



齋藤 軍治（さいとうぐんじ）

昭和 20 年生。昭和 47 年北海道大学理学研究科博士課程修了，昭和 48-53 年アメリカ、カナダで博士研究員，昭和 54 年分子科学研究所助手及び昭和 59 年東京大学物性研究所助教授を経て，平成元年京都大学理学部化学科教授，平成 6 年より現職。日本化学会賞(平成 15 年度)・井上學術賞・仁科記念賞・日本表面科学論文賞，客員教授 Rennes I 大学（フランス）1998・2002・2003，ISSP-国際会議議長(平成元年)，第 4 回 ISCOM 国際会議議長(平成 13 年)，一貫してエキゾチックな機能を示す系分子性化合物の開発を展開している。

(1) **有機超伝導体の物性制御**：純有機超伝導体である β'' -(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃ について、一軸性歪み下における電気伝導度測定を行った。この物質は、常圧下で約 5K の超伝導転移温度 (T_c) をもつ。一軸性歪みを伝導面内の b 軸方向へ加えると、低圧側では T_c が一旦上昇し、さらに歪みを加えると減少する事が分かった。一方、伝導面内の a' 軸方向 (b 軸方向) に一軸性歪みを加えると、低圧側では T_c はほとんど変化しない事が分かった。高圧下では超伝導が抑制され、低温で半導体的な振る舞いが観測された。この結果から、超伝導相の近傍に非金属相が存在する事が示唆された。さらに、面間方向の歪みにより T_c が急速に減少し、金属相が安定化する事が分かった。我々の結果は、他のグループが熱膨張の実験から導出した T_c の一軸圧力係数と定性的によく一致している。(米国アルゴンヌ国立研究所の Schlueter 博士との共同研究)

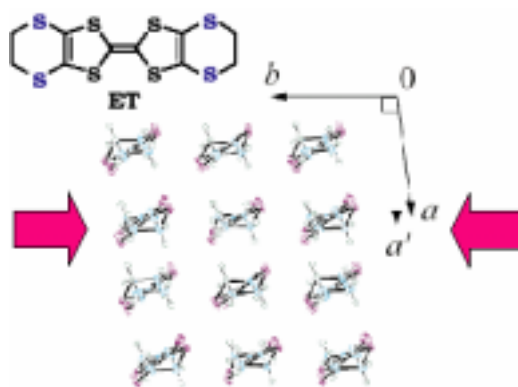
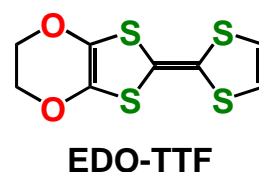


Fig. 1 Molecular structure of ET and donor layer of β'' -(BEDT-TTF)₂SF₅CH₂CF₂SO₃.

(2) **エチレンジオキシ-1,3-ジチオール誘導体**：平成 14 年度報告書に記載した、特異な金属-絶縁体転移を示す(EDO-TTF)₂PF₆ について、絶縁相にある単結晶試料に 120 fs 幅のパルスレーザーを照射することにより、1.5 ps 程度の時間内に、1 光子あたり 500-1500 分子の EDO-TTF が金属相に転移する事が判った。この超高速・高効率の光誘起相転移(PIPT)の発現に関連して、本錯体の詳細な検討を行った。その結果、絶縁相において、隣接分子間の静電反発からは不利と考えられる [0, +1, +1, 0] 型の電荷整列が、EDO-TTF 自身のオンサイトクーロンエネルギーと強い振電相互作用により安定化されていることが判った。熱学的測定からは、上記 PIPT の実験で使われたレーザー光による試料加熱の影響が無視できることが判明し、更に、従来、金属相において陰イオンは対称心上で自由回転を行うディスオーダーを持つと考えられていたが、回転運動に束縛があることを見出した。精密構造解析の結果からは、ドナー-陰イオン間の静電相互作用が、転移発現に重要な役割を果たしている事が推定された。本錯体は、金属状態から絶縁相への転移に伴い、 c^* -軸方向に沿った結晶格子の収縮を起こす。輸送特性測定から、この方向に沿った一軸性歪が転移温度を大きく上昇させることを見出した(2 kbar の加圧で約 20 K の上昇)。ただし、何れの方法に加圧した場合でも、12 kbar 以上の一軸性歪は、金属相を 150 K 程度まで安定化させることも判った。



(3) インドリンとTCNQを用いた分子内電荷移動化合物：

インドリンとTCNQの間で得られる $D^{\delta+}-A^{\delta-}$ 型分子内電荷移動化合物の電子分極と電子物性について研究を進めている。融点の低下および構造制御を目的として、D部分に各種アルキル基を導入した化合物(C_n-H)を合成した。 C_n-H 化合物のうち、 $n=6,7,8,10,20$ のものを緑色あるいは金色の単結晶として得た。それらの結晶構造はpaired-3CNQ型($n=6,7,8$)、non-paired-3CNQ型($n=10$)、sheet-like型($n=20$)の3つに分類される。3CNQ部分の二量化(paired)とアルキル基の自己凝集能の兼ね合いにより、結晶構造のアルキル鎖長依存性を説明できる。また、アルキル鎖長 n の増大に伴い融点が増加し、 $n=18$ で最小値95を示す。融解に伴う相変化をDSCにより調べた。例えば、 $C_{20}-H$ (融点105)は、融解に伴い金色の板状晶から紫色のタールに変化するが、融解後に冷却しても室温まで凝固によるピークを示さず、過冷却液体のままであった。この過冷却液体を徐熱したとき、70 付近で発熱を示すと同時に金色光沢が復活する。粉末X線回折により、最初とは別の結晶相(融点86)への転移であることが判った。

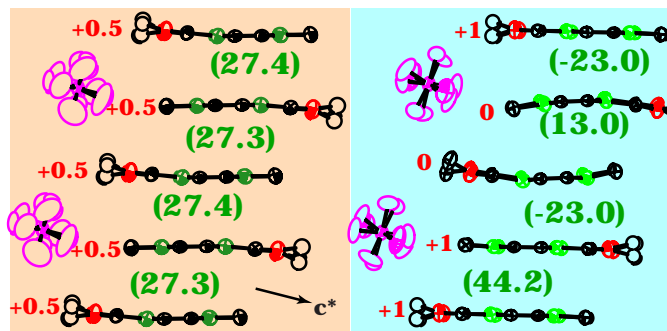


Fig.2 Crystal structures of (EDO-TTF)₂PF₆ at room temperature (left) and at 260 K (right). The approximated charge on each donor molecule and intermolecular overlap integrals (in 10⁻³ unit) are shown by red and green letters, respectively.

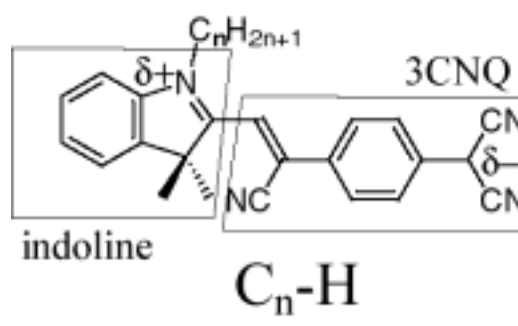


Fig.3 Molecular structure of C_n-H .

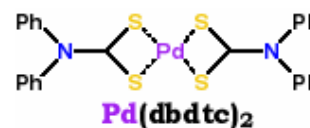
(4) 複合機能性イオン液体の開発: EMI 陽イオン (図4) を用いて室温溶融塩[EMI][Fe^{III}Cl₄]を作製した。室温磁化率 (1.6×10^{-2} emu mol⁻¹) より、鉄(III)イオンは高スピン状態($S = 5/2$)をとることが予想され、室温溶融常磁性液体であることが判る。融解による磁化率変化は見られず、凝固後、4.2 K 以下で反強磁性転移を示す。室温イオン伝導度は 1.8×10^{-2} S cm⁻¹ と高く、これまで報告例のない高導電性-常磁性有機液体の開発に成功したと言える。[BMI][Fe^{III}Cl₄]も室温溶融常磁性液体であることを見出した。また、EMI よりも小さな分子量ならびに高い対称性を有する DMI 陽イオンを用いて作製した [DMI][N(CN)₂] が、二成分系イオン液体としては最も高い室温イオン伝導度 (3.3×10^{-2} S cm⁻¹) を示すことを見出した。



Fig.4 Molecular structure of imidazolium cation (R = Me: DMI, Et: EMI, *n*-Bu: BMI).

(5) 新規イオンのフラーレン錯体[Pd(dbdtc)₂](C₆₀^{•-})[(Cr(C₆H₆)₂^{•+})]

中性の金属錯体 Pd(dbdtc)₂、フラーレンアニオンラジカル C₆₀^{•-}、ビスベンゼンクロミウムカチオンラジカル Cr(C₆H₆)₂^{•+}から成る三成分錯体単結晶を拡散法により得た。80 K (急冷条件)における結晶構造解析から、C₆₀ アニオンラジカル及び Cr(C₆H₆)₂^{•+}から成る層と、Pd(dbdtc)₂ 及び Cr(C₆H₆)₂^{•+}から成る層が、交互に積み重なっていることがわかった。C₆₀^{•-}を含む層内では、C-C ファンデルワールス距離(3.42 Å)未満のボール間距離(3.102 Å)が存在し、C₆₀ アニオンラジカル同士がペアを形成しているものの、この冷却条件ではボール間共有結合までは観測されなかった。一方、EPR 及び SQUID による磁気測定から、通常の温度変化速度の場合、140 K



以下の温度で $(C_{60})_2$ ダイマーが生成することが判った。また、磁気測定で降温時 250-100 K の温度領域を 10 分以内で通過させると、ダイマー化は 40 K 以下まで起こらなかった。既知のイオンのフラーレン錯体と比べてダイマー化温度が低いのは、フラーレンイオン層内に取り込まれている $Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+}$ がダイマー化を抑制しているからと考えられる。

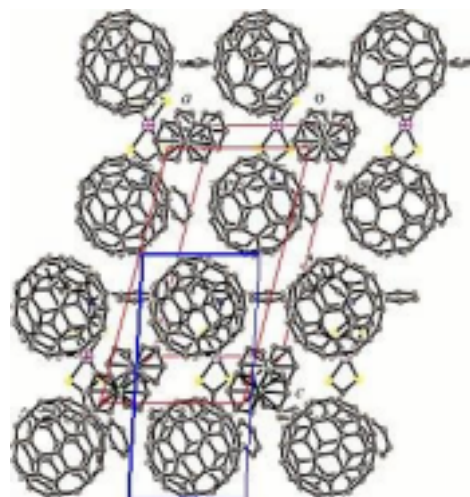


Fig.5 b -axis projection of $[Pd(dbdtc)_2](C_{60}^{\bullet-})[(Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+})]$ at 80 K.

Research of functional organic materials (conductors, superconductors, etc.) in the π -system

Gunzi Saito

Born in 1945. He received his Ph.D. degree from Hokkaido University. He was a postdoctoral fellow in USA and Canada (1973-1979), a research associate in the Institute for Molecular Science (1979-1984), an associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (1984-1989) and a professor in the department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1989-1994). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto University (1994-). He was also a visiting professor in Université de Rennes I (1998, 2002, 2003). He got the CSJ award (FY2003), the Inoue Prize for science, the Nishina Memorial Prize and the SSSJ Paper Award. He was a chairman of the ISSP international conference (1989) and the fourth ISCOM (2001). He has been devoted in the development of molecular compounds in the π -system with exotic functionality.

(1) Control of electronic properties of organic superconductor: The electrical transport properties of the all-organic superconductor β'' -(ET) $_2$ SF $_5$ CH $_2$ CF $_2$ SO $_3$ have been investigated under the uniaxial strain. At ambient pressure, this salt shows a superconducting transition with critical temperature T_c of 5.2 K. The application of the uniaxial strain along the in-plane b -axis was found to increase the T_c at the initial compression stage, while the T_c is nearly unchanged by the in-plane strain along the a' -axis, which is perpendicular to the b -axis. Under the large strain, the T_c starts to decrease with increasing the pressure in both cases. In addition, the semiconducting behavior was observed at the low temperatures under the large strain along the a' -axis. It suggests that a non-metallic phase exists in close proximity to the superconducting phase. On the other hand, the uniaxial strain along the inter-plane c^* -axis rapidly suppressed the T_c and stabilized a metallic state. The present results are qualitatively consistent with the results of the uniaxial pressure coefficients of T_c deduced from the thermal-expansion study.

