

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 2,100 千円（うち年度計画実施経費 1,924 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	33		
	紀要	2		
	報告書	4		
	学会発表	86		
	セミナー・講演会・シンポジウム等の開催	6		
地域貢献		12		
外部資金			科研費	2,250
			共同研究	2,805
			受託研究	0
			奨学寄付金	0
			その他	3,869
			合計	8,924

特許等	該当なし
その他特記事項	2

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。そのために、物性に関連する様々な実験手法、理論手法をもつ研究者が集まり、お互いに協力できる接点を探る。研究グループは、次の4グループからなる。(1)物性物理化学グループ(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)。1年目の目標は、2年目以降の協力体制を目指して各自が今まで行ってきた研究を発展させることである。

2-2 研究成果

詳細は各メンバーのレジюмеにゆだねることにするが、全メンバーとも2編以上の論文、2回以上の学会発表を行っており、これはこのプロジェクトのアクティビティーの高さを示している。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2011年2月23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、27名の参加者があった。

2-3 特筆すべき事項

物性物理化学グループが行った $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ に関する研究は世界に発信することができた物質である。単結晶育成と巨視的物性測定を西岡が、核磁気共鳴を松村が、中性子回折を加藤が行い、理論面から飯田が考察するというメンバー相互の協力によって開発することができた物質である。これは物理学会で評価され、専用のセッションが設けられるにいたるばかりでなく、国際会議(強相関電子系国際会議2010)でも重要テーマとして取り上げられた。特に、2010年8月1日に高知大学で新学術領域「重い電子の秩序と形成」の支援のもとに「希薄f電子格子系の新しい秩序」という全国規模の研究会が開催されたことは特筆すべきことである。

新しいCe化合物CeRu₂Al₁₀

● 西岡 孝 (自然科学系理学部門/物理科学)

1. 研究目的

希土類元素のCeを含む化合物の磁性はDoniachの相図でおおまかに理解されているとされてきた。Doniachの相図において基本的な役割を担うのは伝導電子と局在した f 電子の交換相互作用 J_{cf} である。 J_{cf} の大きさに応じて磁性は3つの領域に分けることができる。 J_{cf} が小さいときは磁気秩序領域である。 J_{cf} が大きい領域はCeのf電子は不安定となる価数揺動領域であり、磁気秩序は現れない。これら二つの領域の間にある領域が重い電子系であり、現在のCe化合物の研究のほとんどこの領域に集中している。表題のCeRu₂Al₁₀は、格子体積から推測される価数、磁化率の温度依存性から価数揺動領域にあると考えられる。しかしながら、2008年にStrydomによって27 Kで反強磁性転移が起こっているという報告がなされた。価数揺動領域で磁気秩序が起こるということは上述のDoniachの相図からは理解できない。加えて、CeRu₂Al₁₀はCeが希薄であるために、RKKY相互作用が抑制され、今までのCe化合物から推定される磁気転移温度はせいぜい2 K程度である。我々は直ちに純良単結晶を育成し、詳細な巨視的測定を行い、この相転移がギャップ形成を伴うものであり、通常の磁気転移とは異なっていることを指摘し、この相がDoniachの相図では記述できない新しい相であることを指摘しこの相転移温度を T_0 と命名した。図1に我々が提案

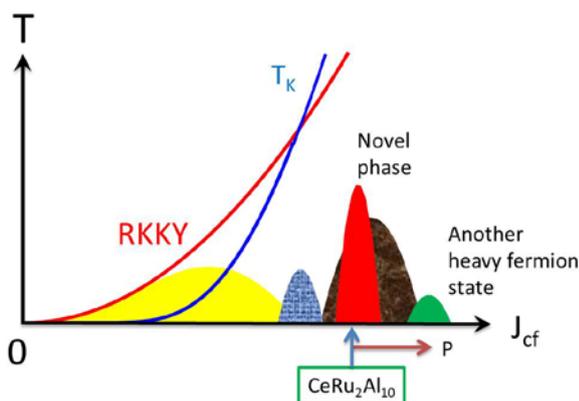


図1 我々が提案する Ce 化合物の新しい相図。

する相図を示す。緑で描かれた相がDoniachの相図では描かれていない部分である。最近になって中性子回折実験で磁気秩序が観測されたもののそれが相転移の主要因であるという見解には至っていない。本研究の目的はCeRu₂Al₁₀における相転移が新規なものかどうかを明らかにすることである。この研究を達成するために、CeT₂Al₁₀ (T=Ru, Fe, Os), Ce(Ru, Fe)₂Al₁₀, (Ce, R)Ru₂Al₁₀ (R=Gd, Y, La), NdT₂Al₁₀ (T=Ru, Os)の単結晶育成を行い、多重極限環境(超低温, 超高压, 超強場)の測定を行った。

2. 研究結果

(1) CeRu₂Al₁₀の圧力効果

図2にCeRu₂Al₁₀の圧力温度相図を示す。 T_0 は加圧により、常圧の27 Kから2 GPaにおいて32 Kまで上昇しその後緩やかに減少し4 GPa付近で25 K付近から突然消失する。圧力下の比熱測定によると相転移に伴うエントロピーは加圧とともに単調に減少し T_0 が消失する直前の圧力では非常に小さくなる。圧力下の実験は十分な精度が得られないために、我々はRuを同族元素でありイオン半径がRuより小さいFeで置換したCe(Ru, Fe)₂Al₁₀が圧力の代替になるのではないかと考え、単結晶育成を行い詳細な物性を調べた。その結果、Ce(Ru, Fe)₂Al₁₀は圧力下の

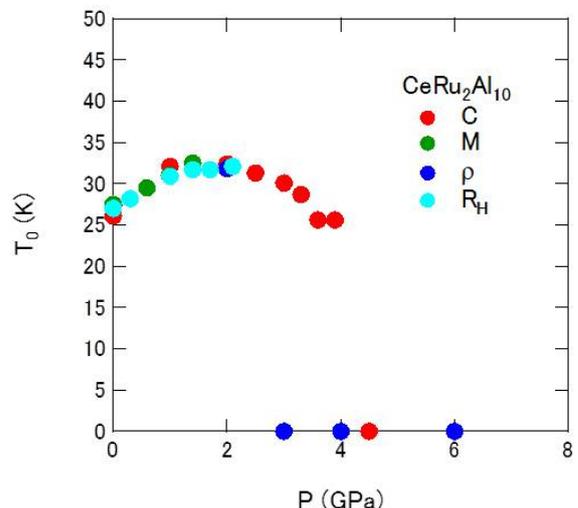


図2 CeRu₂Al₁₀の圧力温度相図。

物性とほぼ同じふるまいをすることが明らかになった。その比熱を測定したところ、圧力下の比熱で予測されたように相転移に伴うエントロピーは加圧とともに減少し、 T_0 が消失する直前では常圧の1/10以下までに減少することが明らかになった。もしこの相転移が通常の磁気転移であるとする、比熱に伴うエントロピーはスピンの大きさを表していることになり、加圧とともにスピンは縮んでいることになる。これは、近藤温度が上昇し局在4fスピンを伝導電子が遮蔽しているためと考えられる。分子場近似では磁気転移温度はスピンの二乗に比例するので、転移温度は徐々に消失していくことが期待される。しかし実際は、エントロピーが1/10以下になっているにもかかわらず25 K以上という高い転移温度を維持しており、しかも T_0 は突然消失する。これは、通常の磁気転移で記述できるものではない。

(2) $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ のCeサイト置換効果

図3にCeサイトを他の希土類元素Gd, Y, Laで置換した系の相図を示す。Gdは磁性元素であるのに対してLa, Yは非磁性元素である。また、イオン半径はGdとYはほぼ同じでCeより小さいのに対して、Laのイオン半径はCeより若干大きい。Gd $\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ は16.5 Kで通常の局在磁気秩序を示す。(Ce, Gd) $\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ の相図を見てすぐわかることは、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ の相転移とGd $\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ の相転移は独立にふるまっているということである。しかも、 T_0 はGdの大きなモーメントの影響をほとんど受けずに30%程度の置換で突然消失している。この相図を(Ce, Y) $\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ の相図と比較してみると大変よく似ている。GdとYの共通点はCeよりイオン半径が小さいことであり、これは(1)で述べた圧力を加えることに相当する。これらの実験から T_0 での相転移には磁性はあまり関係なく格子体積が重要であるということが示唆される。このことは、(Ce, La) $\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ の相図からも支持される。Laで置換した場合Yと同じ非磁性であるにもかかわらず、 T_0 は単調に減少していく。これは、格子体積が T_0 の相転移に重要であるということを示している。これらの実験は、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ が価数揺動領域にあり、その相転移の主要因が磁気転移ではなく格子体積に関係したものであることを明確に示す。格子体積はすなわち価数であり、価数不安定領域における新しい相転移であることが強く示唆される。このような性質をもった相転移はCe化合物で今までに見出されたことはない。

3. 今後の展望

価数揺動領域の物質には金属と半導体という二つの基底状態があることが知られている。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ は半導体を基底状態にもつ近藤半導体の一つであろうと考えられている。この近藤半導体と相転移の関係を明らかにすることが今後重要になる。そのためには、電子数の異なる元素による置換、微視的測定が重要になってくるであろう。

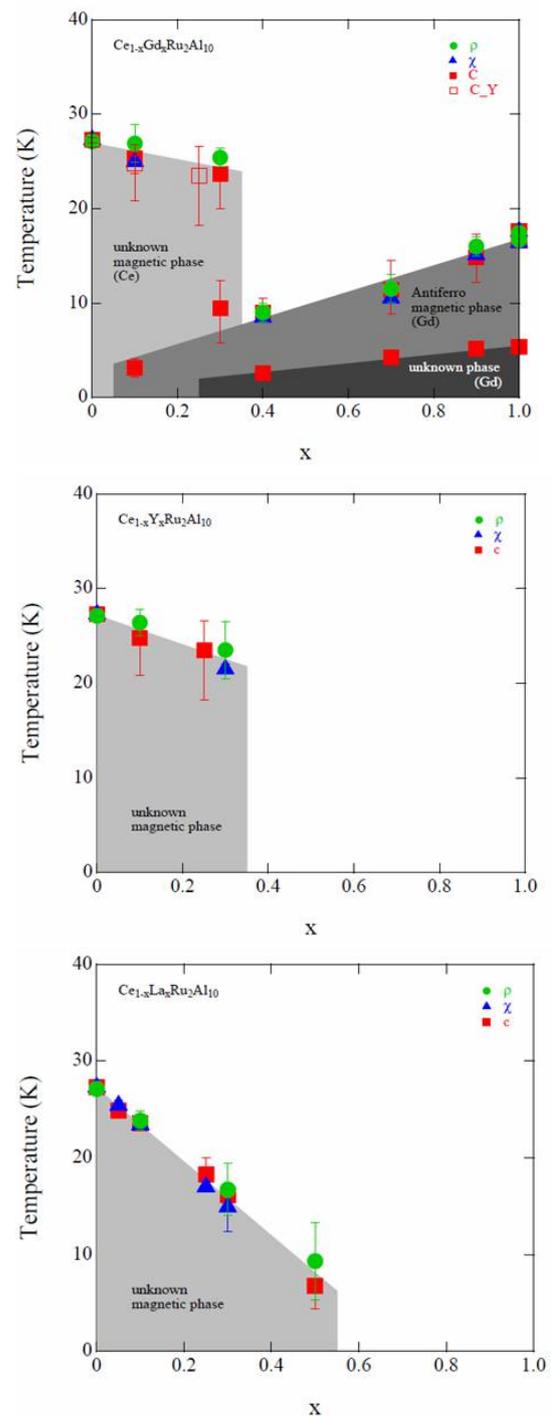


図3 (Ce, R) $_2\text{Ru}_2\text{Al}_{10}$ の相図。上からR=Gd, Y, Gd。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. Magnetic properties and substitution effect of Pr for Ce_3Al_{11} , R. Kobayashi, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012092.
2. Semiconducting behavior in $CeFe_2Al_{10}$ and $CeRu_2Al_{10}$ single crystals, T. Takesaka, T. Sumida, K. Oe, R. Kobayashi, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012201.
3. High pressure electrical resistivity of $CeCuAl_3$, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012082.
4. Magnetic properties of CeT_xGa_{4-x} (T=Cu, Ag) single crystals, K. Oe, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 012147.
5. Performance of magnetometer using a commercial Hall sensor, M. Mizoo, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, J. Phys.: Conf. Ser. **200** (2010) 112007.
6. Possible Long Range Order with Singlet Ground State in $CeRu_2Al_{10}$, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato and M. Matsumura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 043708.
7. Elastic Hardening at a Novel Phase Transition in Cage Compound $CeRu_2Al_{10}$, Ishii, Y. Suetomi, T. Fujita, T. Takesaka, T. Nishioka, T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 053602.
8. Evidence for appearance of an internal field in the ordered state of $CeRu_2Al_{10}$ by μ^+SR , S. Kambe, H. Chudo, Y. Tokunaga, T. Koyama, H. Sakai, T. U. Ito, K. Ninomiya, W. Higemoto, T. Takesaka, T. Nishioka, Y. Miyake, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 053708.
9. Anisotropic Transport Properties in $CeRu_2Al_{10}$, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 063709.
10. Existence of Fine Structure inside Spin Gap in $CeRu_2Al_{10}$, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 083701.
11. Long-range order and low-energy magnetic excitations in $CeRu_2Al_{10}$, J. Robert, J.-M. Mignot, G. Andre, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, Phys. Rev. B **82** (2010) 100404.
12. High-Field Magnetization of $CeRu_2Al_{10}$, A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, T. Takesaka, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 073709.

