu; Kotsuki, Hiyoshizo; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu. *Synlett*, **2013**, 24, 757-761.

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

「パラジウム触媒を用いたエンイン類の酸化的環化反応」中野 啓二, 引地 菜穂, 岡田 優希, 日本化学会第93春季年会, 2014年3月27日, 名古屋

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

(7) 外部資金

(8) その他