(2) Ethylenedioxy-1,3-dithiole derivative: (EDO-TTF) $_2$ PF $_6$, which had been reported in the previous report as a novel metal-insulator transition system, is proved to show a photo-induced phase transition (PIPT). The 120 fs width laser pulse converted 500-1,500 donor molecules per one photon in the insulating state to the metallic state. This ultra-fast and highly efficient PIPT stimulated the detailed investigation on this complex. As a result, the importance of the strong on-site Coulomb repulsion and the electron-molecular vibration coupling are assigned to the origin of the charge

ordering pattern of [0, +1, +1, 0] in the insulating phase, which is not favored from the view point of the Coulombic repulsion between the neighboring sites. Thermal analysis proved that the sample heating effect during above mentioned PIPT experiments can be neglected. Further, the disorder of the anion in the metallic state is suggested to be a restricted rotational one, while the free rotation had been assumed in the early stage of the investigation on this complex. From the results of accurate structure analysis, the Coulombic attractive interaction between the donor and anion is suggested to play an important role to emerge the MI transition. It had been revealed that the unit cell shrinks along the c^* -axis when the metal to insulator transition takes place. The transport measurements showed the abrupt raising of the transition temperature when the uniaxial strain was applied along this direction (ca. 20 K under 2 kbar). On the other hand, the larger strain than 12 kbar stabilized the metallic state down to 150 K independently on the direction of the uniaxial strain.

(3) Intramolecular charge transfer compounds based on indoline and TCNQ: Indoline and TCNQ provide a series of intramolecular charge transfer compounds of $D^{\delta+}-\pi-A^{\delta-}$ type with a long alkyl chain ($n-C_nH_{2n+1}$) by a Stork enamine-type reaction between 1-alkyl-2-methylene-3,3-dimethyl-indolenine and TCNQ. Among them, green or golden single crystals were obtained for $n=6, 7, 8, 10$ and 20. The crystal structures are classified into three categories, namely paired-3CNQ type ($n=6,7,8$), non-paired-3CNQ type ($n=10$) and sheet-like type ($n=20$). The dependence of crystal structures on the alkyl chain length was explained as the balance of dimerization energy of 3CNQ moieties and self-assembling ability of alkyl chains. The minimum value (95°C) of melting point was found when an alkyl chain length n is 18. These low melting points allow us to investigate them in a liquid state. Thermal properties were investigated by DSC measurement. For example, the compound of $n=20$ was obtained as golden plates and melted at 105 °C then turned to purple liquid. No exothermic peaks were observed in a cooling process of liquid sample and its appearance did not change down to room temperature (RT). On heating again slowly, a broad exothermic peak was observed around 70 °C, and then golden luster was recovered. This peak was assigned to a phase transition from supercooled liquid to crystalline solid based on powder X-ray diffraction. The solid melted again at 86 °C.

(4) Multifunctional ionic liquids: An EMI-based RT ionic liquid containing trivalent iron(III) ions $[EMI][Fe^{III}Cl_4]$ was prepared. AC susceptibility can be explained by the paramagnetic $S = 5/2$ spins on iron(III) ions regardless of its forms. Ionic conductivity is as high as $1.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 20°C, leading to the first conductive-paramagnetic bifunctional organic liquid. It was also found that $[BMI][Fe^{III}Cl_4]$ is a paramagnetic RT ionic liquid. A dicyanamide melt formed with DMI cation $[DMI][N(CN)_2]$ shows a RT ionic conductivity of $3.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, which is the highest value among the two component ionic liquids.

(5) New ionic multicomponent C_{60} complex $[Pd(dbdtc)_2](C_{60}^{\bullet-})[(Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+})]$: New complex $[Pd(dbdtc)_2] \cdot (C_{60}^{\bullet-}) \cdot (Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+})$ (**1**) ($Pd(dbdtc)_2$: palladium dibenzylthiocarbamate); $Cr(C_6H_6)_2$: bis(benzene)chromium) was obtained by the diffusion method. Crystal structure of **1** solved at 80 K reveals a layered packing with alternation of strongly puckered $C_{60}^{\bullet-}$ layers with those composed of $Pd(dbdtc)_2$ and $Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+}$. Within fullerene layers pairs of $C_{60}^{\bullet-}$ can be distinguishable with the shortest interfullerene C...C contact of 3.102 Å (the sum of van der Waals radii of two carbon atoms is 3.42 Å). This contact is essentially longer than the length of the interstage C-C bond in the $(C_{60}^-)_2$ dimer (1.597 Å) indicating that $C_{60}^{\bullet-}$ molecules are monomeric at 80 K. In contrast to X-ray diffraction data SQUID and EPR evidence the formation of the $(C_{60}^-)_2$ dimers below 140 K. Fast cooling from 250 down to 100 K (within 10 minutes) completely suppresses dimerization and according to EPR in this case the dimerization is observed only below 40 K. The observed dissociation temperature for the $(C_{60}^-)_2$ dimers is the lowest among ionic complexes of C_{60} (160-250 K) showing that sterical factors hinder the formation of the $(C_{60}^-)_2$ dimers in **1** probably due to incorporation of $Cr(C_6H_6)_2^{\bullet+}$ into the $C_{60}^{\bullet-}$ layers.

Publications

1. Design of Organic (Super)Conductors and Study of Their Physical Properties, G. Saito, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Yoshida, A. Ota, Y. Shimizu, in NATO ASI "*Organic Conductors, Superconductors and Magnets : From Synthesis to Molecular Electronics*", eds. L.Ouahab and E. yagubskii, Kluwer Academic Pub., 2004, pp.19-44
2. Direct Observation of Bonding and Charge Ordering in (EDO-TTF)₂PF₆, S. Aoyagi, K. Kato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Suematsu, M. Sakata, M. Takata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3670-3673(2004)
3. Optical Characterization of $2k_F$ Bond-Charge-Density Wave in Quasi-One-Dimensional 3/4-filled (EDO-TTF)₂X (X=PF₆ and AsF₆), O. Droadova, K. Yakushi, K. Yamamoto, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, H. Tashiro, D. B. Tanner, *Phys. Rev.*, **B70**, 075107-1/075107-8(2004)
4. Fullerene Complexes with Cobalt(II) Tetraphenylporphyrin: from Molecular to Ionic Crystals, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **7**, 801-806(2004)
5. 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure, Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, **43**, 1458-1462(2004)
6. Ultrafast Photo-Response in (EDO)₂PF₆, N. Uchida, S. Koshihara, T. Ishikawa, A. Ota, S. Fukaya, C. Matthieu, H. Yamochi, G. Saito, *J. Phys. IV France*, **114**, 143-145
7. Structures and Physical Properties of Cation Radical Salts Based on Low-Symmetrical Ethylenedioxy-Ethylenedithio-TTF, Y. Yoshida, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, *J. Phys. IV France*, **114**, 595-597(2004)
8. Infrared and Raman Study of the Charge-Ordered State of θ -(ET)₂Cu₂CN[N(CN)₂]₂, T. Yamamoto, K. Yakushi, Y. Shimizu, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, 2326-2332(2004)
9. A Purely Organic Molecular Metal Based on a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex: Crystal Structure and Electronic Properties of TTF-Imidazole-*p*-Chloranil, T. Murata, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, M. Maesato, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6343-6346 (2004).
10. The Formation of σ -Bonded (Fullerene⁻)₂ Dimers and (Co^{II}TPP• Fullerene⁻) Anions in Ionic Complexes of C₆₀, C₇₀, and C₆₀(CN)₂, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Recent Research Developments in Chemistry*, in press.
11. Entropic Evidence for Cooperation of Multiple Instabilities upon a Metal-Insulator Transition in (EDO-TTF)₂PF₆, K. Saito, S. Ikeuchi, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, in press.
12. Gigantic Photoresponse in 1/4-Filled-Band Organic Salt, (EDO-TTF)₂PF₆, M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya, H. Shimoda, T. Ishikawa, K. Matsuda, T. Hasegawa, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, R. Tazaki, S. Adachi, S. Koshihara, *Science*, in press.
13. Changes of Physical Properties of Anion Radical Salts Having Low Melting Points in the R-TCNQ System, K. Nishimura, G. Saito, *Synth. Met.*, in press.
14. Synthesis, Crystal Structure and Photoconductivity of New Molecular Complexes of C₆₀ with Tetrabenzo(1,2-bis[4H-thiopyran-4-ylidene]ethene): Bz₄BTPE C₆₀, D. V. Konarev, D. V. Lopatin, V. V. Rodaev, A. V. Umrikhim, S. S. Khasanov, G. Saito, K. Nakasuji, A. L. Litvinov, R. N. Lyubovskaya, *J. Phys. Chem. Solids.*, in press.

新規物性機能探求 新規 3d 遷移金属酸化物の開発

化学研究所 高野 幹夫



高野幹夫（たかのみきお）

昭和19年生まれ。昭和41年京都大学理学化学学科卒業、昭和47年理学博士（京都大学）。甲南大学助教授、京都大学化学研究所助教授を経て、平成5年京都大学化学研究所教授就任。ボルドー大学・グルノーブル大学招聘教授。平成14年度より京都大学化学研究所長。3d遷移金属酸化物の合成、構造解析、電気的・磁氣的物性の測定に従事。平成8年～13年の間、戦略的基礎研究推進事業「反強磁性量子スピン梯子化合物の合成と新奇な物性」の研究代表者。

(1) 新規強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{MnNiO}_6$ ：強磁性と強誘電性が共存する化合物は、次世代メモリ材料やセンサー材料としての期待から、活発に研究されている。誘電性と磁性の相関が強く、電場によって磁化の向きをコントロールできるならば、消費電力を劇的に低減した磁気メモリを実現できる。しかしながら、実際には磁性をもつ強誘電体は珍しい。あったとしても、ほとんどが磁氣的応答の極めて小さい反強磁性である。

ビスマス-3d 遷移金属ペロブスカイトについては、(1) Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対の存在と強い共有結合性が反転対称のない構造を生み、その結果として強誘電性を示す可能性が高い、また、(2) e_g 電子を持つ遷移金属イオンと持たないものを交互に配列させることができれば強磁性を示すと期待できる。こうした物質設計に基づき、6万気圧の高圧下で $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ を合成し、470K で強誘電性、140K で強磁性を示す強磁性強誘電体であることを発見した。

Fig. 1 に見られるように、 e_g^2 の Ni^{2+} と e_g 電子を持たない Mn^{4+} が整然とした交互配列（岩塩型の配列）が強磁性を生んでいる。

(2) 新規コバルト酸化物 $\text{ACo}_6\text{O}_{11}$ の高压合成とその磁気輸送特性：本研究室において高压合成法によって発見された新規コバルト酸化物 $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ は、Fig.2 に示す通り CoO_6 八面体からなるカゴメ格子層と、その層間に挟まれた CoO_6 八面体及び CoO_5 三角両錘ユニットからなる結晶構造をしており、幾何学的磁気フラストレーションを持つ。これに起因して磁化過程において全磁気モーメントの $1/3$ において磁化プラトーが見られるが、プラトーの出現・消滅と共に急峻な電気抵抗の変化が起こる。このように磁気フラストレーションを通じて電気伝導が制御される物質はこれまでに例が無く、物性物理の観点から極めて興味深い。そのメカニズムの詳細な解明とともに、磁気フラストレーションを通じた電気伝導制御という新しい動作原理を内包する新物質のさらなる探索を行う。

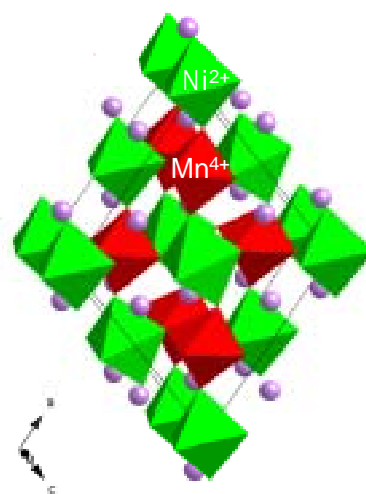


Fig. 1: Crystal structure of a designed ferromagnetic ferroelectric $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$.

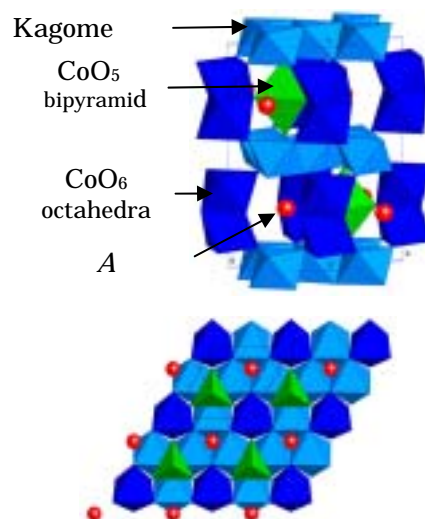


Fig.2 Crystal structure of $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ viewed perspectively (above) and along c axis (bottom).