(2) 紀要

1. GM冷凍機の改造による絶対温度 1 K 以下の超低温の開発, 西岡孝, ケミカルエンジニアリング (化学工業社) 56 (2011) 16.

(3) 報告書

(4) 学会発表

【国際会議発表】

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2010)

June 27 – July 2, 2010, Santa Fe, USA

1. Formation of the pseudogap in $CeFe_2Al_{10}$ probed by ^{27}Al -NQR, Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura
2. Substitution Effect of $CeRu_2Al_{10}$ Single Crystals, R. Kobayashi, Y. Kawamura, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, M. Sera
3. Magnetic Properties of $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$, T. Nishioka, D. Hirai, Y. Kawamura, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko
4. Low pressure phase diagram of $CeCoGe_3$, M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura
5. Successive Magnetic Transition in Non-centrosymmetric $CeCoGe_3$ Probed by Co-NQR, M. Matsumura, Y. Sato, M. Mizoo, Y. Kawamura, H. Kato, T. Nishioka

International Conference on Heavy Electrons 2010 (ICHE2010) September 17 – September 20, Tokyo, Japan

6. Long-range order and magnetic excitations in $CeRu_2Al_{10}$, J.-M. Mignot, J. Robert, G. Andre, T. Nishioka, R. Kobayashi, M. Matsumura, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera
7. Long range order in $CeRu_2Al_{10}$, H. Tanida, D. Tanaka, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura
8. On the phase transition in $CeRu_2Al_{10}$, T. Nishioka
9. Transport properties for CeT_2Al_{10} (T = Fe, Ru, Os) under pressure, Y. Kawamura, Y. Ogane, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko
10. Physical Property of CeT_2Al_{10} (T=Ru, Os) in High Magnetic Fields, A. Kondo, J. Wang, K. Kindo, Y. Ogane, T. Takesaka, Y. Kawamura, T. Nishioka, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera
11. Anomalous magnetic phase diagram of

- CeRu₂Al₁₀, D. Tanaka, H. Tanida, M. Sera, T. Nishioka, and M. Matsumura
12. Magnetic phase diagram of Ce_xGd_{1-x}Ru₂Al₁₀, R. Kobayashi, T. Nishioka, Y. Kawamura, H. Kato, M. Matsumura, K. Kodama, H. Tanida, M. Sera, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko
 13. Pressure effect of complex phase transitions in CeCoGe₃, M. Mizoo, T. Nishioka, H. Kato and M. Matsumura

【国内学会発表】

日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 20 ~ 23 日 (岡山大学, 津島キャンパス)

1. 高知大学方式³He GM冷凍機の性能向上, 沖殿佳祐, 角田泰啓, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
2. フラックス法によるRGe₆ (R: 希土類) の単結晶育成とその磁性, 大江健太, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
3. R₃Al₁₁ (R=Ce, Pr, La) の磁性II, 平井大士, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 小玉一人
4. CeCoGe₃の圧力温度相図, 溝尾将一, 西岡孝, 松村政博, 加藤治一
5. CeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru, Os) の圧力下の電気抵抗, 大金優太, 川村幸裕, 竹坂智明, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也
6. CeRu₂Al₁₀の熱輸送特性(I), 田中大貴, 谷田博司, 世良正文, 竹坂智明, 西岡孝, 近藤晃弘, 金道浩一
7. CeRu₂Al₁₀の熱輸送特性(II), 谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 竹坂智明, 西岡孝, 近藤晃弘, 金道浩一
8. CeRu₂Al₁₀の弾性率, 鈴木孝至, 石井勲, 末富靖彦, 藤田貴弘, 竹坂智明, 西岡孝
9. CeRu₂Al₁₀の強磁場物性, 近藤晃弘, 王俊峰, 金道浩一, 竹坂智明, 川村幸裕, 西岡孝, 田中大貴, 谷田博司, 世良正文
10. CeRu₂Al₁₀のキセノンプラズマ励起光電子分光, 相馬清吾, 荒金俊行, 高山あかり, 高橋隆, 竹坂智明, 世良正文, 西岡孝
11. CeRu₂Al₁₀のCeサイト置換効果, 小林理気, 竹坂智明, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 小玉一人, 田中大貴, 谷田博司, 世良正文
12. Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀の磁性, 竹坂智明, 平井大士, 小林理気, 川村幸裕, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 小玉一人

日本物理学会中国支部・四国支部 2010 年度支部学術講演会 2010 年 7 月 31 日

13. CeFe₂Al₁₀の低圧下の電気抵抗, 大金優太,

- 川村幸裕, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
14. NdRu₂Al₁₀の単結晶育成とその電気抵抗, 谷本早貴代, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
15. CeRu₂Al₁₀の化学圧力効果, 平井大士, 小林理気, 川村幸裕, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文
16. 高圧下におけるCeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru, Os)の磁気・輸送特性, 川村幸裕, 大金優太, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也
17. CeCoGe₃の低圧相図, 溝尾将一, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
18. 反転対称性欠損型重い電子系CeCoGe₃の⁵⁹Co-NQR, 稲垣貴之, 松村政博, 溝尾将一, 西岡孝, 加藤治一
19. 高知大学方式³He GM冷凍機の性能向上, 沖殿佳祐, 太田智也, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
20. Pr₃Al₁₁単結晶の磁性, 小林理気, 平井大士, 加藤治一, 西岡孝, 松村政博, 金子耕士

新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」研究会「希薄 f 電子格子系の新しい秩序」, 2010 年 8 月 1 ~ 2 日 (高知大学朝倉キャンパス)

21. CeRu₂Al₁₀における新しい秩序, 西岡孝, 竹坂智明, 川村幸裕, 小林理気, 加藤治一, 小玉一人, 谷田博司, 世良正文, 松林和幸, 上床美也
22. (CeLa)Ru₂Al₁₀の基礎物性, 谷田博司, 世良正文, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 西岡孝, 松村政博, 近藤晃弘, 金道浩一, J. Robert, J. -M. Mignot
23. Al-NQR/NMR Study for CeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru and Os), M. Matsumura, H. Kato, T. Nishioka, Y. Kawamura, R. Kobayashi, H. Tanida, M. Sera, H. Yasuoka, Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Tou
24. μ SR によるCeRu₂Al₁₀ 秩序状態での内部磁場の温度依存, 神戸振作, 中堂博之, 徳永陽, 小山岳秀, 酒井宏典, 伊藤孝, 二宮和彦, 髭本亘, 竹坂智明, 西岡孝, 三宅康博
25. CeOs₂Al₁₀の中性子回折, 加藤治一, 小林理気, 竹坂智明, 松村政博, 西岡孝, 金子耕士, 目時直人
26. Xenon-plasma-light high-resolution photoemission study of CeRu₂Al₁₀, S. Souma, T. Arakane, A. Takayama, T. Takahashi, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Tanida, M. Sera
27. CeT₂Al₁₀ (T=Ru, Os)の強磁場物性, 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
28. CeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru, Os)の圧力効果, 川村幸裕, 松林和幸, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博,

上床美也

29. CeRu₂Al₁₀および関連物質の弾性率に関するコメント, 鈴木孝至, 石井勲, 末富靖彦, 藤田貴弘, 室裕二, 楫野純平, 高島敏郎, 竹坂智明, 西岡孝

2010年古地磁気・岩石磁気夏の学校, 2010年8月29~31日(国立吉備青少年自然の家, 岡山県加賀郡吉備中央町)

30. 圧力によるマグネタイト多磁区粒子の磁気的性質への影響, 佐藤雅彦, 山本裕二, 西岡孝, 小玉一人, 綱川秀夫

日本物理学会 2010年秋季大会, 2010年9月23~26日(大阪府立大学, 中百舌鳥キャンパス)

31. CeRu₂Al₁₀のμSR, 神戸振作, 中堂博之, 徳永陽, 小山岳秀, 酒井宏典, 伊藤孝, 二宮和彦, 髭本亘, 竹坂智明, 西岡孝, 三宅康博
32. CeCoGe₃の圧力温度相図II, 溝尾将一, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 小玉一人,
33. 高知大学方式³HeGM冷凍機の性能向上 Part2, 沖殿佳祐, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博
34. CeT₂Al₁₀ (T = Ru, Os) の強磁場物性, 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
35. CeRu₂Al₁₀の熱輸送特性(III), 田中大貴, 谷田博司, 世良正文, 西岡孝, 松村政博
36. CeRu₂Al₁₀の熱輸送特性(IV), 谷田博司, 田中大貴, 世良正文, 西岡孝, 松村政博
37. CeT₂Al₁₀ (T=Fe, Ru, Os)の格子定数と結晶構造, 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
38. CeRu₂Al₁₀の圧力下ホール効果, 川村幸裕, 大金優太, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 松林和幸, 上床美也
39. Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀の磁性II, 平井大士, 小林理気, 川村幸裕, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文
40. CeRu₂Al₁₀の置換効果, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文, 松林和幸, 上床美也
41. CeOs₂Al₁₀の熱輸送特性, 大金優太, 川村幸裕, 小林理気, 西岡孝, 加藤治一, 松村政博, 谷田博司, 世良正文

第128回SGEPSS(地球電磁気・地球惑星圏学会), 2010年10月31日~11月3日(沖縄県那覇市沖縄県市町村自治会館)

42. 圧力によるマグネタイト多磁区粒子の磁気

的性質への影響, 佐藤雅彦, 望月伸竜, 山本裕二, 西岡孝, 小玉一人, 綱川秀夫

(5) セミナー等の開催

1. 新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」研究会「希薄f電子格子系の新しい秩序」, 2010年8月1~2日(高知大学朝倉キャンパス)
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」, 2011年2月23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

該当なし

(7) 外部資金

「平成22年度科学研究費補助金」

1. 科学研究補助金 基盤研究(C) 継続 650千円(間接経費含む)
「Ce-T-Al (T = 遷移金属) 系の純良単結晶育成と冷凍機による物性測定」
研究代表者: 西岡孝, 研究分担者: 松村政博, 加藤治一
 2. 科学研究補助金 基盤研究(C) 継続 650千円(間接経費含む)
「対称性のない重い電子系の量子臨界点近傍の磁性と超伝導の微視的研究」
研究代表者: 松村政博, 研究分担者: 西岡孝, 加藤治一, 小堀洋
- 「共同研究」
3. 企業との共同研究(昭和螺旋) 880千円
「高知大学方式³He GM冷凍機の高効率化」
研究代表者: 西岡孝
 4. 企業との共同研究(日本信号) 1,925千円
「THzを用いた安心センシングセンサーの研究」
研究代表者: 西岡孝

「その他」

5. 学長裁量経費 3,549千円
「高知マテリアル CeRu₂Al₁₀ の新規秩序相の多重極限環境における巨視的・微視的研究」
研究代表者: 西岡孝
6. 学会インセンティブ経費 60千円
応用物理学会中国四国支部, 日本物理学会中国支部・四国支部, 日本物理教育学会中国四国支部 2010年度学術講演会, 2010年7月31

日

7. 学会インセンティブ経費 30 千円
新学術領域「重い電子系の形成と秩序化」研究会, 2010 年 8 月 1 日 ~ 2 日
8. 国際交流基金 230 千円
派遣先 : Santa Fe (USA)
国際会議名 : SCES2010 (International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2010)
日程 : H22.7.18~25
9. 学系プロジェクト 2,100 千円
「多重極限環境下の物性研究」
プロジェクト代表 : 西岡孝

(8) その他

該当なし

Al核磁気共鳴から見たCeT₂Al₁₀系の新奇相転移

● 松村 政博 (自然科学系理学部門/物理科学)

1. 研究目的

新規重い電子系CeRu₂Al₁₀は希薄磁性イオン系であり、磁性を担うCe原子間距離が5.2Åと比較的長いにもかかわらずT₀=27Kという高温で相転移を示す。これが通常のCe化合物のようにCe4f磁気モーメントによる伝導電子分極を媒介としたRKKY相互作用による磁気転移ならば、Ce原子間距離が長いこと1K程度の転移温度しか期待できない。我々は研究の初期段階で、Al核のT₀以下のNQR分裂の様子から、この転移は磁気転移ではなく、一種の2次構造相転移であろうと提案した。しかし、その後中性子回折実験がなされ、Ce4f電子はc軸方向に0.3μ_B程度の比較的小さい磁気モーメントを持つ反強磁性であると報告された。中性子回折の結論とNQRスペクトルからの結論が一致しておらず、(a)この間の整合を取ることを第1の目的とした。また、相転移の動的側面や、T₀上下でのCe4f電子状態の検討を行うため、観測可能な全てのAlサイトについて、Al核スピン-格子緩和時間T₁の測定を行った。また、(c)同じ結晶構造を持ちながら転移を示さないCeFe₂Al₁₀のAl-NQR実験を行い、重い電子系の現在までの描像の中で新奇相転移の位置づけを検討することも目的とした。