(3) SrTiO₃における発光：SrTiO₃はバンドギャップが3.2eVの間接遷移型の絶縁体であり、室温では紫外線などによる励起を行っても発光しないが、低温では自己束縛励起子による緑色発光を示す(Fig. 3)。SrTiO₃のSr²⁺をLa³⁺で置換したり、酸素欠損を作ったりすることで電子ドーピングすると室温でも青色領域で発光することを見いだした。さらに、100K以下の低温に冷却すると青色領域の発光は390nmをピークとする紫外域へ移動し、ピーク幅も非常にシャープなものになる。この発光はSrTiO₃の吸収端に一致しバンド端発光を生じていることを示している。ただし、同時に自己束縛励起子による緑色発光も生じている。これらの結果は酸素イオンのpバンドにできたホールと遷移金属イオンのdバンド電子の結合に由来するもので、遷移金属酸化物に固有な「p ホール」の物理の好例になるものである。今後、新規な発光デバイスの開発につながるものと期待される。

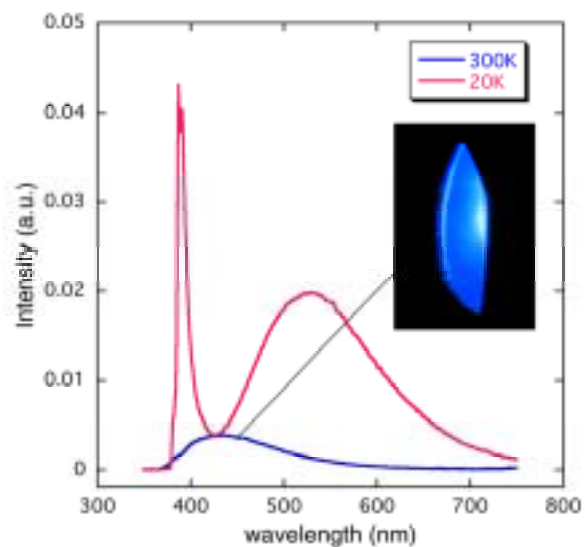


Fig. 3 Photoluminescence spectra for an oxygen-deficient SrTiO₃ single crystal.

(4) 大きさの揃った球状V₂O₅微粒子の合成：

大きさの揃った球状の金属酸化物微粒子は顔料、触媒やコロイド結晶の原料として極めて重要であり、盛んに研究されている。金属アルコキシドの均一溶液中での加水分解反応がその有力な合成手段であるが、反応の制御が難しいため合成例はSiO₂、TiO₂、ZrO₂等に限られている。本研究では、バナジウムイソプロポキシドをアセトン/ピリジン混合溶液中で加水分解することにより、球状のV₂O₅微粒子が簡便かつ迅速に合成できる全く新しい手法を開拓することに成功した。本手法では、Fig. 4に見られるように、反応溶液中のピリジンの濃度(C)を変えることにより、狭いサイズ分布(約7%)を

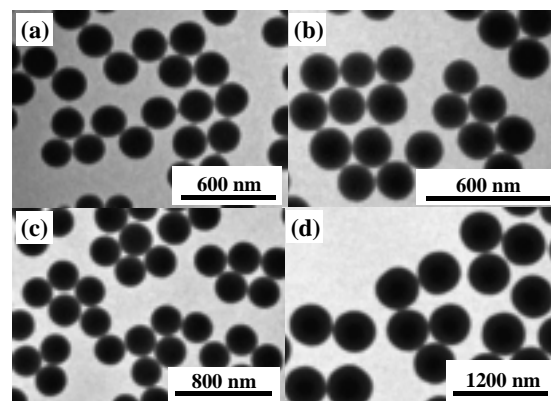


Fig. 4 Transmission electron microscopic images of monodisperse spherical V₂O₅ particles prepared under the conditions of C = (a) 2.5, (b) 5, (c) 10, and (d) 20 wt%.

保ったまま微粒子の大きさを自由に制御する(200-800 nm程度)ことが可能である。V₂O₅は触媒、リチウムイオンバッテリーの正極材料、アクチュエータ等への応用を目指して盛んに研究されている。本研究により初めて合成可能になった大きさの揃った球状のV₂O₅微粒子は、これらの分野において重要な材料となることが期待される。

Search for novel 3d transition metal oxides

Mikio Takano

Born in 1944. He received his Ph.D. degree from Kyoto University in 1973. After having served as an associate professor in Konan University and Kyoto University, he became a professor of the Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University in 1993. He has been the director of the ICR since 2002. He served also as a visiting professor of Université de Bordeaux I (1983, 1999) and Université de Grenoble I (1998). He has devoted himself to the development of solid state chemistry of 3d transition metal oxides.

(1) New multiferroic transition metal oxides $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$: Magnetic ferroelectrics in which magnetism and dielectricity are linked to each other have attracted much interest because of their possible application to data storage devices, for example. A classical idea to obtain a magnetic ferroelectric is to combine Bi^{3+} ion and suitable magnetic transition metal ions. The presence of the $6s^2$ lone pair and the strong covalency of the Bi-O bond will stabilize a noncentrosymmetric polarized structure and the NaCl-type ordering of two kinds of transition metal ions with and without e_g electrons will lead to ferromagnetism. One of thus designed ferromagnetic ferroelectric double perovskites, $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$, was successfully prepared by means of high-pressure synthesis and epitaxial thin film growth as well. The bulk sample showed a ferroelectric transition and a ferromagnetic transition at 470 and 140 K, respectively. We are now trying chemical modifications to optimize the coupled performance.

(2) High pressure synthesis of Novel cobalt oxides $\text{A}\text{Co}_6\text{O}_{11}$ and their magnetic and transport properties. : We have found a novel cobalt oxide, $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$, using a high pressure synthetic method. The structure is illustrated in Figs. 1 and 2. On applying magnetic field along the c -axis (perpendicular to the Kagome layers contained), the magnetization of this oxide shows a $1/3$ -plateau, such as what is expected from an antiferromagnetically frustrated triangular lattice of Ising spins. Surprisingly, the electric resistivity along the same axis drops stepwise depending upon magnetization. $\text{SrCo}_6\text{O}_{11}$ is the first compound in which the carrier transport between conductive layers is valved with the intervening spin-frustrated system. We are studying the mechanism in further detail, and are searching for new related compounds $\text{A}\text{Co}_6\text{O}_{11}$ showing large spin-charge coupled phenomena.

(3) Light emission from SrTiO_3 : SrTiO_3 is a well-known insulator with a band gap of 3.2eV. Recently we found blue-light emission by electron-doped, metallic SrTiO_3 single crystals (see Fig. 3). At low temperatures the emission wavelength shifts to 390nm, which is in good agreement with the intrinsic band gap of SrTiO_3 , indicating that the electronic transition changed from an indirect type to the direct type. The doping can be done through the creation of oxygen vacancies by Ar^+ -beam irradiation. So, the emission can be patterned in a nano-meter scale by using a micro fabrication technique. Devices emitting light of short wave lengths and high power may be expected from Ti^{3+} -containing perovskites in the future.

(4) Synthesis of Monodisperse, Submicron-Sized Spherical V_2O_5 Particles: Monodisperse, submicron-sized spherical metal oxide particles are attracting much interest for potential use as pigments, catalysts, raw materials of advanced ceramics, components of photonic crystals, and others. Among a number of preparing methods, hydrolysis of metal alkoxides in homogeneous solutions is very promising. In this study, we have succeeded in obtaining desired V_2O_5 particles via the hydrolysis of vanadium isopropoxide ($\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$) in acetone/pyridine mixed solutions. Transmission electron microscopic observations revealed that the formed particles had an almost perfect spherical shape and were non-agglomerated as can be seen in Fig. 4. Their size could be varied from 200 to 800 nm with a narrow size distribution of less than 7%. The V_2O_5 particles may possibly be used as catalysts, electrodes of lithium ion batteries, components of electrochromic devices, sensors and actuators.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

M. Takano, "Ligand Holes: SrFeO_3 and $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ", International Workshop on Strongly Correlated Transition Metal Compounds, 2003.8.4-8.7, Cologne, Germany (Invited).

· Articles

1. "Characterization of Quasi-One-Dimensional $S=1/2$ Heisenberg Antiferromagnets $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ with Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and Thermal Analysis", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **177** (3) 883-888 (2004).
2. "Magnetic Properties of Some Cu-Containing Phosphates", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *J. Mag. Mag. Mater.*, **272-276** (Part 2) 272-276 (2004).
3. " $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$: Ab Initio Structure Determination with X-Ray Powder Diffraction Data and Unusual Magnetic Properties", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, B.I. Lazoryak, *Chem. Mater.*, **16** (22) 4311-4318 (2004).
4. "Phase Transitions in Sr-Containing Phosphates and Vanadates with $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Related Structures", A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano, *Solid State Ionics*, **172** (1-4) 533-537 (2004).
5. "A 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ", T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, J.C. Davis, *Nature*, **430** (7003), 1001-1005 (2004).
6. "Microstructure and Formation Process of the Characteristic Reddish Color Pattern "Hidasuki" on Bizen Stoneware: Reactions Involving Rice Straw", Y. Kusano, M. Fukuhara, T. Fujii, J. Takada, R. Murakami, A. Doi, L. Anthony, Y. Ikeda, M. Takano, *Chem. Mater.*, **16** (19), 3641-3646 (2004).
7. "Control of Resistance of a Magnetoresistive Manganite by Spin Injection", T. Ono, A. Kogusu, S. Morimoto, S. Nasu, A. Masuno, T. Terashima, M. Takano, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (13), 2370-2372 (2004).
8. "Pressure-Induced Buckling of Spin Ladder in SrCu_2O_3 ", M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada, M. Takano, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (26), 8244-8246 (2004).
9. "Structure of Epitaxial $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ Films Deposited on Different Perovskite-Type Substrates", M.D. Rossell, O.I. Lebedev, G.V. Tendeloo, N. Hayashi, T. Terashima, M. Takano, *J. Appl. Phys.*, **95** (9), 5145-5152 (2004).
10. "Imaging Nanoscale Electronic Inhomogeneity in the Lightly Doped Mott Insulator $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ", Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.*, **93** (9), 097004-1-097004-4 (2004).
11. "Synthesis and Magnetic Properties of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Poly-(Methyl Methacrylate)-Core/Shell Nanoparticles", T. Ninjbadgar, S. Yamamoto, T. Fukuda, *Solid State Sciences*, **6** (8), 879-885 (2004).
12. "Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO_3 ", T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Tokura *Phys. Rev. B*, **67** (18), 180401(R)-1-180401(R)-4 (2003).
13. "Charge-Ordered State in Single-Crystalline CaFeO_3 Thin Film Studied by X-Ray Anomalous Diffraction", T. Akao, Y. Azuma, M. Usuda, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Hamada, N. Hayashi, T. Terashima, M. Takano, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (15), 156405-1-156405-4 (2003).

新規物性機能探求 局所分析に立脚したナノスケール構造体の構築と物性発現機構の解明

化学研究所 磯田 正二



磯田 正二 (いそだ せいじ)

昭和 22 年生まれ。昭和 44 年東北大学理学部物理学科卒業。昭和 49 年京都大学理学研究科物理学第一専攻博士課程退学。京大理博。京都大学化学研究所教務職員、助手、助教授を経て、平成 13 年より教授。この間、昭和 60 年に西独フンボルト奨励研究員としてマックスプランク高分子研究所。顕微鏡学会、化学会、応用物理学会、高分子学会、結晶学会。顕微鏡分析、機能性有機超薄膜構造、有機薄膜反応、結晶成長、超微粒子。

マクロな試料の物性は構成する原子分子種およびこれらの配列状態に第一義的には決定されるが、試料の格子欠陥や不純物などにも大きく依存する。更に最近ではナノスケール構造体の特異な物性発現に向けた数多くの研究が進められている。いずれの場合にも、物性発現機構を理解するためには試料の局所状態解析が必須の要素となる。そこで、本プロジェクトでは局所構造状態の分析方法の開発を行い、ナノスケール構造体の構築とその諸物性との相関を明らかにすることを目指した。具体的には以下の項目について研究を行い、学生を研究に参加させることで研究能力の向上にも努めた。(1) 高分解能電子顕微鏡法の展開；結晶構造や格子欠陥構造の解析、及び微粒子の形成過程などの極微構造解析法の開発。(2) 新規電子顕微鏡法の開拓；高分解能電子顕微鏡像の定量解析、電子エネルギー損失分光法による元素分析や結合状態・電子状態分析、電子線結晶学による極微結晶構造解析法の開発。(3) 低次元分子膜の構築；基板表面に構築される超薄膜低次元構造体の構造化原理の解明とナノスケール構造の構築。以下に、最近の成果を紹介する。

(1) DV-X α 計算による F₄TCNQ の 電子エネルギー損失吸収端微細構造の解明：ナノスケールの局所的な構造や電子状態の解析は物質の物性の理解には不可欠なものである。本研究では有機分子結晶の電子状態解析、特に炭素原子の化学的結合状態の解析に有用な電子エネルギー分光法(EELS)における吸収端微細構造の理論的理解を進めるための試みを行った。第一原理分子軌道計算を用い、2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane (F₄TCNQ) と 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)の電子エネルギー損失分光法での炭素 K 吸収端微細構造 (ELNES)の解明を行った。実験的に得られた微細構造を理論的に同定し、各炭素原子サイトの電子状態として理解するために DV-X α 法を用いた。この計算においては、各炭素位置での遷移状態電子配置を仮定し励起での $\sigma^* \rightarrow \pi^*$ 効果を取り入れ、以下の3近似による計算の比較検討を行った(Fig.1)；(1) 非占有 2p 軌道の partial density of states (PDOS)、(2) 内殻 1s 軌道の再エネルギー補正值 (energy-recalibrated PDOS)、(3) 遷移マトリ

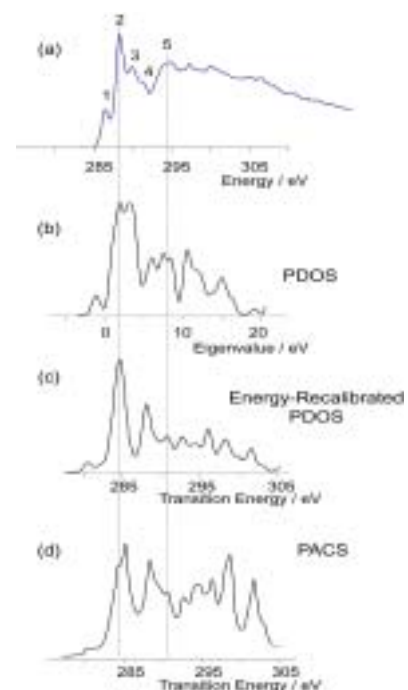


Fig.1 Comparison of C K-edge ELNES of F₄TCNQ (a) to the calculated spectra with transition state configuration (b)-(d). Carbon 2p PDOS (b), the energy-recalibrated PDOS (c) and the PACS calculations (d) are shown.

ックスでの photo-absorption cross-section (PACS) 。 F_4 TCNQ においては、フッ素と結合した炭素の内殻 1s エネルギー準位はより深いレベルに存在し、その結果、 π^* ピーク の高エネルギーへの移動が見られ、キノイド環の炭素に結合したフッ素は π^* ピーク を高エネルギー側へシフトさせるなどの効果が見られた。スペクトルに現われるピークの同定が可能となり、まだ問題はあるものの、core-hole 効果を取り入れて 1s 軌道エネルギーのサイト依存性を考慮すれば吸収端近傍の内殻電子励起スペクトルを F_4 TCNQ と TCNQ のいずれも場合も再現した。

(2) 固液界面でのステアリン酸の吸着初期過程と構造変化:

有機分子の薄膜成長において基板界面第一層の吸着方位がその後の結晶成長（エピタキシャル成長）を大きく制御する。しかし、その界面の吸着構造は一般にはバルクの安定構造に較べると歪みをもっていて、第二層目成長やその後の成長において構造緩和すると考えられている。このような構造緩和をステアリン酸の固液界面で走査トンネル顕微鏡 (STM) により精査した。ステアリン酸をフェニールオクタンに溶解しグラファイト (HOPG) の c 面上に滴下し、界面構造の濃度依存性を観察した。結果、用いた溶液の濃度に依存して二つの構造が見出された（ α 構造、 β 構造; Fig.2）。飽和溶液では大きな面積の単分子層ドメインが観察されその構造は α 型であったが、低濃度溶液 (1.7 mM) では穴あきの膜になり、穴の部分では小さなドメインをもった β 構造が見られた。また、飽和溶液から生成した α 構造膜を STM のチップではぎ取るとそこには β 型の膜が出現した。これらのことから、 α 構造が HOPG 界面にまず生成し、その後 β 構造が成長したと考えられる。つまり、HOPG 上の吸着層として安定な α 構造が実は歪みを伴っていて、その後の第二層目は分子間相互作用の観点から安定な β 層が成長したものと考えられる。このステアリン酸の場合のように、構造緩和が第二層目において急速に起こる場合があることを示した。

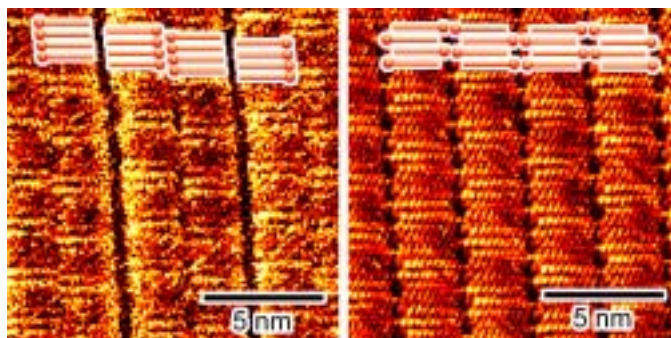


Fig.2 STM images of stearic acid on HOPG. The left; α -form and the right; β -form.

Fabrication of Nano-scale Structures and Local Analysis of Their Properties

Seiji Isoda

Born in 1945. He received D.Sci. degree from Kyoto University. He was a research associate (1975-1983) and an Instructor (1983-1989) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University. Meanwhile he was a Humboldt fellow at Max-Planck-Institute of Polymer Science (1985-1986). After served as an associate professor (1986-2001) in the Institute for Chemical Research, Kyoto University, he has been a professor in the same Institute. His scientific field of interest is microscopic analysis on organic crystals, thin films and fine particles in relation with their structural transformations.

Macroscopic properties depend principally on the kind of atomic and molecular species and their arrangement in bulks, but also depend largely on structural defects like dislocations and impurities. Furthermore, recently nano-fabrication becomes an interesting subject so as to realize novel properties of such materials. In these cases, a key factor is how to analyze local structures and properties quantitatively. Therefore, this project aims to develop new analytical methods to investigate the local structures, chemical compositions and electronic structures at a nanometer-scale area by cultivating electron microscopy. The following issues are the targets of project, and concurrently educational efforts are exerted to graduate students by including them in the project. (1) New application of high resolution electron microscopy; studies on dislocations in organic crystals and formation processes of nano-scale particles in solutions. (2) Cultivation of electron microscopy; quantitative analysis of high

resolution imaging, electron crystallography at local area, and elemental and electronic states analyses by using inelastically scattered electrons. (3) Low dimensional molecular structures; making clear the basic features of low dimensional structure formation and trying to fabricate low dimensional structures. Some results obtained recently are described below.

(1) DV-X α Calculation of Electron Energy-Loss Near Edge-Structures of F₄TCNQ :

The first principle molecular orbital (MO) calculations, focusing on the carbon K-edge fine structures, were performed for 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-quinodimethane (F₄TCNQ) and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ). Electron energy-loss spectra (EELS) of F₄TCNQ were measured and analyzed through the calculation. In the discrete variational-X α (DV-X α) method, site-excited transition state configurations were assumed to take account of core-hole effects and, consequently, were examined in three parts (Fig.1): (1) partial density of states (PDOS) of unoccupied 2p orbitals; (2) inner 1s orbitals (energy-recalibrated PDOS); and (3) photo-absorption cross-section (PACS) considering the transition matrix. In F₄TCNQ, the inner 1s energy level of the quinoid-ring carbon combined to fluorine shifts deeper in energy, resulting in a high-energy shift of the π^* peaks in the calculation. The calculation also showed the fluorination effect on the quinoid-ring carbons appearing in the higher σ^* energy region. In the low energy region, the calculations accurately reproduced the core-excited spectra in both F₄TCNQ and TCNQ and succeeded in assigning each component appearing in the spectra.

(2) Structures of Adsorbed Initial Layers of Stearic Acid at the Liquid/Solid Interface :

The structures of stearic acid adsorbed initially on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) were examined at liquid/solid interfaces by scanning tunneling microscopy (STM). Depending on the concentrations of stearic acid in n-octylbenzene solutions, two structures were observed (Fig.2). For a saturated solution of stearic acid, the observed layer on HOPG was composed of large and stable domains under STM scanning, corresponding with the already reported structure (β -form). For low concentrations, molecular layers were also formed, but at the lowest concentration of 1.7 mM, the molecular layer became porous where an underlying layer with another structure (α -form) was observed. It was concluded that the α -form is the initially adsorbed layer and the second layer is formed as the β -form.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. T.Nemoto and S.Isoda; "Organic Epitaxy at Gas/Solid and Liquid/Solid Interfaces", Molecular Bio-electronics, Tokyo, 5-7, March (2003), (Invited).
2. D.Takajo, T.Nemoto and S.Isoda; "Molecular-scale Structure Fabrication at Liquid/Solid Interfaces", First Intern. Meeting on Appl. Phys., Spain, 14-18, Oct. (2003).
3. Y.Miyamoto, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda; "In-situ AFM Observation of the desorption Process in Monomolecular Layers", The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Atagawa, Japan, p.26, Dec.11-13 (2003).
4. J.Jiu, S.Isoda and M.Adachi; "Preparation of TiO₂ Nanocrystalline by Using Hybrid Template and Application for Dye-sensitized Solar Cell" The 204th Meeting of Electrochemical Society, Orlando, Florida, USA, Oct. 12-16 (2003).
5. H.Kurata, M.Tsujimoto, T.Nemoto and S.Isoda; "Core-hole effects on the oxygen K-ELNES of transition metal oxides", 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy (8APEM), Kanazawa, p.113-114, June 7 to 11, (2004), (Invited).
6. K.Yoshida, T.Yaji and S.Isda; "Thin Film Structures and Optical Properties of the Bis(1,2-benzoquinonedioximato)platinum(II)", Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnology, Niigata, June 7-10 (2004).
7. T.Minari, T.Nemoto and S.Isoda; "Transport properties of single-domain organic field-effect

- transistor”, The International Symposium on Super-Functionality Organic Devices, Chiba, 25-28, Oct (2004).
8. H.Kurata, Tsujimoto M, Nemoto T, Isoda S; “First Principles Calculations of Electron Energy-Loss Near-Edge Structure of Transition Metal Compounds “, IUMRS-ICA 2004 International Conference in Asia, Taiwan, 2004/11/16-18, (Invited).
 9. H.Kurata, M.Tsujimoto, T.Nemoto and S. Isoda; “First-principles Calculations of Electron Energy-Loss Near-Edge Structure”, 2nd Workshop on Nanotechnology User Support Project, Tokyo, 10-11 November 2004, (Invited).
 10. Y.Kubota, H.Kurata and S.Isoda; “Nanodiffraction and characterization of titanate nanotube prepared by hydrothermal method“, Korea-Japan Joint Forum 2004, Okinawa, 2004/11/3-6.
 11. S.Isoda, T.Kobayashi, T.Ogawa, S.Moriguchi, T.Suga. K.Yoshida and H.Kurata: “Occupancy of substituted halogens in an organic molecule studied by high-resolution imaging and electron crystallography”, 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy (8APEM), Kanazawa, June 7 to 11, (2004).
 12. M.Tsujimoto, H.Kurata, T.Nemoto, S.Isoda, S.Terada and K.Kaji: “Calculation of N-K ELNES of titanium nitride with nitrogen vacancies”, 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy (8APEM), Kanazawa, June 7 to 11, (2004).

· Articles

1. T.Kobayashi, T.Ogawa, S.Moriguchi, T.Suga, K.Yoshida, H.Kurata and S.Isoda; “Inhomogeneous substitution of polyhalogenated copper-phthalocyanine studied by high-resolution imaging and electron crystallography”, J. Electron Microsc. **52**, 85-90 (2003).
2. K.El-Hami, A.Ribbe, S.Isoda and K.Matsusige; “Structural analysis of the P(VDF/TrFE) copolymer film”, Chemical Engineering Science, **58**, 397-400 (2003).
3. D.Takajo, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda; “Replacement of Molecules at Liquid/Solid Interface”, Thin Solid Films, **438**, 428-432 (2003).
4. T.Uchida, K.Ishii, T.Nonomura, N.Kobayashi and S.Isoda; “A Phthalocyanine Dendrimer Capable of Forming Spherical Micelles”, Chemistry-A European Journal, **9**, 5757-5761 (2003).
5. T.Nakjima, H.Nagasawa, M.Maruyama, T.Komatsu, S.Isoda and J.Nelson; “Macroscopic Crystallization of Nanocrystals into Supercrystals”, Jpn.J.Appl.Phys., **43**, 1102-1103 (2004).
6. T.Minari, T.Nemoto and S.Isoda; “Fabrication and characterization of single-grain organic field-effect transistor of pentacene”, J. Appl. Phys., **96**, 769-772 (2004).
7. M.Koshino, H.Kurata and S.Isoda; “DV-X α calculation on electron energy loss near edge structure of 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ)”, J. Elect. Spectro. Related Phenomena, **135**, 191-200 (2004).
8. Y.Miyamoto, K.Yoshida, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda ; “In-situ AFM observation of the desorption process in monomolecular organic layers”, Jap. J. Appl. Phys., **43**, 4606-4609 (2004).
9. D.Takajo, T.Nemoto and S.Isoda; “Organization of Copper-phthalocyanine Molecules on Mono-molecular Organic Buffer Layers”, J. Appl. Surf. Sci., **238**, 282-287 (2004).
10. D.Takajo, T.Nemoto, H.Kurata and S.Isoda; “Molecular-scale Structure Fabrication at Liquid/Solid Interfaces”, Appl. Surf. Sci., **238**(1-4), 295-298 (2004).
11. D.Takajo, T.Nemoto and S.Isoda; “Structure of adsorbed initial layers of stearic acid at liquid/solid interface”, Jap. J. Appl. Phys., Part 1, **43**(7B), 4667-4670 (2004).
12. Y.Yoshioka, M.Tsujimoto, M.Koshino, T.Nemoto, T.Ogawa, H.Kurata and S.Isoda; “Characterization of Grätzel dye on TiO₂ particles by transmission electron microscopy”, Mol.Cryst.&Liq. Cryst., **424** 95-102, (2004).