2. 研究結果

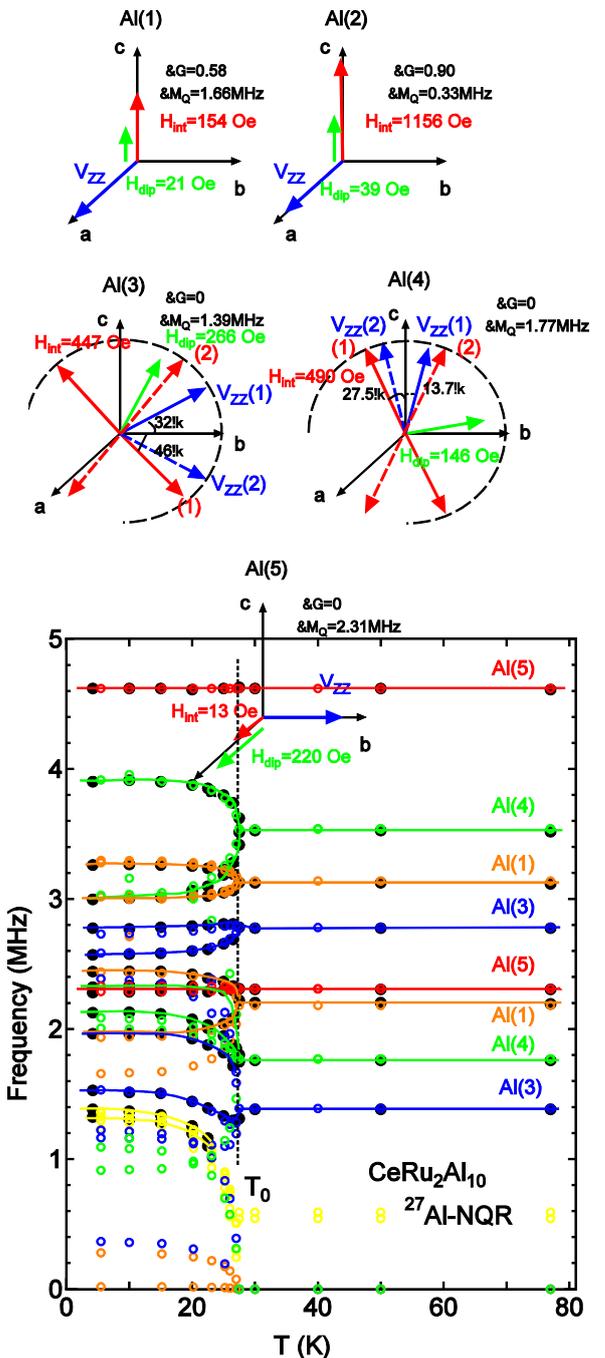
(1) 成果

(a) Al-NQR スペクトルと磁気秩序の整合性

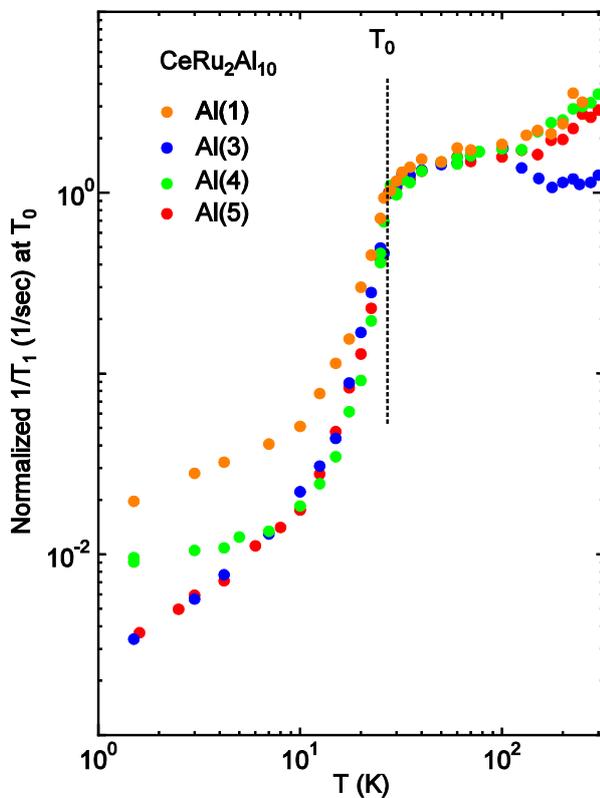
我々は単結晶試料を用いた結晶軸回転Al-NMRを行い、磁気秩序に伴うAl位置での内部磁場H_{int}の有無の検証、H_{int}があるとするならばその方向や強度を測定し、またAl各位置での電場勾配のパラメータ、などをすべて実験的に決定し、NQRスペクトルがどの程度再現できるかを調べた。T=30K(>T₀)とT=10K(<T₀)で測定したパラメータを図式的に示したものが右上図である。これらの値と、図にはしていないがH_{int}(T)/H_{int}(0)を測定し、核スピンハミルトニアンを厳密対角化によってNQRピークをシュミレートしたものが右下図である。NQRスペクトルの再現性は大変良く、このことより、磁気秩序は確定したといえる。

(b) Al核スピン-格子緩和時間T₁による相転移の動的側面

Al(2)サイトを除くすべてのサイトのT₁の温度依存性を測定した。T₀での値で規格化した1/T₁の温度依存性を下図に示す。最も大きな特徴は、



T_0 においてどのサイトでも臨界発散が見られないということである。一般に $1/T_1 T \propto \sum |A(q)|^2 \chi(q)/\Gamma_q$ で与えられる。 Γ_q は q モード揺らぎの特性周波数で、 $\chi(q)$ は q モードの磁化率である。また $A(q) = \sum A(r_i) \exp(iqr_i)$ であり、 r_i 位置にある Ce モーメントと Al 核の結合定数のフーリエ q 成分である。一般に伝搬ベクトル Q を持つ反強磁性転移に近づくと、 $\chi(Q)$ が発散し、また反強磁性相関長 ξ_0 が長くなると Γ_q が slow down するので、 $1/T_1$ は高温より転移温度に向けて発散的に増大する。これを臨界発散と呼んでいる。 $A(Q)$ がゼロになる特殊な位置にあると発散しない場合があるが、 $CeRu_2Al_{10}$ の場合は中性子回折の磁気構造だと、どのサイトでもゼロでなく発散が期待されるが、観測されていない。



$T_0 < T < 100$ K の領域では殆どサイトによらずユニバーサルな振る舞いが見られる。この領域では $1/T_1 \sim (1/T_1)_f$ と局在モーメントの揺らぎを各サイトが共通に見ているためだと考えられる。ただし希薄磁性系であると $1/T_1 \sim$ 一定の関係が期待されるが、図で見られるように $T \sim 60$ K 付近から $1/T_1$ は減少する。これは Kondo coherence の始まりを示唆しているのではないかと考えられる。 $T > 100$ K のサイト毎に異なる振る舞いは、局在 f 電子の寄与と伝導電子によるコリンハ則の寄与が競合する結果であると解釈される。

$T < T_0$ における振る舞いは、ギャップ的な減少の後、サイトによって異なる温度依存性を示している。Al(3), Al(5) サイトは $T_1 T \sim$ 一定の関係である

が、Al(4), Al(1) ではむしろ $1/T_1 \sim$ 一定の関係に近い。 $T_1 T \sim$ 一定を出す機構と、 $1/T_1 \sim$ 一定を出す機構とは全く異なるので、サイトに応じて 2 種類の温度依存性が出るのは不可解である。

(c) 相転移を示さない $CeFe_2Al_{10}$ の NQR/NMR

Al-NQR スペクトルは分裂を示さず、微視的にも相転移は起こらないことを確認した。 $1/T_1$ は ~ 70 K のギャップを持つバンド幅 1200 K 程度の c - f 混成バンドによって記述できる Kondo 半導体的振る舞いと一致する。 $CeRu_2Al_{10}$ の新奇相転移相は Kondo コヒーレンスから価数揺動領域の境界付近で起こることを示唆している。

(2) 問題点等

$1/T_1$ が T_0 で臨界発散を示さないことは、真に磁気秩序が第 1 義的に起こっているのか疑問を抱かせる。何らかの別の主転移機構があって副次的に磁気秩序を起こしている可能性はないだろうか。また、 $1/T_1$ の高温領域の振る舞いを局在モーメントモデルで解釈した。これはランタノイド収縮からの帰結、価数揺動状態、とは一致していない。さらに、 $T \ll T_0$ のギャップ的振る舞いが収まった後の $1/T_1$ にサイト間の統一性がないことは問題である。

3. 今後の展望

T_0 での磁気秩序は確実にになったが、何故 T_0 が高いのかは全く明らかになっていない。この秩序機構の解明、更には新奇相転移相の重い電子系におけるマッピングが重要課題と思われる。

4. 業績リスト

(1) 学術論文 (NQR/NMR 関係)

1. Y. Kawamura, S. Edamoto, T. Takesaka, T. Nishioka, H. Kato, M. Matsumura, Y. Tokunaga, S. Kambe and H. Yasuoka: J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 103701.
2. 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) 学会発表

1. 近藤半導体 $CeFe_2Al_{10}$ の ^{27}Al -NQR: 川村幸裕、枝元慎吾、竹坂智明、西岡孝、加藤治一、松村政博、2010 年 3 月日本物理学会第 65 回年次大会 (岡山大学)
2. $CeRu_2Al_{10}$ の熱輸送特性 (IV): 谷田博司、田中大貴、世良正文、西岡孝、松村政博、2010 年 9 月日本物理学会秋季大会 (大阪府大)

(3) 外部資金

「平成 22 年度科学研究費補助金」基盤研究 C 代表 松村政博 500 千円 (直接経費) 150 千円 (間接経費)

「物性」サブプロジェクト

CeT₂Al₁₀の磁気構造決定～中性子回折測定とNMR測定～

● 加藤 治一（自然科学系理学部門）

1. 研究目的

CeT₂Al₁₀ (T=Ru, Os)は、T₀= 27 K (CeRu₂Al₁₀), 29 K (CeOs₂Al₁₀)でunconventionalな転移を示し⁽¹⁾、Ceのもつf電子系の物理を考えるのに格好の対象の一つである。NQR実験からは当初、T₀以下の秩序相では磁気モーメントがないと報告されていた⁽²⁾一方、μSR実験からは長距離秩序が示唆される^{(3), (4), (5)}などT₀での相転移の実体については激しい議論が続いていた。本研究は秩序相の性質を明らかにすべく、CeRu₂Al₁₀およびCeOs₂Al₁₀について中性子回折実験およびNQR実験を行ったものである。なお、本研究に平行して複数のグループが粉末試料を使って中性子散乱実験を開始していた^{(4), (6)}。それぞれのグループはCeRu₂Al₁₀の秩序相で新たなブラッグピークの観測に成功したものの、①そのブラッグピークが磁気的なものかどうか②ブラッグピークの温度変化が通常の二次相転移のものと同様か、という2点について議論が収束しておらず、また③CeOs₂Al₁₀については超格子ピークそのものが観測されていなかった⁽⁶⁾。本研究は単結晶を用いた中性子回折測定により、①②の疑問についてクリアな解答を与えるものであり、また③について初めてCeOs₂Al₁₀の超格子ピークを観測し、磁気構造を同定した。

2. 研究結果

(1) 成果

日本原子力研究開発機構の施設供用制度を利用して茨城県東海村に在するJRR-3原子炉のガイドホールに備え付けられている装置MUSASIおよびTAS-2を用いて中性子回折測定実験を行った。測定にはCeRu₂Al₁₀およびCeOs₂Al₁₀の単結晶試料を用いた。T₀以下の秩序相においてCeRu₂Al₁₀については(010), (011), (030), (031), (032)の位置に、CeOs₂Al₁₀については(010), (010), (030), (033), (120)の位置にそれぞれブラッグピークを観測した。これらのピークはそれぞれこの系の結晶の空間群Cmcmに対して禁制反射であり、全てT₀以下においてのみ認められる超格子反射である。CeOs₂Al₁₀において超格子反射が観測されたのは本研究が初めてである。散乱ベクトルQの大きさが大きくなると顕著に超格子反射強度は弱く