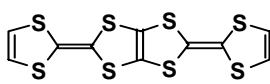


田中 一義 (たなかかずよし)

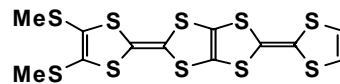
昭和 25 年生。昭和 53 年京都大学大学院工学研究科石油化学専攻博士課程修了、昭和 53-54 年日本学術振興会奨励研究員、昭和 54-56 年米国エネルギー・コンバージョン・デバイス社勤務、昭和 56 年京都大学工学部助手、昭和 63 年京都大学工学部助教授を経て平成 8 年より京都大学工学研究科教授（分子工学専攻）。工学研究科ナノ工学高等研究院にも属する。平成 14 年度から、科学技術振興機構(JST)の戦略的創造研究推進事業(CREST)、福山領域の「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」研究代表者を務めている。また、平成 16 年度文部科学省知的クラスター創成事業「京都ナノテククラスター」のナノテク共同研究テーマ「mRNA の数理工学的特異性抽出ソフトの開発と解析サービスの事業化展開」研究代表者。研究テーマは量子機能材料、分子ナノ工学。

(1) BTM-TTP 塩の構造と物性：

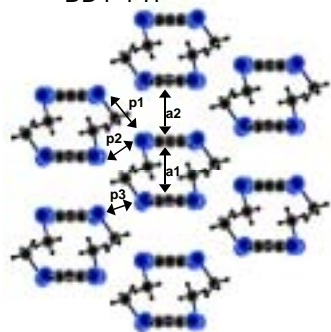
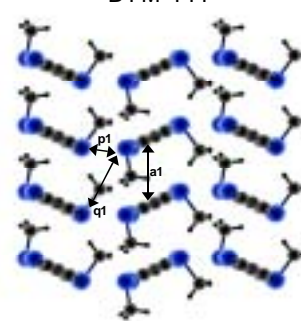
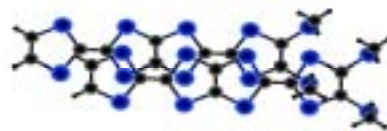
二分子の TTF が融合した BDT-TTP のラジカルカチオン塩は、対イオンの形状や大きさに関係なく、均一な積層構造を有する 類似型ドナー配列をとる、といった強い自己凝集能を有し、そのため、ほとんどの塩が低温まで金属的な伝導性を示すことが明らかとなっている。一方、BDT-TTP 骨格に適当な置換基を導入することにより、BDT-TTP とは異なる分子配列が実現できるため、TTP 系導体の分子配列に関する置換基効果を系統的に調べることは有機導体の分子配列制御を目指す上で興味深い。そこで、TTP にチオメチル基を導入した BTM-TTP 錯体の構造と物性について検討した。



BDT-TTP



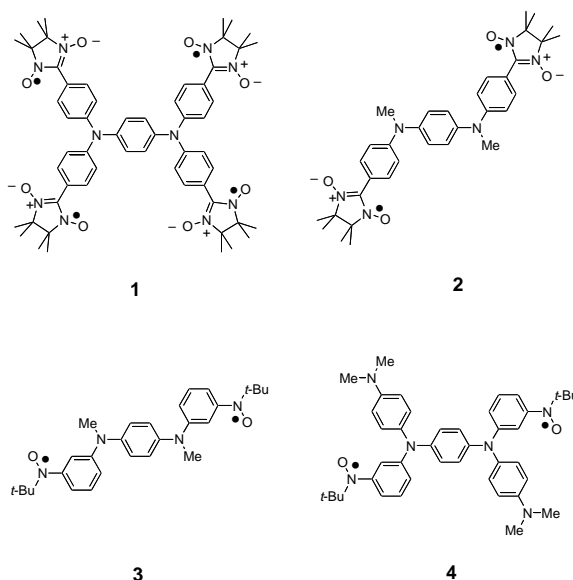
BTM-TTP

Figure 1. Donor sheet structure of $(\text{BTM-TTP})_2\text{PF}_6$ Figure 2. Donor sheet structure of $(\text{BTM-TTP})_2\text{SbF}_6$.Figure 3. Overlap mode of the donors in $(\text{BTM-TTP})_2\text{SbF}_6$

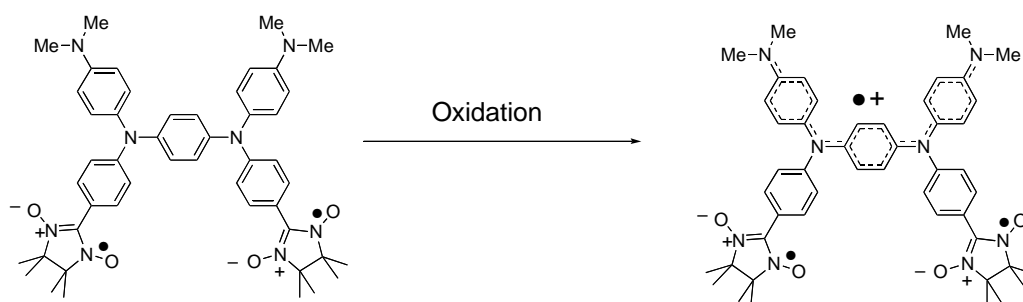
電解法により、 $(\text{BTM-TTP})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6, \text{SbF}_6, \text{TaF}_6$) の組成を有する 3 種のラジカルカチオン塩を得た。これらのうち、 PF_6 塩と TaF_6 塩は Figure 1 のような 型配列をとることが明らかとなった。これらに対し、 SbF_6 塩は Figure 2 のような 型配列をとり、ドナー分子がユニフォームに積層した構造をしている。そのドナー分子の重なり様式は、Figure 3 に示すように、分子の長軸方向に 3.0 、短軸方向に 1.6 スリップしており、スタック内の重なり積分は小さいと考えられる。分子の面間距離は 3.44 、ドナーの二面角は 130.7° であった。強結合近似法を用いたバンド計算によると、型構造を有する PF_6 および TaF_6 塩は擬一次元的な開いたフェルミ面をもつことが示唆された。これに対し、 SbF_6 塩は多くの 型塩と同様、閉じた二次元的なフェルミ面を有することが示唆された。電気伝導度測定を行ったところ、 PF_6 および TaF_6 塩は室温で $1.6\text{--}22 \text{ S cm}^{-1}$ の伝導性を有し、90 K まで金属的な温度依存性を示した。一方、 SbF_6 塩の室温伝導度は 0.8 S cm^{-1} で活性化エネルギー 0.13 eV の半導体的挙動を示した。

(2) **新規パラフェニレンジアミン系高スピン分子**：スピン偏局分子ワイヤ実現の可能性を探る一環として、いわゆる二重交換相互作用機構に類似した強磁性的相互作用が発現するオリゴラジカル分子設計並びに合成を行なった。具体的にはオリゴマー主鎖骨格としてオリゴアニリンを採用し、ドーピングによって生じる非局在スピンと強磁性的相互作用をするような位置に超安定ラジカル部位を置換することにより、局在スピンの強磁性的に揃うかどうか検討した。今年度は Chart 1 に示したように、2 サイトのモデルオリゴマー分子1、2、3、および4の合成に成功した。分子1ではパラフェニレンジアミン部位の酸化電位が高いために最初の酸化で局在スピンを担うニトロニルニトロキシド部分が先に酸化されるため適当ではないことがわかった。一方、これを改善するために2つのフェニルニトロニルニトロキシド部位をメチル基等の電子供与性基に変えた2～4については、最初の酸化によって、中心パラフェニレンジアミン部位が酸化される事がわかった。さらに、2～4の一電子後のパルス ESR 測定の結果、新たに発生した非局在スピンは、局在スピン間の強磁性的相互作用を誘起し (Scheme 1)、2～4のカチオンラジカルでは、二重交換相互作用系に類似した振る舞いを示す結果として、基底状態がスピン四重項となることが明らかとなった。

Chart 1



Scheme 1



Design of high order arrangement and development of novel physical properties and functions: Control of structures and physical properties in organic molecular conductors and magnets

Kazuyoshi Tanaka

Born in 1950. Received Dr. of Engineering degree from Kyoto University. A postdoctoral fellow of JSPS (1978-1979) and had joined in a US company (Energy Conversion Devices, Inc. in Michigan) from 1979 until 1981. Returned to Faculty of Engineering, Kyoto University in 1981 as a Research Associate (1981-1988), Associate Professor (1988-1996) and Professor in the Department of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University from 1996. Now is a leader of the CREST team, JST, with the research theme of Nanoelectronic-Device Fabrication Based on the Fine Molecular Design. Majoring in quantum function materials and molecular nanotechnology.

(1) Structures and properties of (BTM-TTP)₂X (X = PF₆, SbF₆, TaF₆) : Several bis(alkyldithio) derivatives of BDT-TTP, where BDT-TTP is 2,5-bis(1,3-dithiol-2-ylidene)- 1,3,4,6-tetrathiapentalene, have been synthesized. Cyclic voltammograms of **1** consist of four pairs of single-electron transfer waves, and the first redox potentials (E_1) are higher by 0.02-0.03 V than that of unsubstituted BDT-TTP. X-Ray structure analysis of radical cation salts based on bis(methylthio) derivative (BTM-TTP) revealed that (BTM-TTP)₂X (X = PF₆, TaF₆) have the so-called β -type array of the donors, in which face to face stacks of the donors are linked by the side-by-side interaction. The donors are dimerized in the stack with the interplanar distances of 3.51 and 3.49 Å, respectively. The slip distances along the donor long axis are 1.5 Å and 1.8 Å, respectively. A tight-binding band calculation suggests that these salts have a quasi one-dimensional Fermi surface. Both the salts exhibited relatively high conductivity at room temperature; 22 Scm⁻¹ for the PF₆⁻ salt and 1.6 Scm⁻¹ for the TaF₆⁻ salt, respectively, and showed metallic temperature dependence down to 90 K. On the other hand, (BTM-TTP)₂SbF₆ possesses the θ -type array of the donors. The donors are uniformly stacked along the *a* axis with the interplanar distance of 3.44 Å. The donors slip along the both donor short and long axis in contrast to θ -BEDT-TTF salts, in which only the slip along the donor short axis is observed. The dihedral angle of the donors between the neighboring columns is a large value of 132.4 Å, indicating smaller overlap integrals compared with the θ -salts with smaller dihedral angles. The calculated Fermi surface is typically cylindrical characteristic for two-dimensional metal. However, this salt exhibited relatively low conductivity of $\sigma_{\text{rt}} = 0.8 \text{ Scm}^{-1}$ and showed semiconductive temperature dependence of 0.13 eV probably owing to narrow bandwidth and resultant large electron correlation in the quarter-filled band system.

(2) Novel *para*-phenylenediamine-based high-spin molecule : In order to investigate the possibility of spin-polarized conducting polymers, we have designed and synthesized *para*-phenylenediamine-based tetrakis- and bisnitroxide molecules **1–4** (Chart 1). Weakly coupled nitroxide moieties in the neutral state of these molecules are expected to have intramolecular ferromagnetic interaction owing to the generation of semiquinone radical after oxidation of the central *para*-phenylenediamine moiety (Scheme 1). On the basis of the electrochemical measurements, it was confirmed that the oxidation potential for the nitroxide moieties for **1** is lower than that for the central *para*-phenylenediamine. This indicates that the generated cation radical of **1** results in the low-spin state. On the other hand, one-electron oxidation for the compounds **2–4** is originated from the central *para*-phenylenediamine moiety. It was furthermore confirmed by the observation of the characteristic absorption band corresponding to the mixed-valence charge transfer in the generated semiquinone radical of **2–4** (Scheme 1). Consequently, we observed the ESR spectra having the spin-forbidden transition for the cation radicals of **2–4**. The more corroboration was given by the pulsed ESR measurements of the cation radicals of **2–4**. Hence, we concluded that the cation radicals of **2–4** are ground state quartet.

Selected Publications

· Presentation & Lectures

1. Y. Misaki, “Control of Molecular Packing in Organic Donors Containing Pyran-4-ylidene”, The fifth international symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets, 2003.9.21-26, Port-Bourgenay, France (Invited)
2. Y. Misaki, “Control of Molecular Packing in Organic Conductors Based on Tetrathiapentalene-type Donors”, Sixth international symposium functional π -electron systems, 2004.6.14-18, Ithaca, U. S. A. (Highlighted)

· Articles

1. “Design of High-Spin Organic Molecules: Toward Magnetic Parts in Molecular Electronics”, A. Ito, M. Urabe, and K. Tanaka, *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 149-153 (2003)

2. "Genuine Organic Magnetic Semiconductors: Electrical and Magnetic Properties of the TCNQ and Iodine Salts of Methyl-Pyridinium-Substituted Verdazyl Radicals", K. Mukai, S. Jinnno, Y. Shimobe, N. Azuma, M. Taniguchi, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Inoue, Y. Hosokoshi, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1614-1621 (2003)
3. "A Spiro-Fused Triarylamminium Radical Cation with a Triplet Ground State", A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 921-924 (2003)
4. "Molecular Design toward Spin-polarized Nano-wire: Oligomer Model Study", A. Ito, M. Urabe, K. Tanaka, *Polyhedron*, **20**, 1829-1836 (2003)
5. "Structural, Electrical and Magnetic Properties of a Series of Molecular Conductors Based on BDT-TTP and Lanthanoid Nitrate Complex Anions [BDT-TTP = 2,5-Bis(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene]", H.-B. Chui, T. Otsuka, A. Kobayashi, N. Takeda, M. Ishikawa, Y. Misaki, H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **42**, 6114-6122 (2003)
6. "Synthesis and Structures of Neutral Crystals and Charge-Transfer Salts of Selenium Containing TMET-TTP Derivatives", M. Ashizawa, H. Nii, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 2091-2097 (2003)
7. "Development of New Quantum Functional Materials Toward Molecular Nanotechnology", K. Tanaka, Y. Misaki, H. Fueno, A. Ito, *Oyobuturi*, **72**, 1493-1502 (2003)
8. "Molecular Paramagnetic Semiconductor: Crystal Structures and Magnetic and Conducting Properties of the Ni(dmit)₂ Salts of 6-Oxoverdazyl Radical Cations (dmit = 1,3-Dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)", K. Mukai, N. Senba, H. Hatanaka, H. Minakuchi, M. Taniguchi, Y. Misaki, Y. Hosokoshi, K. Inoue, N. Azuma, *Inorg. Chem.*, **43**, 566-576 (2004)
9. "Tris-Fused Tetrathiafulvalenes (TTF): Highly Conducting Single-Component Organics and Metallic Charge-Transfer Salt", M. Ashizawa, S. Kimura, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka, *Synth. Met.*, **141**, 307-313 (2004)
10. "Hydrophobic Scale: A Second Parameter to Elucidating Various Specific Ligand-Protein Interactions", N. Numao, H. Fujii, Y. Fukazawa, N. Hanagata, K. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.*, **52**, 377-379(2004)
11. "Tetrathiapentalene-type Donors Containing (Thio)pyran-4-ylidene as a Promising π -Electron Framework for Multi-Dimensional Molecular Conductors, Y. Misaki, T. Kaibuki, K. Takahashi, T. Nakayashiki, K. Tanaka, T. Kawamoto, T. Mori, *J. Phys. IV France*, **114**, 431-437(2004).
12. "Conducting Properties of Tris-Fused Tetrathiafulvalenes", T. Mori, M. Ashizawa, S. Kimura, A. Akutsu-Sato, B. Noda, Y. Misaki, K. Tanaka, *J. Phys. IV France*, **114**, 549-551(2004)
13. "Synthesis and Structures of Highly Conducting Charge-Transfer Salts of Selenium Containing TTM-TTP Derivatives", M. Ashizawa, A. Akutsu, B. Noda, H. Nii, T. Kawamoto, T. Mori, T. Nakayashiki, Y. Misaki, K. Tanaka, K. Takimiya, T. Otsubo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1449-1458 (2004)
14. "A Bindschedler's Green-Based Arylamine: Its Polycations with High-Spin Multiplicity", A. Ito, H. Ino, A. Taniguchi, K. Tanaka, K. Kanemoto, T. Kato, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5715-5720 (2004)
15. "Bis-Fused TTFs", Y. Misaki, *Advances in TTF Chemistry*, J. Yamada, T. Sugimoto eds., Kodansha-Springer, 227-257 (2004)
16. "Donor Systems with Multi-1,3-Dithiol-2-ylidene Units", T. Sugimoto, Y. Misaki, J. Yamada, *Advances in TTF Chemistry*, J. Yamada, T. Sugimoto eds., Kodansha-Springer, 339-364 (2004)



横尾 俊信(よこおとしのぶ)

昭和 24 年生。昭和 54 年東北大学工学研究科博士課程修了，昭和 54-56 年アメリカ博士研究員，昭和 56 年三重大学工学部助手及び昭和 59 年同助教授を経て，昭和 63 年京都大学化学研究所助教授，平成 6 年より現職。平成 4 年日本セラミックス協会学術賞，第 20 回国際ガラス会議(XXICG)学術委員長，ゾル - ゲル法による機能性材料の開発、フォトンクス材料を目指した有機無機ハイブリッド低温熔融性ガラスの開発と応用に関する研究を展開している。

(1) $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスにおけるフォトリフラクティブ効果による屈折率変化の原因となる光化学反応：

$\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ ガラスにおける紫外光誘起光化学反応はファイバ Bragg グレーティングの製造に広く使われている。そのようなフォトリフラクティブ効果の原因となっている 2 価の Ge (Ge^{2+}) の光化学反応(我々はそう信じている)をフォトルミネッセンス分光法により詳細に調べた。励起 - 発光スペクトルマッピングから、非常に光学活性な 2 価の Ge(PADGe) が大きなストークスシフトを示すことが分かった。この結果は、PADGe の周りの局所構造が緩和しやすいことを示唆しており、その結果屈折率変化が引き起こされるものと考えられる。この現象を利用して、我々は多量の Ge^{2+} を含む $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 薄膜中に熱スイッチ型導波路を形成し、その素一珍現象を確かめた。

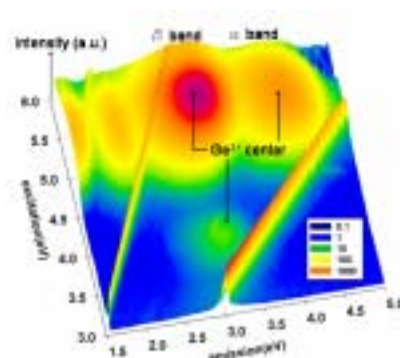


Fig. 1 A bird's-eye view of the PL spectrum mapping of as-deposited $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ CVD film. The intensity axis is shown in logarithm scale.

(2) 混合アルカリケイ酸塩ガラス中での Na イオンの不均一分布：

^{23}Na MQMAS NMR および非経験分子軌道計算を用いてナトリウムケイ酸塩及び混合アルカリケイ酸塩ガラス中の Na イオンの局所構造を調べた。Fig. 2 に示すように $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ ガラスの ^{23}Na MQMAS NMR スペクトルは、ガラス中での Na イオンの分布はかなり不均一であることを示している。Fig. 3 に示すようなナトリウムケイ酸塩ガラスのモデルクラスターに対する非経験分子軌道計算によれば、ガラス中の Na イオンのサイトには孤立したのと寄り集まったサイトがあることが示唆され、 ^{23}Na MQMAS NMR の実験結果と一致した。さらに、 $(1-x)\text{Na}_2\text{O-xK}_2\text{O-2SiO}_2$ ($x = 0.25, 0.33, 0.50$) の組成の混合アルカリガラス中の Na イオンの局所構造を同様の手法で調べた。その結果、K イオンの添加は Na イオンによりイオン性の強いサイトを取らせる傾向のあることが分かった。換言すれば、(電荷 / イオン半径) 比の大きなイオンは混合アルカリガラス中では互いに凝集した状態をとる傾向があることを示唆している。

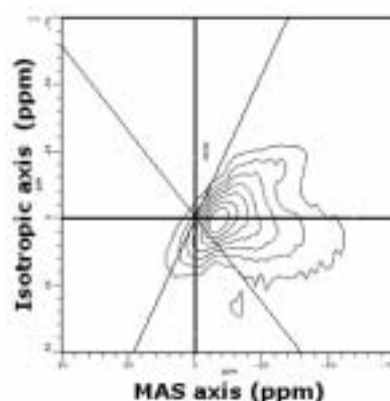


Fig. 2 ^{23}Na MQMAS spectrum of $\text{Na}_2\text{O-2SiO}_2$ glass. MAS dimension and isotropic dimension are presented in ppm relative to an external reference of 1 mol/L NaCl solution. Inset two lines represent chemical shift (QS) and quadrupolar interaction shift (OIS).



Fig. 3. Optimized clusters modeling (a) isolated Na ion and (b) crowded one. The calculated chemical shifts of model (a) and (b) are 566.2 and 566.6 ppm, respectively. The quadrupolar shifts are calculated as 0.5 and 3.2 ppm for model (a) and (b), respectively. All these calculations were performed at the HF/6-31G* level.

Study on inorganic-based photonics materials

Toshinobu Yoko

He was born in Hokkaido in 1949...He graduated from the Department of Metallurgy, Tohoku University, with the degree of B. Eng. in 1972 and from the graduate course at the same university with the degree of M. Eng. in 1975. In 1979 he received Dr. Eng. from Tohoku University for a thesis entitled "Viscoelastic Behavior of ZnCl_2 - MCl ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) Binary Melts". He worked as a postdoctoral fellow at Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, New York, USA) for two years from 1979 to 1981. He got an academic position of research associate at the Department of Industrial Chemistry, Mie University, in 1981. In 1984 he was promoted to Associate professor at the same university. In 1988 he moved to Institute for Chemical Research, Kyoto University and was promoted to Professor there in 1994. The achievements made by him are mainly concerned with the preparation and the structure- and property-characterization of a variety of functional glasses and sol-gel derived coating thin films. His research is composed of five fields such as (1) structure and properties of glasses, (2) nonlinear optical properties of inorganic glasses and sol-gel derived films, (3) preparation of functional materials by sol-gel method, (4) photoelectrochemistry of sol-gel derived semiconducting oxide films, and (5) high temperature molten salt chemistry. In 1993 he received the Scientific Award of the Ceramic Society of Japan for "Preparation and characterization of functional ceramic coatings by sol-gel process". His current interests are materials science of (a) organic-inorganic hybrid low temperature melting glasses, and (b) high performance optical functional oxide films.

(1) Photochemical reactions responsible for photorefractive index change in GeO_2 - SiO_2 glasses : The ultraviolet-induced photochemical reactions in GeO_2 - SiO_2 glasses is widely used to manufacture fiber Bragg gratings. The photochemical reaction of the divalent Ge (Ge^{2+}) which, we believe, is mainly responsible for the photorefractivity has been investigated by the photoluminescence spectroscopy. The excitation-emission mapping of the spectra reveals that the highly photo-active Ge^{2+} (PADGe) shows a large Stokes shift. This indicates that the local structure around the PADGe is allowed to relax due to the free space, resulting in the refractive index change. We have also fabricated the thermal-switching waveguide in the GeO_2 - SiO_2 thin films with a large amount of Ge^{2+} .

(2) Inhomogeneous distribution of Na ion in mixed alkali silicate glass: We have investigated local structure of Na ion in sodium silicate glasses and mixed alkali silicate glasses by means of ^{23}Na multiple quantum magic angle spinning (MQMAS) NMR spectroscopy and *ab initio* molecular orbital (MO) calculation. The ^{23}Na MQMAS NMR spectra of Na_2O - 2SiO_2 have shown an inhomogeneous distribution of local structures around Na as shown in Fig. 2. The MO calculations on

the model clusters of sodium silicate glass (Fig. 3) have indicated that there are both the crowded and isolated Na sites in sodium silicate glass. We have also investigated the local structure around Na in mixed alkali silicate glasses, $(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ($x = 0.25, 0.33, 0.50$). ^{23}Na MQMAS spectra of these glasses have also showed that addition of K ion makes Na ion occupy more ionic site in mixed alkali silicate glasses. The present study suggests that a cation with a higher ratio of charge to ionic radius tends to aggregate in mixed silicate glasses.