なり、これらが磁気反射であることがはっきりと示される。秩序相の磁気構造を決定するために、Ceが秩序モーメントを持ちそれらが図1の内挿図にあるような一様反強磁性の磁気構造を持つと仮定し、散乱強度の計算を行って実験で得られた面反射強度と比較した。図1のように計算と実験値はよい一致を見せ、仮定した磁気構造が妥当であることを示している。この磁気構造はKhalyavin, AdrojaらがCeRu₂Al₁₀について提唱したもの⁽⁴⁾と本質的には同じものである。本研究ではCeRu₂Al₁₀については磁気構造が従来のモデルでよいことをより高い精度で確認したし、CeOs₂Al₁₀についてはその磁気構造を初めて同定できた。見積もられた秩序モーメントの大きさは0.42 μ_B (CeRu₂Al₁₀) 0.29 μ_B (CeOs₂Al₁₀)であった。

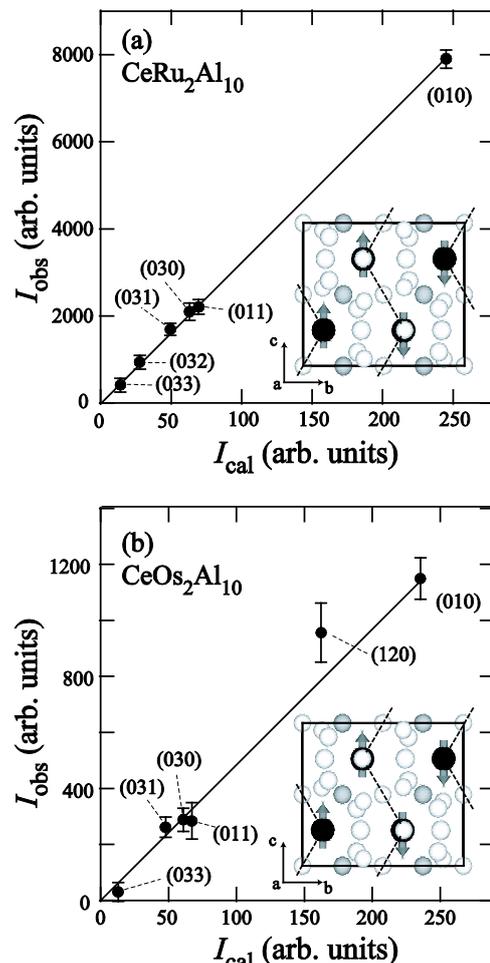


図1 CeT₂Al₁₀の超格子強度。縦軸は実測値、

横軸は挿入図の磁気構造から求めた計算値。

Khalyavin, Adrojaらのグループは μ SRの実験から T_0 より低い温度である $T^* = 12$ K ($\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$), 15K ($\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$) で第2の相転移が起こる可能性に言及している^{(4), (6)}。彼らはまた 1. の②で示したように、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ のブラッグピークの温度変化が T^* で異常を示すのではないかと、これが第2の相転移のもう一つの証拠かもしれないと述べていた⁽⁴⁾。本研究ではこれを確かめるため、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ および $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ の超格子ブラッグピークの温度変化を詳細に調べた。図2に示すようにいずれの系についても超格子ブラッグピークの強度は T_0 以下で単調増加を示す。本研究では単結晶試料を使用したことで超格子散乱のresolutionは粉末試料を用いたそれよりもはるかに高く、より信頼性が高い結果である。超格子ピークの単調な温度変化からは、秩序モーメントが T_0 以下で単調に成長し磁気構造自体は変化しないとみるのが極く自然であり、この結果からは第2の相転移が存在することに肯定的な証拠は得られない。

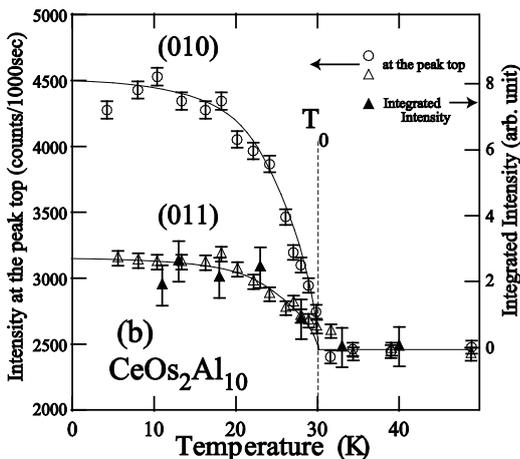
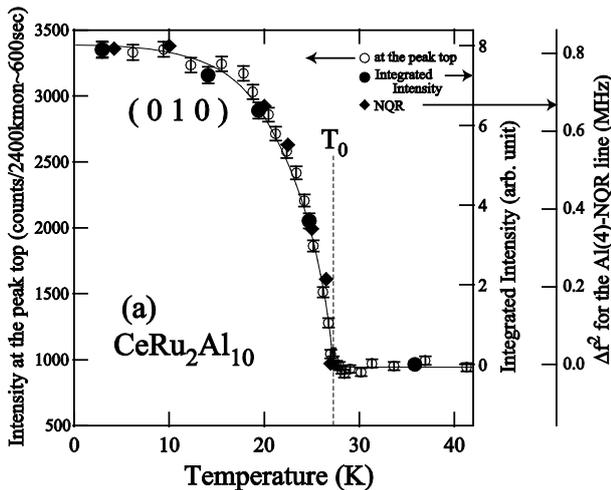


図2 $\text{CeT}_2\text{Al}_{10}$ の超格子ピークの温度変化

最後にNQRスペクトルの結果についてふれておく。 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ はすでに松村らによる報告があるが⁽²⁾、 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ については加藤・松村が本プロ

ジェクトのもと共同して新たに測定を行った。両者のスペクトルは共通した振る舞いを見せる。すなわち、秩序相においてはアルミサイトのNQR信号が二本に分裂する。この分裂は結晶学的な歪みによるものと当初解釈されていた⁽²⁾が、中性子散乱による磁気構造決定を受け、加藤・松村が詳細に検討し直した。その結果、スペクトル分裂は提案されている磁気構造から生じる内部磁場を受けたものとして整合的な説明ができることが分かった。詳細は松村の報告に譲るが、ここで特に強調しておきたいのは、NQR実験から見積もられた内部磁場の大きさ(図2(a)の◆に対応する)は、中性子散乱における超格子ブラッグピークの温度変化と同じく T_0 以下で単調に減少していることである。つまり、NQRというアルミ核をプローブとした微視的な観点からも T_0 以下で更なる相転移やスピncyアントなどの磁気異常が起こっていないことが示唆される。

まとめると、単結晶を用いた中性子散乱実験およびAl核NQR実験により、 $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ および $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ の磁気構造がはっきりと確認・同定された。また、 T_0 以下では第2の相転移が起こっていないようである。

(2) 問題点等

秩序モーメントの大きさはCeのf電子が局在した場合や高温相での有効磁気モーメント($\sim 3 \mu_B$)に比べて著しく小さくなっている。この理由として結晶場の効果や近藤効果による伝導電子の遮蔽効果が考えられるが、定量的な解析はまだである。また、 T_0 以下での秩序相がどのようなものであるか(how)は明らかになったが、なぜ(why)そのようになるかは全く明らかでない。

3. 今後の展望

2. (2)で述べたように、次の課題はこの転移のdriving forceがなにか、なぜ一般のCe系に比べて異常に高い温度で転移が起こりうるのかということである。本論では触れなかったが T_0 での秩序に先立ち $T_{\chi \text{max}} \sim 29$ K ($\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$), 40 K ($\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$)で帯磁率に極大が表れ、またその温度付近で電子構造に「ギャップ」様の励起が現れるという報告もある^{(4), (5), (6), (7)}。この「ギャップ」の形成と磁気秩序は何らかの関連があるかもしれない。未だ明らかになっていない $T_0 \cdot T_{\chi \text{max}}$ における結晶構造・動的磁性・電子構造の変化に特に着目して測定を積み重ねていくことが系の理解に重要であろう。

- (1) T. Nishioka, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (2009) 123705:
 (2) M. Matsumura, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 78 (2009) 123713:
 (3) S. Kambe, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 79 (2010) 053708:
 (4) D. D. Khalyavin, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010) 100405(R):
 (5) D. T. Adroja, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010) 1004405:
 (6) J. Robert, et al., *Phys. Rev. B* 82 (2010)

4. 業績リスト

(1) 学術論文

○本研究の中性子散乱実験について次の Letter 論文を投稿中である。H. Kato, R. Kobayashi, T. Takesaka, T. Nishioka, M. Matsumura, K. Kaneko, and M. Metoki, "Magnetic Structure Determinations of CeT_2Al_{10} (T = Ru and Os): Neutron Diffraction Studies with Single Crystals" submitted to J. Phys. Soc. Jpn.

○ $CeOs_2Al_{10}$ の NQR 測定については次の論文が印刷中である。H. Kato, T. Takesaka, R. Kobayashi, T. Nishioka, M. Matsumura, Y. Tokunaga, S. Kambe, "A NQR study of $CeOs_2Al_{10}$ " to be appeared in J. Phys: Cond. Mat. (査読有り)

○ $CeRu_2Al_{10}$ のスペクトル再解釈については次の論文を準備中 H. Kato, M. Matsumura, T. Nishioka, "Reconsideration on the NQR spectrum of $CeRu_2Al_{10}$ "

(2) 紀要

該当なし

(3) 報告書

○加藤治一 「課題番号 2010A-A51『 CeT_2Al_{10} (T=鉄属元素) および R_3Al_{11} (R=Pr, Nd) の結晶・磁気構造解析』の報告書」日本原子力研究開発機構施設供用に関する成果報告書

○加藤治一 「課題番号 2009B-A19『 CeT_2Al_{10} の結晶・磁気構造解析』」日本原子力研究開発機構施設供用に関する成果報告書

(4) 学会発表

[国際会議]

○H. Kato, et al. 「The ordered state of $CeOs_2Al_{10}$: NQR and neutron diffraction studies」重い電子国際会議 (ICHE2010) (2010年9月、首都大学東京)

○H. Kato, et al 「A NQR study of $CeOs_2Al_{10}$ 」SCES2010 (2010年7月、サンタフェ)

[国内学会]

○加藤治一他 「 $ACu_3Ru_4O_{12}$ (A=Ca, Sr, La, Pr) における NMR 測定」日本物理学会第66回年会 (2011年3月、新潟)

○大谷光明他 「二次元化合物 Ce_xO_yCuS における電気伝導性」日本物理学会中国支部・四国支部学術講演会 (2010年7月、高知)

○安部俊克他 「A サイト秩序型規則ペロブスカイト系 $RCu_3Ru_4O_{12}$ の Cu-NMR 測定」日本物理学会中国支部・四国支部学術講演会 (2010年7月、高知)

○高町昌都他 「二重ペロブスカイト酸化物 $LaKFeMoO_6$ の合成と NMR 測定」日本物理学会中国

支部・四国支部学術講演会 (2010年7月、高知) [ワークショップ・シンポジウム]

○H. Kato, et al., 「A NQR/NMR Study of an A-site Ordered Perovskite System, $RCu_3Ru_4O_{12}$ (R = Ca, Sr, La and Pb)」 International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated Complex Sciences: From Non-Living to Living System (2010年10月 京都)

○加藤治一他 「 $CeOs_2Al_{10}$ の中性子回折」新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」～希薄 f 電子格子系の新しい秩序～ワークショップ (2010年8月、高知)

○加藤治一 「課題番号 2010A-A51『 CeT_2Al_{10} (T=鉄属元素) および R_3Al_{11} (R=Pr, Nd) の結晶・磁気構造解析』の報告書」JRR-3 シンポジウム (2011年2月、東海村)

○加藤治一 「ダブルペロブスカイト系における NMR 測定—ランダムポテンシャルが微視的磁性に与える影響—」徳島大学大野先生退官記念講演会 (2010年5月、徳島)

(5) セミナー等の開催

なし

(6) 地域貢献活動

○加藤治一 SPP 「超伝導を知る」主講師 (2010年8月)

(7) 外部資金

「平成22年度科学研究費補助金」若手研究(B) 『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』 代表 900 千円 (直接経費) 270 千円 (間接経費)

「平成22年度科学研究費補助金」基盤研究(C) 『空間反転対称性のない重い電子系の量子臨界点近傍の磁性と超伝導の微視的研究』 研究分担者 50 千円 (直接経費)

「平成22年度科学研究費補助金」基盤研究(C) 『Ce-T-Al (T=遷移金属元素) 系の純良単結晶育成と冷凍機による物性測定』 研究分担者 10 千円 (直接経費)

「共同研究」該当なし

「受託研究」該当なし

「奨学寄付金」該当なし

(8) その他

該当なし

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

電子ではなくイオンが電荷担体となる多結晶無機固体化合物はイオン伝導性セラミックスと呼ばれている。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る。これはコスト的に問題があるのはもちろんである。さらに加えて、無駄なエネルギー消費を防ぐための電力電池材料となるべきイオン伝導性セラミックスが、それを得るためにまずエネルギーを大量消費するという、大きな矛盾を抱えることとなる。よ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. タングステン酸アルミニウム $Al_2(WO_4)_3$ の新規合成プロセスの開発