Selected Publications

• Articles

1. Mori R; Takahashi M; Yoko T, 2D spinodal phase-separated TiO_2 films prepared by sol-gel process and photocatalytic activity, *Mater. Res. Bull.*, 39, 2004, 2137-2143.
2. Zhang J, Takahashi M, Tokuda Y, Yoko T, Preparation of Eu-doped CaGa_2S_4 -CaS composite bicolor phosphor for white light emitting diode, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 2004, 511-513
3. Yoshida Y, Muroi K, Otsuka A, Saito G, Takahashi M, Yoko T, 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids containing cyano groups: Synthesis, characterization, and crystal structure, *Inorg. Chem.*, **43**, 1458-1462 (2004)
4. Fujiwara T, Sawada T, Benino Y, Komatsu T, Takahashi M, Yoko T, Nishii J, Direct observation of second-harmonic generation from crystalline particles in Ge-doped SiO_2 glass films, *Optics Express*, **11**, 2003, 1598-1606
5. Uchino T, Sakoh A., Azuma M., Kohara S, Takahashi M, Takano M, Yoko T, Anelastic compression of nano-meter-sized silica particles under high pressure: a high-energy x-ray diffraction measurement, *Phys. Rev. B*, **67**, 2003, [092202-1]-[092202-4]
6. Takahashi M, Sakoh A, Ichii K, Tokuda T, Yoko T, Nishii J, Photosensitive GeO_2 - SiO_2 films for ultraviolet laser writing of channel waveguides and Bragg gratings, *Appl. Opt.*, **42**, 2003, 4594-98
7. Fujiwara T, Sawada T., Honma T, Benino T., Komatsu T, Takahashi M, Yoko T, Nishii J, Origin of intrinsic second-harmonic generation in crystallized GeO_2 - SiO_2 glass films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2003, 7326-30
8. Tokuda Y, Saito M, Takahashi M, Yamada K., Watanabe W, Itoh K, Yoko T, Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses, *J. Non-Cryst. Solids*, **326-7**, 2003, 472-475
9. Sakoh A., Takahashi M., Yoko T, Nishii J, Nishiyama H, Miyamoto I, Photochemical process of divalent germanium responsible for photorefractive index change in GeO_2 - SiO_2 glasses, *Optics Express*, **11**, 2003, 2673-88
10. Takahashi M, Tsukigi K., Enkhtuvshin D, Yoko T, Effective charge separation in $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ multi-layered film electrodes prepared by a sputtering method, *J. Phys. Chem B*, **107**, 2003, 13455-58
11. Niida H, Takahashi M, Uchino T, Yoko T, Preparation and structure of organic-inorganic hybrid low-melting phosphite glasses from phosphonic acid H_3PO_3 , *J. Mater. Res.*, **19**, 2003, 1081-86
12. Niida H, Takahashi M, Uchino T, Yoko T, Preparation of organic-inorganic hybrid precursors $\text{O}=\text{P}(\text{OSiMe}_3)_x(\text{OH})_{3-x}$ for low-melting glasses, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**, 2003, 171-5
13. Takahashi M, Niida H, Tokuda Y, Yoko T, Organic-inorganic hybrid phosphite low-melting glasses for photonics application, *J. Non-Cryst. Solids*, **326-7**, 2003, 524-8
14. Uchino T, Yoko T, Mechanism of electron localization at edge-sharing units in amorphous SiO_2 , *Phys. Rev. B*, **68**, 2003, [041201-1]-[041201-4]
15. Tokuda Y, Uchino T, Yoko T, Ab initio study of NMR spectra of Li_2S - SiS_2 glass system, *J. Non-Cryst. Solids*, **330**, 2003, 61-65



北川 進(きたがわすすむ)

昭和 26 年生。昭和 54 年京都大学工学研究科博士課程修了，同年近畿大学理工学部助手，同講師を経て、昭和 63 年同助教授、平成 4 年東京都立大学理学部教授、平成 10 年より現職。専門分野は錯体機能化学、ナノ空間化学

(1) π - π スタッキングにより構築された多孔性配位高分子

気体の大量貯蔵および精密分離は将来のエネルギー問題を見据えた上で、非常に重要なテーマとなってきた。我々は最近、多孔性金属錯体を用いることでこの問題をクリアできる可能性を示した。2,5-ジヒドロキシ安息香酸 (dhba) と 4,4'-ビピリジン (bpy) を用いることによって得られる銅錯体 $[\text{Cu}_2(\text{dhba})_2\text{bpy}]_n$ は、2 次元シートが dhba 部位で π - π 相互作用をすることによって積層した構造を持つ(図 1)。多孔性配位高分子を構成しているモチーフ(2 次元シート)は剛直であるが、それらが互いに直接の結合を持っていないために全体の三次元構造は非常に柔軟性に富んでいる。実際、この多孔性配位高分子は合成時に細孔に取り込まれている水分子を取り除くと細孔が収縮し、無くなってしまう。しかし、この錯体は相互作用の弱い超臨界気体によって劇的な構造変化を引き起こすことが明らかになった。図 3 に様々な気体の 298K における吸脱着等温線を示す。例えば、窒素の場合、0~50atm までは全く吸着が起こらないのに、閉じていたゲートが開いたかの様に約 50atm を境に急激な吸着を示す(この圧力をゲートオープン圧と呼ぶ)。また、吸脱着には明確なヒステリシスが存在し、この挙動が窒素の吸脱着に伴う細孔の無い構造から多孔性構造への結晶構造変化であることが明らかにされている。興味深いことに、この機構はゲスト分子と細孔壁との相互作用の大きさに依存するため、吸蔵する気体分子すべてにわたってゲートオープン圧が異なる。すなわちゲスト気体の分離が可能ということを示している。このように、配位高分子の特徴である「柔軟性」を、非結合相互作用(π - π 相互作用)の導入という形で取り入れることによって、超臨界気体という非常に弱い分子間相互作用しか持たない分子が結晶構造変換を引き起こすことは驚くべきことである。

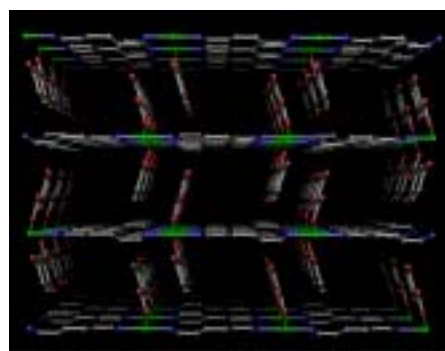


Figure 1. Channel structure of $[\text{Cu}_2(\text{dhba})_2\text{bpy}]_n$

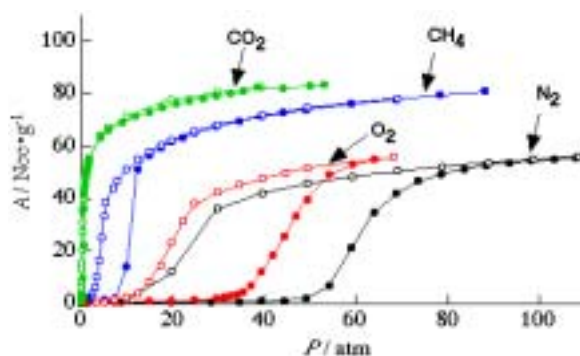


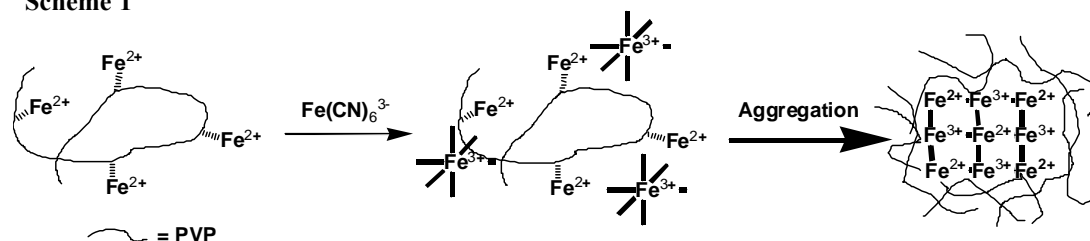
Figure 2. Adsorption isotherms of various gases at 298K.

(2) 有機高分子で保護されたプルシアンブルーナノ微粒子

金属ナノ粒子やカーボンナノチューブのようなナノサイズ材料は、サイズや形状に依存する特異的な性質が発現するために、世界的に活発な研究が行われている。金属錯体の集積化

によって得られる配位高分子の結晶化をこのようなナノメートルスケールで制御できれば、今までにない機能性（光、電子、磁気、誘電、触媒機能）を備えた分子系が構築できるかもしれない。我々は、代表的な配位高分子であるプルシアンブルーのナノ粒子を合成し、この複合体が特異なナノサイズ効果を示すことを明らかにした。

Scheme 1



ポリビニルピロリドン（PVP）存在下、 FeCl_2 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ の水溶液を種々の濃度及び割合で混合し、平均粒径が12から27nmの間で精密に調節されたPVP保護プルシアンブルーナノ粒子の合成に成功した(Scheme 1、Figure 1)。ここで得られたプルシアンブルーナノ粒子はバルク状では不溶な種々の有機溶媒に可溶化した。また、プルシアンブルーナノ粒子の磁気特性には明確なサイズ依存性挙動が確認された。強磁性体へ転位する温度（ T_c ）はバルク状態に比べて、大きく変化し、その粒径が小さくなるに従って、徐々に T_c が下がっていった。また、サイズ減少とともに超常磁性的な挙動も示した。これらは配位高分子が示す初めてのサイズ依存性挙動である。

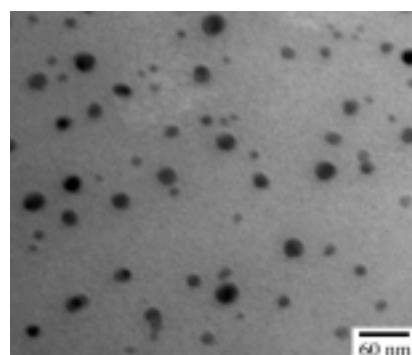


Figure 3. TEM image of Prussian blue nanoparticles protected by PVP

Chemistry of Coordination Space

– Creation of Molecules-Assembling, Stressing, and Converting Fields –

Susumu Kitagawa

Born in 1951. He received his Ph.D. degree from Kyoto University at 1979. He was a research associate at Kinki University (1979-1988), an associate professor at the same university (1988-1992) and a professor in the department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University (1992-1998). He has been a professor in Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (1998-). His research interests are functional coordination chemistry and nanospace chemistry.

(1) Porous Coordination Polymers Consisted of π - π Stacking Interaction :

A flexible and dynamic microporous coordination polymers based on the interdigitation, $[\text{Cu}_2(\text{dhba})_2\text{bpy}]_n$ (1), and interpenetration, $[\text{Cu}_2(\text{BDC})_2\text{bpy}]_n$ (2), have been synthesized and characterized. The structure of the coordination polymer, 1, is constructed by two-dimensional (2-D) motifs mutually interdigitated, and 2 is constructed by three-dimensional (3-D) motifs mutually interpenetrated. XRPD study shows that these coordination polymers exhibit drastic crystal structure transformation triggered by guest adsorption and desorption. Structure transformation of 1 is accompanied by a shrinking of the layer gap, which is attributable to a glide motion of the two stack ring moieties, dhba, resulting in a decrease in the channel cross section. These coordination polymers show characteristic hysteretic adsorption isotherm of various super critical gases, which have gate-opening and closing pressure.

(2) Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymer

Prussian blue (PB) nanoparticles protected by poly(vinylpyrrolidone) (PVP) were prepared by mixing aqueous Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, and PVP solutions together and were characterized by UV-vis, IR, XRPD, and TEM. Averaged dimensions of the nanoparticles were controlled between 12 and 27 nm depending on initial Fe ion concentrations and/or feed ratios of Fe ion to PVP. Solubility of PB bulk in organic solvents is considerably low, nevertheless, formations of the PB nanoparticles dramatically increase the solubility in variety of organic solvents. It is noteworthy that the PVP-protected PB nanoparticles stably maintain the cluster formations without further aggregations and dissociation in CHCl_3 over one month. Measurement of the critical temperature (T_c) where PB exhibit a ferromagnetic property showed a gradual decrease of T_c for the nanoparticles as the particle sizes become smaller. This result could be ascribed by the reduction of the averaged numbers of magnetic interacted neighbors.