結晶化に必要な温度を下げるため、まず液相の出発物質から非晶質の前駆体を合成することにした。タングステン酸ナトリウム水溶液、酢酸アルミニウム水溶液を所定の割合で混合し、ガラス密閉容器に封入した。恒温槽で 70°Cにおいて 24

時間保持した後、吸引濾過、洗浄および乾燥を行い、粉末試料を得た。

今回得られた前駆体粉末を TG-DTA 測定したところ、約 420°Cにおいて吸熱を伴う重量減少、約 620°Cにおいて重量変化のない発熱がみとめられた。どちらかがタングステン酸塩の結晶化に対応するものと考え、各温度で焼成し XRD 測定をおこなって結晶相の変化を調べた。Fig. 1 にこの XRD パターンを示す。

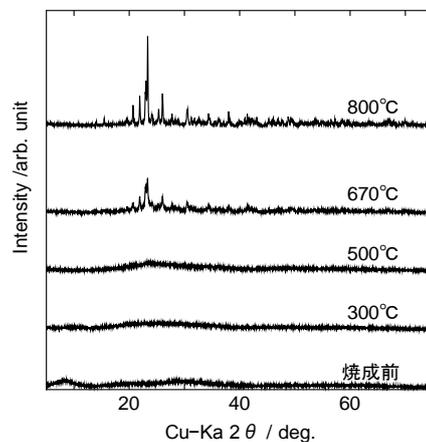


Fig. 1. 各温度で焼成した試料の XRD パターン

Fig. 1 の結果から前駆体は室温から 500°Cまで非晶質であることがわかった。670°C焼成の時に初めて結晶相タングステン酸アルミニウムのピークを認めることができた。すなわち結晶化は TG-DTA の示した約 620°Cの発熱変化であることが明らかになった。従来の合成法では結晶化は 800°Cを必要としたことと比較すると、大幅な温度低下の効果が認められた。

また出発物質にモリブデン酸ナトリウムを加え同様の反応プロセスを経由することにより、より高いイオン伝導性を期待できる固溶体である $Al_2(WO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ を全率合成できることもあきらかになった。

以上のように、水溶液を出発物質として数十°Cで保持し反応性に富む非晶質前駆体を合成したところ、焼成温度と時間を大幅に低くすることができた。省エネルギー型の新規な合成プロセスとして、多種のイオン伝導性物質の合成に応用可能であると思われる。

2. タングステン酸スカンジウム $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ の結晶構造と電気的物性の検討

水熱合成したタンタム酸スカンジウム $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ のXRD測定結果についてRietveld法により結晶構造の精密化を行った。

結晶構造中でのイオンの伝導経路に関する研究は数多くあり、特にNASICON型の場合、イオン伝導経路に存在するinterstitialなサイトが大きな役割を果たすことが知られている。しかしタンタム酸塩についてはまだ詳細があきらかになっていない。そこで $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ においてスカンジウムイオンが結晶構造中を移動する経路を予想し、Fig. 2に示すようなinterstitialなサイトが存在する初期モデルを作成した。

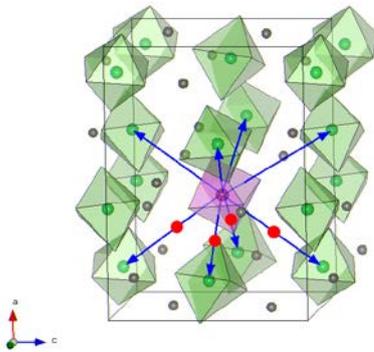


Fig. 2. タングステン酸スカンジウムにおいてイオン伝導に利用される interstitial なサイトの予想図

このモデルを用いて Rietveld 解析を行ったところ、より小さい Rwp を示すことがわかった。こうして算出されたサイトを利用して、各結晶軸方向のイオン伝導経路を考察した。

a 軸方向および b 軸方向の経路を考えると、すべての経路はスカンジウム-酸素配位多面体の各面の中心を通っていた。これは結晶学的な障害が少なく、非常に有利な経路であると思われる。

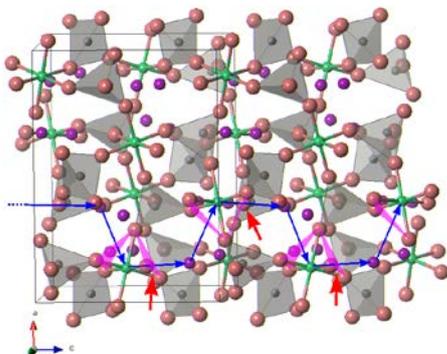


Fig. 3. タングステン酸スカンジウムにおいて予想される c 軸方向のイオン伝導経路

しかし c 軸方向の経路を考えたところ、Fig. 3 に示すように配位多面体の各面の偏った部分を経由せざるをえないことがあきらかになった。

単結晶の $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ について報告された電気伝導度測定によると、a、b 軸方向の電気伝導が有利であり c 軸方向は不利である異方性が報告されている。今回算出することができたサイトを利用したイオン伝導経路の考察はこの実験結果を説明することができる。

以上のように Rietveld 法による構造精密化を用いて仮想的 interstitial サイトを決定し伝導経路を考察することにより、タンタム酸塩結晶格子におけるイオン伝導の異方性を説明することができた。

3. NASICON 型結晶構造を持つ新しい多価イオン伝体の合成と電気的物性

NASICON型の結晶構造をもつリン酸ニオブ酸化合物は3価、4価等の多価イオンが伝導するイオン伝導体になることが知られている。今回は高温固相反応法により $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ およびその固溶体を合成した。

固溶体、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ についてXRDデータから格子定数を算出したところ、Ti量xに依存して斜方晶の格子定数a、b、cが変化することがわかった。しかし直線的な変化ではなく、イオン伝導性物質に特有なベガード則との非一致性を示した。

ま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、アレニウスプロットにおいていずれも良い直線性を示した。このことから低温と高温においてイオン伝導メカニズムは変化がないものと思われる。

600°Cでの電気伝導度 σ を固溶体のTi量xに対してプロットした結果をFig. 4に示す。両端成分において高いイオン伝導性を示し、かつ固溶量に応じて、xが0.5の時を極小とする特徴的な変化を示すことが明らかになった。それぞれの端成分においては、イオン伝導の寄与はジルコニウムまたはチタンであることが予想される。このような固溶体におけるイオン伝導度の組成依存性についてはリチウム-ナトリウム混合イオン伝導性についても報告されている。今回得られたデータはジルコニウム-チタンの混合イオン伝導性に対応する可能性があり、非常に重要である。今後も引き続き詳細な検討が必要である。

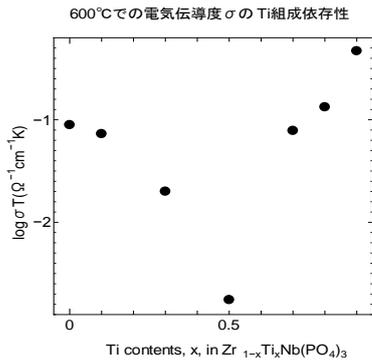


Fig. 4. 電気伝導度 σ の固溶体組成 Ti 量 x に対する変化

(2) 問題点等

1. 今回 Rietveld 解析をおこなったのは室温における XRD 測定データであった。イオン伝導メカニズムを知るためには 500°C 以上の高温における結晶構造を精密化することが望ましいと思われる。次年度は高温データの解析に着手する予定である。

2. 今回合成できた NASICON 型 $\text{ZrNb}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{TiNb}(\text{PO}_4)_3$ およびその固溶体において、チタン・ジルコニウムの寄与を分離できていない。時間がかかる実験（1 回の Run に数ヶ月）であるが直流電気分解を行い、伝導イオン種を見極めるべきである。

3. 今後の展望

今年度確立できた新規な合成プロセスを用いて、タングステン酸アルミニウム以外のイオン伝導性固体の合成を試みる予定である。少ないエネルギーで合成した純度の高い結晶性の良い試料を用いて、さらに結晶構造解析および電気的物性の解明に関する実験を進める予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. “Crystallographic study of lead-substituted hydroxyapatite synthesized by high-temperature mixing method under hydrothermal conditions”, Kongjun Zhu, Jinhao Qiu, Hongli Ji, Kazumichi Yanagisawa, Rie Shimanouchi, Ayumu Onda, Koji Kajiyoshi, *Inorganica Chimica Acta*, Volume 363, Issue 8, 5 May 2010, Pages 1785–1790.

2. “Synthesis of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ by two distinct processes by hydrothermal reaction and solid-state reaction”, Yuhei Matsumoto, Rie F. Shimanouchi, Hitoshi Nishizawa, submitted to *Chemistry of Materials*.

3. “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Ionic Conductive Metal Tungstates”, Rie F. Shimanouchi, Takaaki Tsuji, Ryusuke Yagi, Yuhei Matsumoto, Hitoshi Nishizawa, submitted to *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.

(2) 学会発表（国内学会 7 件、国際学会 2 件）

1. “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Ionic Conductive Metal Tungstates”, Rie F. Shimanouchi, Takaaki Tsuji, Ryusuke Yagi, Yuhei Matsumoto, Hitoshi Nishizawa, 3rd International Congress on Ceramics (ICG3) Osaka, JAPAN, November 14–18, 2010.

2. “NASICON 型化合物の合成と焼結特性”, 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, 愛媛, 2010 年 11 月 26–27 日) .

3. “イオン伝導性固溶体の合成と電気的物性”, 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, 愛媛, 2010 年 1 月 26–27 日)

4. “アルミニウムイオン伝導体の合成と物性評価”, 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, 愛媛, 2010 年 11 月 26–27 日)

5. “タングステン酸アルミニウムの新規合成プロセス”, 大道知未, 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, 愛媛, 2010 年 11 月 26–27 日) .

6. “Electric properties and crystal structures of $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ (M=Sc, Y, In) synthesized hydrothermally”, Rie F. Shimanouchi, Takaaki Tsuji, Hitoshi Nishizawa, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010) Honolulu, Hawaii, USA, December 15–20, 2010.

7. “NASICON 型イオン伝導性セラミックスの固化体の作成”, 太田浩平, 島内理恵, 西澤均, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会(日本セラミックス協会基礎科学部会, 岡山, 2011 年 1 月 11–12 日)

8. “タングステン酸アルミニウムの合成プロセスによる形態制御と結晶構造”, 松本有平, 島内理恵, 西澤均, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会(日本セラミックス協会基礎科学部会, 岡山, 2011 年 1 月 11–12 日) .

9. “リン酸ニオブ系固溶体の合成と電気的特性”, 木下桂, 島内理恵, 西澤均, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会(日本セラミックス協会基礎科学部会, 岡山, 2011 年 1 月 11–12 日) .

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 $SU(5)$ 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電子系での『多重極限環境下の物性』の理解に繋がる可能性をも秘めており、重要な研究対象であるといえる。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。それらの相転移を調べる目的で、まずは南部・Jona-Lasinio (NJL) 模型を拡張し、ハドロン側は核子（陽子・中性子の総称）多体系として対称核物質を考え、核物質の飽和性が再現されるモデルを構築した。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見た。NJL 模型は強い相互作用を持つ“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ので、もちろん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。零温度では密度を上げていくと、まずはカイラル対称性が回復したのち、1次相転移で核物質相がクォーク物質相へ転移することを示した。

上記 NJL 模型による扱いでは、閉じ込めの問題の困難さのため、核子を基本粒子として扱った。そこで、引き続き、核子多体系とクォーク多体系の相転移を調べる第2の理論模型として、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）を用いて考察した。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も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た。この解を用いて、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、基底状態のエネルギーを比較することにより調べた。粒子空孔対と粒子対相互作用の相対的な強さと、クォーク数の関数として相図を与えた。

(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、統一したモデルで相転移を扱い得ないのが弱点である。しかしながら、クォーク閉じ込めの問題が極めて解決困難な現状では、有効模型を用いた研究は多くの研究者が実施しているところであり、現状ではやむを得ないと考えられる。一方、カラー対相互作用するクォーク・ボン模型では、クォーク閉じ込めは入っていないものの、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。現状ではバリオン数が有限に限られた計算であるため、これを核物質、クォーク物質へ拡張する方法論が必要である。

3. 今後の展望

拡張された NJL 模型においては、対称核物質とクォーク物質の相転移を有限密度で考察したが、これを有限温度にも拡張することが必要である。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・クォーク系が如何なる相構造・相転移を示すかは、今後の本研究の注目すべき課題である。また、重い原子核（いわゆる中重核）では対相互作用が重要であることから、核物質側で核子対相互作用を導入することも課題である。もちろん、クォーク物質側では低温・高密度ではカラー超伝導相の実現可能性が議論されているので、このモデルでもその可能性を吟味することが必要であろう。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は、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。

同様な課題は、対相互作用を持つクォーク・ボソン模型に対しても存在するが、この模型は $su(4)$ 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る。カラー $su(3)$ 対称性のみ保持するように $su(4)$ 対称性を破る相互作用を入れて、強い相互作用のクォーク系のモデルとして核物質・クォーク物質の相構造・相転移を分析していくことが今後に残されている課題であるが、クォーク・ボソン模型で興味深いことは、その $su(4)$ 動的対称性自身にもある。例えば $su(4)$ 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。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

- (i) Y. Tsue, J. da Providencia, C. Providencia and M. Yamamura, First-Order Quark-Hadron Phase-Transition in a NJL-Type Model for Nuclear and Quark Matter --- The Case of Symmetric Nuclear Matter ---, Progress of Theoretical Physics Vol. 123, No6 (2010), pp. 1013-1028.

(2) 紀要

(3) 報告書

(4) 学会発表

- (i) 津江保彦, J. da Providencia, C. Providencia, 山村正俊, “拡張された NJL 模型でのクォーク・ハドロン相転移” 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010/9/14
- (ii) 関口昂臣、石黒克也、津江保彦, “有限温度 QCD における状態方程式とトポロジカルな自由度” 日本物理学会中国支部・四国支部 2010 年度支部学術講演会, 2010/7/31
- (iii) 李東奎, 津江保彦 “拡張された NJL モデルによる有限温度クォーク・ハドロン相転移” 日本物理学会中国支部・四国支部 2010 年度支部学術講演会, 2010/7/31
- (iv) 津江保彦, C. Providencia, J. da Providencia, 山村正俊 “ $su(4)$ 代数構造を持った対相互作用するクォーク模型での基底状態” 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011/3/28

(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

RKCラジオ公開講座 (8/15放送分) 「極限状況での素粒子たち」

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のに、原子核の質量データに着目した。原子核から2つの陽子を分離するのに必要なエネルギーの実験値に着目し、対称エネルギーの密度依存性が比較的きつい状況が好まれる傾向を明らかにした。また、原子核の圧縮性液滴モデルを用いて、この傾向が表面对称エネルギーの性質から理解できることを明らかにした。

・核物質の対称エネルギーの密度依存性が、中性子ドリップ線に与える影響は軽元素で顕著であること、その背景には表面对称エネルギーがからんでいることを明らかにした。

・超新星物質中のパスタ状原子核の平衡形状を調べ、曲率効果を加味してもなお、gyroid 相と呼ばれる奇妙な形状は現われないことを明らかにした。

・重核+重核反応の全反応断面積の測定値は、原子核を完全に吸収的な球（くろたま）とみなすモデルによる予測値を優位に上回っていることがわかった。差はクーロン分解によってもたらされると解釈するのが自然であること、またそれが故に、クーロン分解を勘案していないにもかかわらず測定値をほぼ再現する Tripathi 反応断面積公式の問題点が明らかになった。

(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。

・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与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どうかは、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. Oyamatsu and K. Iida: Symmetry energy at subnuclear densities deduced from nuclear masses, *Phys. Rev. C* **81**, 054302 (2010).

・ K. Oyamatsu, K. Iida, and H. Koura: Neutron drip line and the equation of state of nuclear matter, *Phys. Rev. C* **82**, 027301 (2010).

・ A. Ohnishi, D. Jido, A. Dote, H. Fujii, S. Hirenzaki, T. Hyodo, K. Iida, and M. Tachibana (eds.): *New Frontiers in QCD 2010: Exotic Hadron Systems and Dense Matter*, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **186**, 1-571 (2010).

(2) 紀要

・ A. Kohama, K. Iida, and K. Oyamatsu: Study of nuclear matter density distributions using hadronic probes, in *Proceedings of New Faces of Atomic Nuclei*, Okinawa, November 2010.

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表

・ 親松和浩、飯田圭、小浦寛之：核物質の状態方程式と中性子ドリップライン、日本物理学会 2010 年秋季大会、北九州、2010 年 9 月 12 日。

・ 小濱洋央、飯田圭、親松和浩、岩瀬広、仁井田浩二：重核+重核反応の全反応断面積：高エネ

ルギー領域の振舞い、日本物理学会 2010 年秋季大会、北九州、2010 年 9 月 12 日。

・ 中里健一郎、飯田圭、親松和浩：原子核パスタと曲率効果、日本物理学会 2010 年秋季大会、北九州、2010 年 9 月 13 日。

・ A. Kohama, K. Iida, and K. Oyamatsu: Black-sphere approximation to nuclei and its application to reactions with neutron-rich nuclei, *French-Japanese Symposium on Nuclear Structure Problems*, Wako, January 7, 2011.

・ 飯田圭：核物質に関するいろいろな話題、研究会「バリオン物質と中性子星」、盛岡、2011 年 1 月 29 日。

・ 飯田圭：核物質の状態方程式と超新星物質中の原子核、研究会「超新星からのマルチメッセンジャー」、東京、2011 年 3 月 2 日（予定）。

・ 飯田圭：中性子星物質の多彩な物性、日本物理学会第 66 回年次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」、新潟、2011 年 3 月 27 日（予定）。

・ 小濱洋央、飯田圭、親松和浩：核子 - 核子全断面積とくろたま模型、日本物理学会第 66 回年次大会、新潟、2011 年 3 月 28 日（予定）。

(5) セミナー等の開催

・ 小濱洋央氏（理研）に「原子核反応の基礎データとその応用」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）

・ 大阪府立北千里高等学校出前授業講師（2010

年11月4日)

(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、非平面性に由来する電子的性質の変化の研究の一環として、先ず研究での基準となる平面の構造体である共役系化合物における置換基効果、電子的伝達について計算化学より調べることにした。

ベンゼン系の置換基効果については、置換基効果を定量化した Hammett 式があり、置換基の電子的効果を誘起効果と共鳴効果に分ける拡張 Hammett 式へと展開された。しかしながら、多環芳香族については、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、系統的なまた広範な置換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カチオン中間体を含め、容易に実行可能である。また、ヒドリド移動の平衡反応がベンゼン系において、実験と同等の精度が確認され、溶媒の役割に応用されている。

これらの点を考慮し、多環芳香族化合物における置換基効果解析により、平面共役系化合物の電子伝達について研究を行った。

ベンゼン系で適応される湯川-都野式は、メタ位とパラ位の誘起効果が同じと仮定するので縮合環では、カチオン炭素と結合していない環の置換基では、共役可能な置換位置と不可能な位置により誘起効果の大きさが異なり、置換基効果のプロットの直線相関線からのずれがある。また、6位置換アントラセン誘導体の σ_m^0 に対するプロットでは、電子供与可能な置換基が相関直線の上方に、電子吸引可能な置換基が下方にずれている。これは、多環芳香族化合物では反応中心と共役できない場合でも縮合環があれば共役していることを意味している。したがって、多環芳香族化合物では、 σ_i , σ_{π^+} , σ_{π^-} の置換定数を用いた LSFE 式 ($\Delta E = \rho_i \sigma_i + \rho_{\pi^+} \sigma_{\pi^+} + \rho_{\pi^-} \sigma_{\pi^-}$) で解析しなければならない。解析結果を表に示した。すべての置換位置で相関係数が 0.96 以上である。

表の結果から、(1)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 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。(2)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 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。(3) ρ_{π^+} 値は同じ環の置換では共役可能な位置での絶対値が大きい。(4) 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。(5) どの置換位置においても ρ_{π^+} 値は ρ_{π^-} 値より大きい。(6) ρ_{π^-} 値は置換位置による変動が小さい。

2. 研究結果

(1) 成果

研究には、図に示したベンゼン環が縮合したナフタレン、アントラセン、フェナントレンの1位の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した。

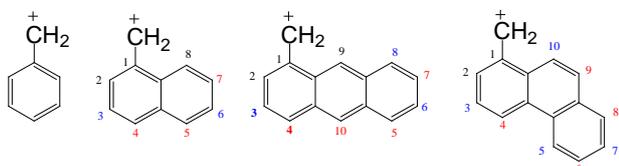


表 各置換位置でのLSFE解析結果(各反応定数と相関係数)

系の種類		ρ_i	ρ_{π^+}	ρ_{π^-}	相関係数R
ベンゼン	メタ位置換体	-27.45±3.06	-18.88±2.80	-10.87±4.86	0.990
	パラ位置換体	-23.12±5.54	-57.33±5.06	-24.36±8.80	0.990
ナフタレン	3位置換体	-25.33±3.38	-13.80±3.09	-9.63±5.38	0.984
	4位置換体	-17.20±4.37	-47.16±3.99	-20.49±6.95	0.990
	5位置換体	-15.95±3.07	-22.91±2.81	-12.60±4.89	0.987
	6位置換体	-19.08±2.53	-16.23±2.31	-11.15±4.03	0.989
	7位置換体	-17.91±3.23	-33.51±2.95	-13.98±5.13	0.991
アントラセン	3位置換体	-23.14±2.93	-10.49±2.68	-8.19±4.66	0.984
	4位置換体	-10.75±3.08	-41.04±2.82	-25.55±4.91	0.994
	5位置換体	-11.12±2.55	-15.31±2.33	-10.27±4.06	0.981
	6位置換体	-14.63±2.08	-18.60±1.90	-9.95±3.30	0.989
	7位置換体	-14.94±2.72	-26.09±2.49	-11.64±4.33	0.990
	8位置換体	-10.23±2.25	-8.45±2.06	-9.82±3.58	0.976
フェナントレン	10位置換体	-16.00±2.88	-14.60±2.63	-13.28±4.58	0.984
	3位置換体	-21.27±3.05	-13.43±2.79	-10.36±4.86	0.984
	6位置換体	-14.17±2.38	-21.22±2.17	-9.27±3.79	0.989
	7位置換体	-14.70±1.89	-13.04±1.72	-9.56±3.00	0.990
	8位置換体	-11.64±2.62	-13.20±2.40	-10.21±4.17	0.979
	9位置換体	-9.01±2.67	-27.17±2.38	-18.32±4.15	0.966

これらの結果は反応中心と置換基の位置が近いほど ρ_i 値は大きく、反応中心と共役可能な位置では ρ_{π^+} 値が大きくなる、とおおまかにまとめられる。

(2) 問題点等

各置換位置での置換体の構造最適化計算で明らかになったことであるが置換位置によっては置換基の配向が同じではないことがあり、置換基の電子的効果が必ずしも同じとして取り扱えない。これが置換基による効果の解析を複雑にする可能性がある。また、さらに縮合環を増やした化合物の計算を行い、平面共役系での置換基効果解析を行い、電子伝達の規則性を明らかにすることが必要である。

3. 今後の展望

さらに拡張した平面共役系での置換基効果解析を行うのと同時に、非平面共役系での置換基効果解析を行う。また、置換基の加成則が成立するか、確認しておくことが必要ある。さらに置換基効果として炭素のカチオンとの共役を計算したが、アニオンに対しても実験を拡張することも必要である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

Ryoji Fujiyama, Md. Ashadul Alam, Aiko Shiiyama, Toshihiro Munechika, Mizue Fujio and Yuho Tsuno, "The β -silicon effect. 4: substituent effects on the solvolysis of 1-alkyl-2-(aryldimethylsilyl)ethyl trifluoroacetates", *J. Phys. Org. Chem.*, **23**, 819–827 (2010).

(2) 紀要

なし

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表

藤山 亮治・東田 堂志・金野 大助・藤尾 瑞枝, "カルボランの置換基効果に関する計算化学的研究", 第21回基礎有機化学討論会(名古屋), 9月11-13日。

藤山亮治、横北卓也、齊藤孔太, "単糖のケミカルシフトとスピン-スピン結合定数の計算化学的研究", 西日本大会(熊本), 11月6, 7日。

(5) セミナー等の開催

(6) 地域貢献活動

出張講義(岡豊高校)

(7) 外部資金

「平成22年度科学研究費補助金」 基盤研究C

代表 0千円(直接経費) 0千円(間接経費)

「共同研究」

「受託研究」

「奨学寄付金」

(8) その他

溶媒が有機反応に及ぼす影響に関する研究

● 金野 大助 (自然科学系理学部門)

1. 研究目的

水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) や水素化リチウムアルミニウム (LiAlH_4) などの金属ヒドリドを用いた水素化還元により望みの立体を有する化合物を得るためには何らかの方法で立体制御する必要がある。しかし金属ヒドリド試薬による水素化還元の詳細な反応メカニズムや選択性発現機構には未だ不明な点が多く、選択性の理論的予測は現在においても未解決の問題として残っている。本研究課題では、主にヒドリド試薬による水素化還元反応のメカニズムを解明するため、実験的手法に加え、分子軌道計算および分子動力学シミュレーションを用いて、溶媒中における反応基質や試薬のダイナミクスを調べ、その結果を基にこの反応のメカニズム解析を試みている。

2. 研究結果

(1) 成果

水素化ホウ素ナトリウムはこれまで、溶媒中においては Na^+ と BH_4^- が溶媒和の影響によって完全に解離して存在しているのではないかと考えられてきたが、分子動力学シミュレーションの結果、メタノール溶媒中においても Na^+ と BH_4^- は常に相互作用しており、シミュレーション中でこれらが一定以上の距離に離れた状況は観察されなかった。さらに、 Na^+ と BH_4^- の結びつきの強さを定量的に測るため、熱力学的積分法とブルームーン法を用いて Na^+ と BH_4^- の解離に伴う自由エネルギーの変化を計算したところ、解離には 4 kcal mol^{-1} 以上のエネルギーが必要であることがわかった。これらの計算結果から、 Na^+ と BH_4^- は水素化還元の際にも反応を通して常に相互作用していると予測されたため、アセトンの NaBH_4 による水素化還元反応について、ナトリウムイオンが BH_4^- と結合形成し得る距離に存在している遷移状態構造を密度汎関数法 (DFT) 計算により探索した。その結果、ケトンのカルボニル酸素と BH_4^- 上のヒドリドの一部がナトリウムイオンに配位した遷移状態構造がB3LYP/6-31+G(d)レベルの計算により求められた。さらに、先に行ったCar-Parrinelloの分子動力学シミュレーションにおいて、3つの溶媒分子が常にナトリウムに配位していたことを考

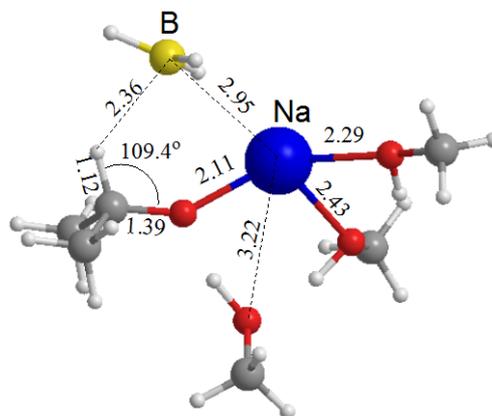


Figure 1. Optimized transition structure of NaBH_4 reduction of acetone with three solvent molecules (methanol).

慮して、溶媒分子をあらわに含めた上で遷移状態についてDFT計算を行ったところ、 BH_4^- やケトンに加え、溶媒分子もナトリウムイオンに配位した遷移状態が最適化構造として得られた (Figure 1)。次にそれぞれの遷移状態構造についてIRC計算により反応の初期錯体を求めた上で活性化エネルギーを算出したところ、この系における反応では溶媒分子の存在によって活性化エネルギーが著しく減少することが認められた。そこで置換シクロヘキサノン系の NaBH_4 還元について、今回新しく示唆された溶媒配位型の遷移状態構造を求め、得られたエネルギーからジアステレオ面選択性の予測計算を行った。その結果、予測された生成比は実験値を再現することとなった (Table 1)。以上の結果より、 NaBH_4 によるケトンの水素化還元反応においては、溶媒の存在が反応速度および反応選択性に影響を及ぼしていることが示唆され、また、今回求められた溶媒配位型の遷移状態構造の妥当性および選択性予測に対しての有効性が示された。

(2) 問題点等

本研究は有機化学実験による実証実験および量子化学計算による理論研究の両面から課題解明に取り組んでいる。反応機構の本質を探るためには対象とする化合物をより単純なものにすべきであるが、単純な分子構造を持つ有機化合物は一般に沸点が低いため常温で気化しやすく、実験的手法による研究では取り扱いが難しい。一方、

対象とする化合物の分子量を大きくすると、配座異性や分子内相互作用などの有機反応に影響を及ぼす要因が多数発生し議論を複雑にしてしまうことや、量子化学計算にかかるコストが非常に膨大になってしまうことなどが問題点となってしまう。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を選択していく必要がある。

Table 1. Calculated and experimental selectivities on NaBH₄ reduction of substituted cyclohexanones.

ketone	calc. ^a	exp.
	<i>ax</i> : <i>eq</i>	<i>ax</i> : <i>eq</i>
4-Me-cyclohexanone	81 : 19	86 : 14
2- <i>t</i> Bu-cyclohexanone	41 : 59	50 : 50

^a MP2/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d)

3. 今後の展望

含カルコゲン化合物エノラートへの立体選択的求電子付加反応を対象として取り上げる予定である。このテーマについては、すでに実験による検証を一部行っており、溶媒効果が反応に大きく影響している可能性を示唆する結果が得られている。そこでこれらの実験結果を量子化学計算によって理論的に説明することを目指している。量子化学計算による研究方法としては次のようなものを計画している。すなわち、これらの反応における反応活性種や遷移状態に関して、真空状態（溶媒不在）で反応をおこなった場合の仮想的な構造や活性化エネルギーを求める一方で、基質や試薬周辺に溶媒をあらわに取り込んだ、より実験事実に近い系を再現して同様の計算を行い、それぞれの結果を比較することで、溶媒が構造や安定性に及ぼす影響を検証していく。さらに溶媒種を様々に変化させて同様の計算をすることで、これら反応について基底状態から遷移状態に至る各構造に対して溶媒がどのように相互作用し、その結果どのように安定性に影響を及ぼしているのかを検証することで、反応選択性の発現機構や反応経路を明らかにしていく予定である。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

"Intramolecular titanium-promoted deoxygenative cyclization to 9-substituted-1,2,3,4-tetrahydrofluorene skeleton" Kiyooka, S.; Matsumoto, S.; Umezu, S.; Fujiyama, R.; Kaneno, D., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 1651-1653.

(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”友田修司, 金野大助, 鈴木康光, 平良俊一, 宮沢秀男 自然科学研究機構岡崎共通施設計算科学研究センター センターレポート, **2010**.

(4) 学会発表

“セレン化合物による過酸化還元反応の反応機構解析”金野大助, 佐々木勝行, 宮沢秀男, 友田修司 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月, 名古屋

“Theoretical study on the mechanism and diastereoselectivity of NaBH₄ reduction.” D. Kaneno, Y. Suzuki, S. Tomoda, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 2010, Honolulu, Hawaii, USA.

“Voltammetric behavior of Vanadium(V)-substituted Keggin-type Polyoxometalates.” T. Ueda, J. Nambu, S. Yokoyama, D. Kaneno, J. F. Boas, A. M. Bond, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2010, Nice, France.

“Voltammetric behavior of Vanadium(V)-substituted Wells-Dawson type Polyoxometalates.” T. Ueda, M. Ohnishi, S. Yokoyama, D. Kaneno, J. F. Boas, A. M. Bond, The 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 2010, Nice, France.

“Synthesis and Characterization of Novel Vanadium(V)-substituted Wells-Dawson Type Tungstosulphates.” M. Ohnishi, S. Yokoyama, T. Ueda, D. Kaneno, J. F. Boas, A. M. Bond, 39th International Conference on Coordination Chemistry, July 2010, Adelaide, South Australia, Australia.

(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』ミニシンポジウム-天然物化学の新展開-”世話人, 2010年11月, 高知, 高知大学

(6) 地域貢献活動

“おもしろワクワク化学の世界 ‘10 高知化学展”, 実行委員, 2010年8月, 高知, 高知会館

“分子の形と有機反応”, 出張講義, 12月, 高知, 土佐女子高等学校

“コンピュータで化学を見る”, 講演, 高知化学会 化学研修会, 2010年12月, 高知大学

(7) 外部資金

なし

(8) その他

“科学・技術ミーティング in 松山”, パネリスト, 内閣府総合化学技術会議, 2010年8月, 松山

「物性」サブプロジェクト

天然物合成法の開発

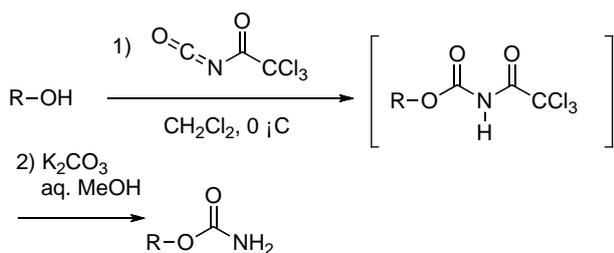
● 市川 善康(自然科学系理学部門)

1. 研究目的

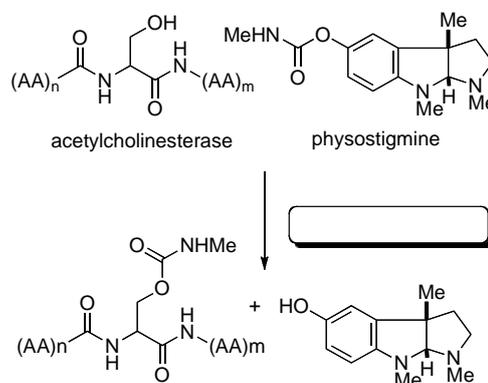
天然物合成法の開発を目的として、1)カルバメートの新規合成法の開拓と、2)イソニトリンとウレアのアノマー効果の解析について研究を行った。

2. 研究結果

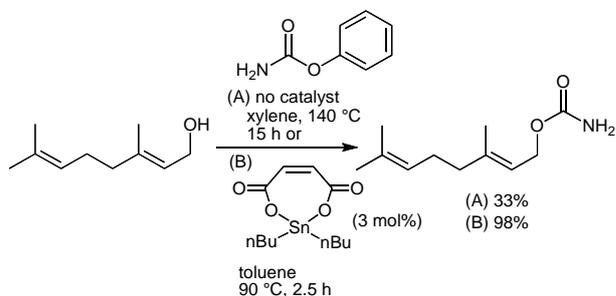
トランスカルバモイル化反応を活用したカルバメート合成法の開発:カルバメートの合成に関しては、アルコールとトリクロロアセチルイソシアナートの反応が、一般に汎用されている方法である。この変換反応では、最初にトリクロロアセチルカルバメートを合成して、つぎに加水分解でトリクロロアセチル基を除去する。この変換において使用するトリクロロアセチルイソシアナートは、反応性の高い液体で取り扱いが難しく、また高価であり、改善の必要性を感じていた。



カラバル豆に含まれるフィソスチグミンは、アセチルコリンエステラーゼを阻害する。このインドールアルカロイドの作用機構は、アセチルコリンエステラーゼの活性部位であるセリン残基のカルバモイル化である。このトランスカルバモイル化反応を参考にして、カルバメート合成法を新規に開発した。



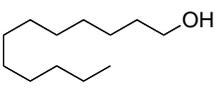
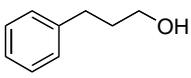
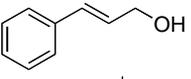
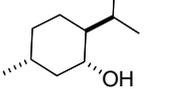
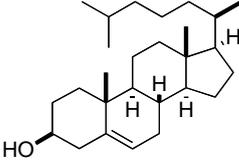
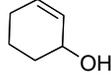
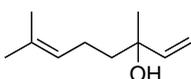
ゲラニオールをモデル化合物として選び、フェニルカルバメートをもちいたトランスカルバモイル化反応を検討した。この結果、スズ触媒を用いると、フェニルカルバメートのトランスカルバモイル化反応が円滑に進行することを見出した。すなわち、室温で安定な結晶であるフェニルカルバメート、スズ触媒とアルコールをトルエンに溶かして数時間、 90°C にて加熱する。反応後は、溶液を水酸化ナトリウムの水溶液で処理して、過剰のフェニルカルバメートの加水分解とフェノールの除去を行う。触媒が無い場合は収率 33%、これに対してスズ触媒がある時は 98%に収率の大幅な向上が観察された。



種々のアルコールをもちいて、上記の反応を検討した。

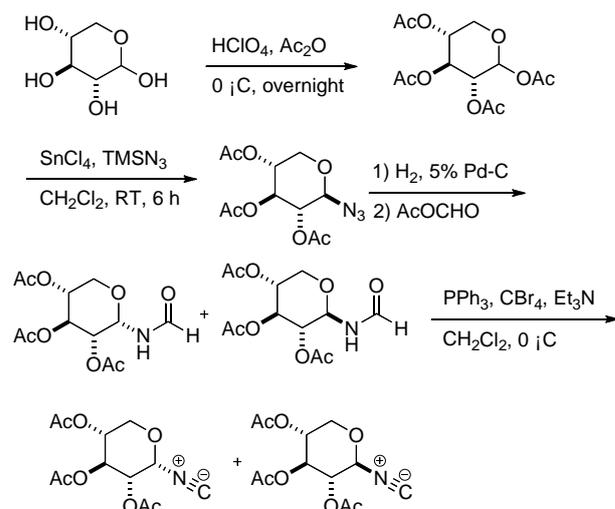
この結果、一級と二級アルコール(エントリーA, B, DとE)、一級と二級アリルアルコール(エントリーCとF)の場合において、高い収率で生成物のカルバメートを与えることが判明した。また立体障害のある三級アルコールについては、収率の低下を観察した(エントリーG)。

$$\text{R-OH} + \text{PhO-C(=O)-NH}_2 \xrightarrow[\text{toluene, 90 }^\circ\text{C}]{\text{tin catalyst (1.5 equiv)}} \text{R-O-C(=O)-NH}_2$$

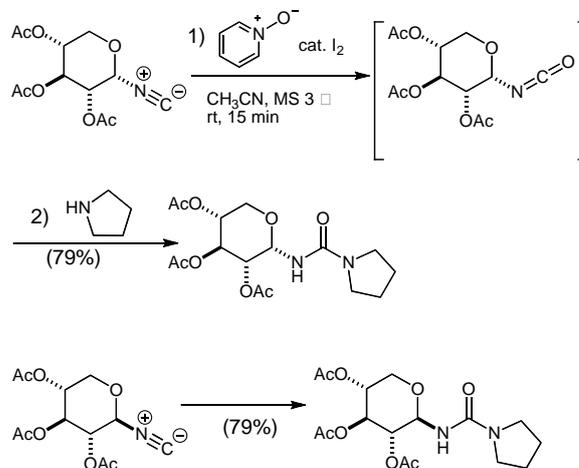
entry	substrate ^a	time (h)	yield (%)
A		3.0	99
B		4.0	99
C		3.5	98
D		6.0	97
E		8.0	95
F		4.0	92
G		24	35

イソニトリルとウレアのアノマー効果の解析: イソニトリルのアノマー効果を知る目的で、キシロースよりグリコシルイソニトリルを合成した。D-キシロースを無水酢酸と過塩素酸の混合溶液中、0 °Cで一晩反応させてアセチル体を得た。得られたアセチル体をCH₂Cl₂中で四塩化スズ、トリメチルシリルアジドと反応させることによりβ-グリコシルアジドを合成し、次に合成したβ-グリコシルアジドを5% Pd/Cを用いて接触水素化した後、酢酸ギ酸無水物を加えることによりグリコシルホルムアミドを得た。CH₂Cl₂中グリコシルホルムアミドの混合物をトリフェニルホスフィン、四臭化炭素、トリエチルアミンを加えて

脱水反応して、グリコシルイソニトリルを合成した。



合成したイソニトリルの¹H NMRとX線結晶解析を行って、配座解析を検討した。また、グリコシルイソニトリルよりグリコシルウレアを調製して、¹H NMRの配座解析によって、ウレアのアノマー効果を検討した。



4. 業績リスト

(1) 学術論文

1. Ichikawa, Y.; Morishita, Y.; Kusaba, S.; Sakiyama, N.; Matsuda, Y.; Nakano, K.; Kotsuki, H. *Synlett* **2010**, 1815–1818.
2. Ichikawa, Y.; Watanabe, H.; Kotsuki, H.; Nakano, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6331–6337.
3. Nishiyama, T.; Kusumoto, Y.; Okumura, K.; Hara, K.; Kusaba, S.; Hirata, K.; Kamiya, Y.; Isobe, M.; Nakano, K.; Ichikawa, Y. *Chem.–Eur. J.* **2010**, *16*, 600–610.

(2) 紀要 該当無し

(3) 報告書

財団法人 長瀬科学技術振興財団 研究報告集 2009 年度版 Vol.21, p19-25.

(4) 学会発表

- 1) 1,2-ジアミノ骨格をもつ天然物の合成研究 (高知大理) ○草葉昌平・市川善康, 日本化学会第90春季年会(2010), 大阪, 近畿大学本部キャンパス (3.26~29, 2010)
- 2) マンノスタチンA の合成研究 (高知大理) ○崎山直人・市川善康, 日本化学会第90春季年会(2010), 大阪, 近畿大学本部キャンパス (3.26~29, 2010)
- 3) 窒素原子が結合した不斉四級炭素をもつ海洋天然物ゲラニルリナロイルイソシアニドの全合成 (高知大理) ○松田泰徳・市川善康・奥村健, 日本化学会第90春季年会(2010), 大阪, 近畿大学本部キャンパス (3.26~29, 2010)
- 4) 天然物合成の中間体カルバメート合成法の開発 (高知大) 市川善康, ○森下幸典, 日本化学会第90春季年会(2010), 大阪, 近畿大学本部キャンパス (3.26~29, 2010)
- 5) 松田泰徳, 奥村健, 森下幸典, 市川善康, 転位反応を活用した含窒素天然物の合成研究, 第36回反応と合成の進歩シンポジウム, ウィンク愛知 (愛知県産業労働センター) (11.1~11.2, 2010)
- 6) 草場昌平, 市川善康, 1, 2-ジアミノ骨格をもつ天然物の合成研究, 第36回反応と合成の進歩シンポジ

ウム, ウィンク愛知 (愛知県産業労働センター)

(11.1~11.2, 2010)

(5) セミナー等の開催 該当無し

(6) 地域貢献活動 該当無し

(7) 外部資金 該当無し

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。

無機固体、有機化合物、酵素など多様な触媒系が知られているが、ほしいものだけを作る選択的な有機合成においては均一系の遷移金属錯体触媒が主流である。遷移金属錯体は配位子と金属の組み合わせに基づく無限とも言える多様な分子設計が可能であり、これまでも反応を選択的に触媒する錯体が数多く開発されている。

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る。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。現在も既存の反応の改良だけでなく新しい触媒反応系の開発も活発であり、パラジウムの持つ触媒としての可能性はまだまだ発展していくことができる。

本研究では、パラジウムに注目して新しい触媒反応の開発を目指し、新しいパラジウム錯体の合成と新規反応系の開発を行う。

2. 研究結果

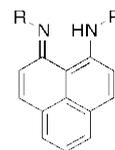
(1) 成果

a. 新錯体の合成

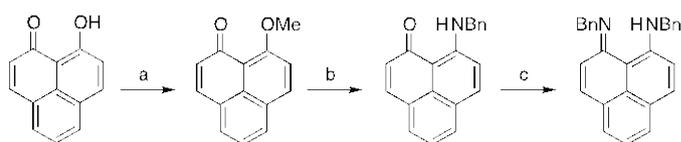
遷移金属錯体の触媒としての機能は、多くの場合、金属原子が活性の中心としての役割を担う。遷移金属錯体において配位子は中心金属の電子状態と反応場となる空間の制御を行う。このような電子的、立体的効果によって錯体自身の安定性を増大させ、ひいては遷移状態構造の安定化を実

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^2 窒素を持つ。ソフトな塩基である sp^2 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。このことから錯体において、金属への電子の受け渡しがしやすくなると考えられる。化学反応は電子の受け渡しによって行われるため、このような電子授受の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。

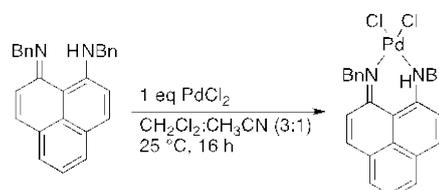


窒素上の置換基Rとしてベンジル基 ($C_6H_5CH_2$: Bn) を選択して下に示す方法で配位子を合成した。



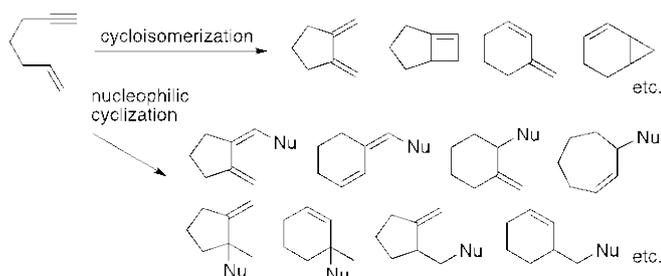
a. Ag_2O (2 eq), CH_3I (1 eq), 87%; b. $C_6H_5CH_2NH_2$, 79%; c. (i) $(CH_3)_3O \cdot BF_4$, (ii) $C_6H_5CH_2NH_2$, 65%.

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、ジクロロメタン/アセトニトリル (3:1) 混合溶媒中、塩化パラジウムと攪拌することでパラジウム錯体を得た。単結晶 X 線構造解析より得られた構造ではジイミンは脱プロトンを伴わず、中性配位子として錯形成していた。この錯体を塩基で処理することにより脱プロトンすることは確認した。

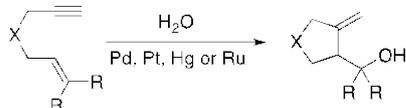


b. 新反応の開発

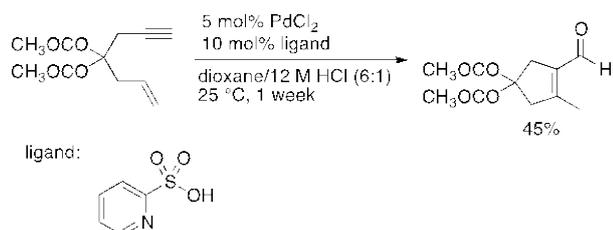
新しい反応の開発を目指して 1,6 エンイン類に着目した。1,6 エンイン化合物はパラジウムをはじめとした遷移金属錯体共存下、多様な反応がおこることが知られている。代表的な者として環化異性化があげられるが、反応様式の違いによって様々な環状化合物が得られる。求核剤を共存させることで得られる生成物は、求核剤の反応位置によってさらに多様性は増す。



求核剤として水をもちいた水和環化反応はこれまでにパラジウム、白金、水銀およびルテニウムを触媒とする反応が報告されている。多様な反応様式が可能であるにもかかわらず、生成物はいずれも下のスキームに示したような5員環骨格を持つホモアリルアルコールである。水和環化反応が潜在的に持つ可能性を活かしきれていないのが現状である。



パラジウムによるエンイン基質の活性化、酸による水和環化促進効果を基盤として、適切な配位子を選択することによって水による求核攻撃の位置を制御できるとの考えのもと、種々検討を行った。マロン酸由来のエンイン基質を用いて、触媒として塩化パラジウムとともに一塩基酸二座配位子であるピリジンスルホン酸を添加し、ジオキサン-塩酸の混合溶媒中撹拌することで、水和環化生成物として5員環骨格を持つ α,β -不飽和アルデヒドを得ることができた。水和環化反応としてはこれまでにない新しいタイプの反応である。



(2) 問題点等

a. 新錯体の合成

新しい触媒反応を目指して、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。新規錯体を得ることはできたが、構造確認できたものは目的としていた一価のアニオン配位子としてジイミンが配位したものでなく、中性配位子とし錯形成をしたものであった。塩基による脱プロトン化によって目的とする錯体に変換できると考え、条件検討したところ、脱プロトン化することができた。しかし、現在のところ、構造を確定できる情報は得られていない。

b. 新反応の開発

原理的には多様な反応様式が可能であるにもかかわらず、これまで一つのタイプの反応の報告しかなかった1,6エンイン類の水和環化反応において、新しい様式の反応をみいだすことに成功したが、現段階では収率が45%しかない。まだ活性が低く合成反応として利用できるレベルにいたっていない。

3. 今後の展望

a. 新錯体の合成

構造未確認の錯体の構造を確定することは、最優先されるが。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。また、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

これまでに得られた結果から、新規反応実現を可能にした、要因がいくつか浮かび上がっている。これらの情報をもとに収率向上に向けて、条件の再検討を行う。また、機構情報に基づく論理的な条件最適化さらには別の新しい反応系の開発に向けて、中間体あるいは疑似中間体等の錯体の構造解析を行う。

4. 業績リスト

(1) 学術論文

“Anomeric Effect of the Nitrogen Atom in the Isocyano and Urea Groups”, Ichikawa, Yoshiyasu; Watanabe, Hitomi; Kotsuki, Hiyoshizo; Nakano, Keiji, *European Journal of Organic Chemistry* (2010), (33), 6331-6337.

“An efficient synthesis of carbamates by tin-catalyzed transcarbamoylation reactions of primary and secondary alcohols” Ichikawa, Yoshiyasu; Morishita, Yukinori; Kusaba, Shuhei; Sakiyama, Naoto; Matsuda, Yasunori; Nakano, Keiji; Kotsuki, Hiyoshizo, *Synlett* (2010), (12), 1815-1818.

“High-pressure organic chemistry. Part 36. Organocatalytic asymmetric Diels-Alder reaction of furan under high pressure” Mimoto, Akiko; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Heterocycles* (2010), 80(2), 799-804.

“A New Powerful Strategy for the Organocatalytic Asymmetric Construction of a Quaternary Carbon Stereogenic Center” Inokoishi, Yogo; Sasakura, Niiha; Nakano, Keiji; Ichikawa, Yoshiyasu; Kotsuki, Hiyoshizo, *Organic Letters* (2010), 12(7), 1616-1619.

(2) 紀要

なし

(3) 報告書

なし

(4) 学会発表

「フェナレン骨格を持つジケチミンを配位子とする Pd 錯体の合成およびその構造」永山 清隆, 中野 啓二, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 26 日, 横浜

「キモスタチン A の合成」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 年 3 月 28 日, 横浜

「マンノスタチン A の合成研究」崎山 直人, 仙頭 望, 中野 啓二, 市川 善康, 日本化学会第 91 春季年会, 2011 年 3 月 29 日, 横浜

「窒素原子が結合した不斉四級炭素をもつ海洋

天然物マンザシジン C の合成研究」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 年 3 月 29 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