Selected Publications

• Articles

1. "Rational Synthesis of Two-Dimensional Honeycomb Structure Based on Paramagnetic Paddlewheel Diruthenium Complex", S. Furukawa, M. Ohba, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, in press
2. "Direct Observation of Hydrogen Molecules Adsorbed in a Microporous Coordination Polymer", Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (VIP Paper & Cover Picture)
3. "Size and Surface Effects of Prussian Blue Nanoparticles Protected by Organic Polymers", T. Uemura, M. Ohba, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **43**, 7339 (2004)
4. "Rational Design and Crystal Structure Determination of 3-D Metal-Organic Jungle-Gym like open framework", R. Kitaura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, **43**, 6522 (2004)
5. "Guest Shape Responsive Fitting of Porous Coordination Polymer with Shrinkable Framework", R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, M. Takata, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14063 – 14070 (2004)
6. "Neutral Paddlewheel Diruthenium Complexes with Tetracarboxylates of Large π -Conjugated Substituents: Facile One-pot Synthesis, Crystal Structures and Electrochemical Studies", S. Furukawa, and S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **43**, 6464-647 (2004)
7. "Motion of Methanol Adsorbed in Porous Coordination Polymer with Paramagnetic Metal ions", S. Horike, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, T. Iijima, K. Endo, Y. Kubota and M. Takata, *Chem. Commun.*, 2152-2153 (2004).
8. "Expanding and Shrinking Porous Modulation Based on Pillared-Layer Coordination Polymers Showing Selective Guest Adsorption", T. K. Maji, K. Uemura, H. -C. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3269-3272 (2004). (VIP Paper & Cover Picture)
9. "Immobilization of Metallo-Schiff-base into Microporous Coordination Polymer", R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2684-2687 (2004).
10. "Metal-Complex Assemblies Constructed from the Flexible Hinge-Like Ligand H_2bhnq : Structural Versatility and Dynamic Behavior in the Solid State", K. Yamada, S. Yagishita, H. Tanaka, K. Tohyama, K. Adachi, S. Kaizaki, H. Kumagai, K. Inoue, Ryo Kitaura, H.-C. Chang, S. Kitagawa, and S. Kawata, *Chem. -Eur. J.*, **10**, 1-14 (2004)
11. "unctional Porous Coordination Polymers", S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (Review), **43**, 2334-2375 (2004)



吉村 一良 (よしむらかずよし)

昭和 33 年生まれ。昭和 56 年京都大学工学部金属工学科卒業、昭和 61 年京都大学工学研究科博士課程金属加工学専攻退学。昭和 62 年京都大学工学博士。福井大学助手、京都大学助手、助教授を経て平成 14 年より京都大学大学院理学研究科教授。この間マサチューセッツ工科大学客員研究員、東京大学物性研究所客員助教授、日本原子力研究所研究嘱託員など。日本化学会、日本物理学会、応用磁気学会、米国物理学会 (APS)。遍歴電子磁性体、高温超伝導体など強い電子相関を示すエキゾチックな無機化合物の合成と NMR を中心とした微視的物性評価に従事。平成 14 ~ 15 年度特定領域研究「新しい多重自由度量子現象を示す遷移金属酸化物の探索・合成・化学的評価」の研究代表者。

銅酸化物における高温超伝導に代表されるような、強い電子相関(強相関)に由来する特異な現象が、様々な分野において注目されている。その中でも種々の相互作用が拮抗した状態にある、いわゆる量子臨界状態は、強相関物性の発現する舞台となっているものが数多く見られ、理論・実験両面から強い興味もたれている。特にそれら強相関物性を示す化合物の母体物質となるような低次元構造を有する磁性体では、超伝導、金属-絶縁体(MI)転移、あるいは構造的にフラストレートした系などにおける軌道秩序、スピン-重項など、様々な強相関物性が報告されている。本研究では、強相関物性の典型となるような物質をいくつか取り上げ、良質な試料合成および巨視的および微視的測定手段を駆使した物性化学的評価を行った。

(1) 新規三角格子超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の NMR, NQR を用いた研究

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ は本研究の共同研究者である高田らにより発見された新しい超伝導体であり^[1]:nature,2003]、図 1 に示すように母体である Na_xCoO_2 にソフト化学の手法で水分子を挿入することによりつくられる化合物である。この化合物では三角格子を形成するコバルトが金属磁性を示すことから、三角格子上の超伝導として新しい超伝導発現機構を有していることが期待され、NQR、NMR を用いてその研究を行った。その結果、 ^{59}Co -NQR におけるスピン 格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性において、 $1/T_1$ は T_c 以上で状態密度の増加に伴い大きくなり、 T_c 以下で T^3 に比例することから、この物質は強磁性的な揺らぎを有し、超伝導状態でのクーパ対の秩序変数空間にラインノードを有する異方的な超伝導体であることが明らかになった。

さらに図 2 に示すように重水素置換試料のナイトシフトの温度依存性において、 T_c 以上では帯磁率にスケールするものの T_c 以下では一定値となることが明らかになった。これは超伝導状態においてスピン帯磁率が変化しない三重項状態にあることを示していて、三角格子上では反強磁性揺らぎがスピンフラストレーションにより安定化しないことに対応していると考えられる。

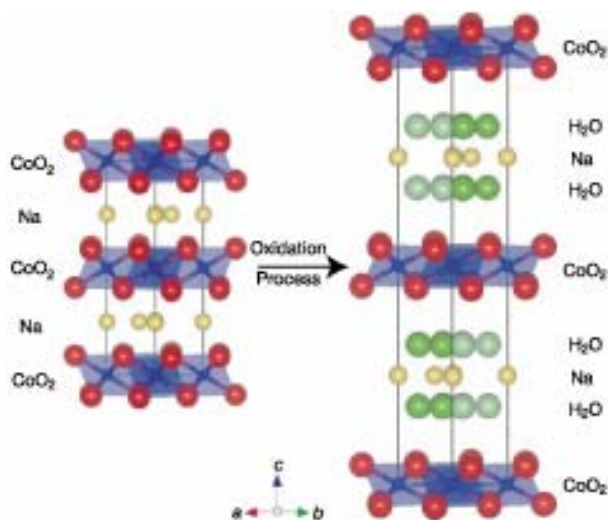


図 1 右：超伝導体 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の構造とその母体
左： Na_xCoO_2 の構造の模式図¹⁾

(2) 2次元直交ダイマー系 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の圧力下での中性子非弾性散乱実験 - 量子相転移の観測へむけて

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ において Cu^{2+} ($S=1/2$) の格子は理論家 Shastry、Sutherland が考案したモデルとトポロジカルに等価であることを我々は 1998 年に見いだした。このモデルは、ダイマーの直交性に起因して厳密なスピン重項 (ダイマー) 基底状態を持つ $\{\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2\}$ におけるスピンギャップの大きさは $\Delta = 34\text{K} \sim 3.0\text{meV}$ 。おなじくトポロジカルな理由によって、極度に局在した励起状態や、磁化曲線に量子化されたプラトーが観測されている。現在までに、ダイマー内、ダイマー間相互作用 (それぞれ J, J') をパラメータとしてゼロ磁場下の相図が多くの理論家によって考察されている。それによると $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ におけるダイマー相は、反強磁性層 RVB プラケット相関の量子相転移点の近傍にあることが指摘されている。しかし、これまでにその相転移は実験的に観測されていなかった。

我々は近年、圧力によりスピンギャップが減少していく傾向があることを磁化率測定や NQR 測定により見いだした。平成 16 年 9 月に中性子散乱日米協力事業の一つとしてアメリカ合衆国オークリッジ国立研究所 (ORNL) にて圧力下で中性子非弾性散乱実験を行う機会を得た。圧力セルは化学教室技官の網田氏らにより開発されたものである。図 3 は 10kbar, $Q=(2, 0, 0)$ において測定したエネルギー スキャンの結果である。 $E = 2.7\text{meV}$ と 3.9meV に磁気励起が観測された。前者は 1 トリプレットの励起に対応するが常圧の場合と比べスピンギャップのエネルギーが減少している。すなわち圧力は系を量子相転移点へ近づける効果がある。後者の励起は 2 トリプレットの束縛状態であり、同じく圧力により減少している。このようなエネルギー スキャンを他にもいくつかの Q において行った結果、図 3 同様の結果が得られた。分散の幅は常圧の場合と比較して大きい。これは理論の予想と合致している。

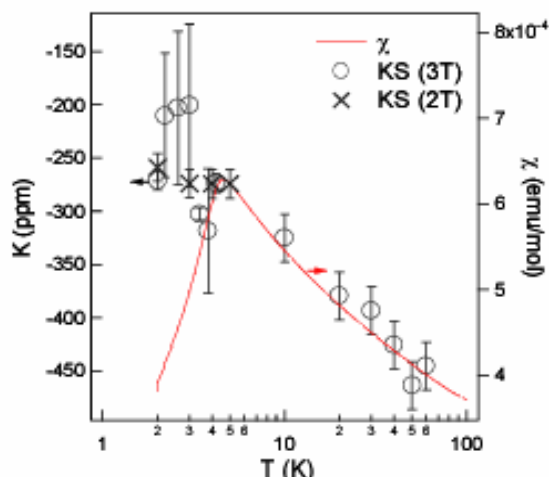


図2 重水素置換試料 $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}\text{D}_2\text{O}$ の ^2D -NMR のナイトシフト (左スケール) と帯磁率 (右) の温度依存性の比較

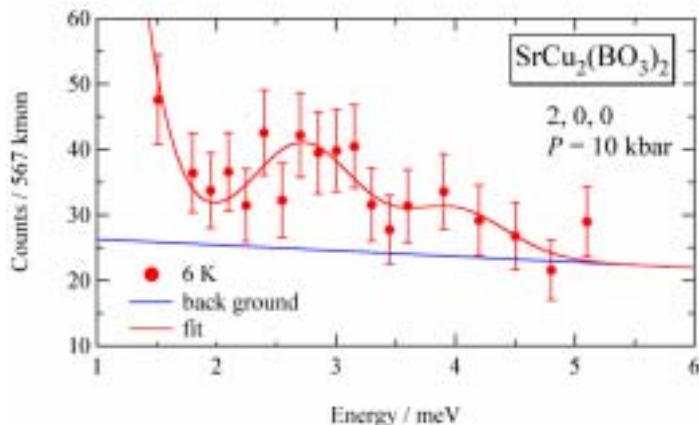


図3 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の 10kbar 圧力下における非弾性中性子散乱の結果

Research of the physical properties of the novel transition metal compound with an exotic quantum critical state

Kazuyoshi Yoshimura

Born in 1958. He received his Ph.D. degree from Kyoto University (1987). He was a research associate in Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Fukui University (1986-1988), a research associate in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1988-1993), an associate professor in Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University (1993-1995) and an associate professor in the Chemistry Division, Graduate School of Science, Kyoto

University (1995-2002). Now he has been a professor in the Chemistry Division, Faculty of Science, Kyoto University (2002-). He was also an invited researcher in Massachusetts Institute of Technology (1996), a visiting associate professor in the Institute for Solid State Physics of University of Tokyo (2000) and a Special Promotional Topics Staff in the Japan Atomic Energy Research Institute (2001-2005).

Recently, the strongly correlated systems have attracted great interests for the researchers of the solid-state chemistry. In addition to the electron-electron correlation, the research of the quantum critical state is thought to be a fertile field, in which many researchers try to reveal the nature of their properties experimentally and numerically. Especially, the low dimensional and frustrated spin systems sometimes show interesting physical properties, for example, superconductivity, metal-insulator transition, orbital ordering, spin singlet state and so on. In this study, we synthesized novel compounds with strongly correlated system and measured the macroscopic and microscopic physical properties.

(1) NMR and NQR studies of the novel triangular superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1) is the novel superconductor, in which the magnetic Co atoms form a quasi 2-dimensional triangular lattice within a layer. Therefore the spin frustration should be important for the occurrence of the superconductivity. We performed the NMR and NQR measurements in order to clarify the nature of the superconducting state. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$) in ^{59}Co -NQR shows the enhancement above T_c indicating the presence of the ferromagnetic fluctuation and is proportional to T^3 below T_c , which suggests the presence of the gap with the line node. We performed the ^2D and ^{59}Co -NMR measurements of Deuteron substituted sample to clarify the intrinsic spin susceptibility. The temperature dependence of the Knight shift in ^2D is attributed to only the spin susceptibility while that in ^{59}Co consists of mainly orbital contributed term. Therefore the result of ^2D -Knight shift shows only the spin-contributed Knight shift. Figure 2 shows the temperature dependence of the ^2D -Knight shift. Below T_c , the ^2D -Knight shift shows invariant behavior while it agrees with the magnetic susceptibility, above T_c , resulting in that the spin susceptibility does not change in the superconducting state. This behavior is consistent with the picture of the spin triplet superconductivity with f -wave symmetry.

(2) Inelastic neutron scattering experiment on the 2-dimensional orthogonal dimer system $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ -Toward the quantum phase transition-

$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ is an experimental realization of Shastry-Sutherland model which was considered more than 20 years ago. Because of the unique topology, i.e., the orthogonality of neighboring dimers, the direct product of the dimer singlets can be the exact ground state. Various experiments revealed that the spin gap from the singlet ground state to the first excited triplet state is 3.0 meV. Moreover, in agreement of theoretical prediction, the triplet excitations are found to be extremely localized, as confirmed experimentally by inelastic neutron scattering experiment. Recently, we found that the application of pressure is an effective way to change intra- and interdimer interactions and to induce phase transition from the gapped state to an antiferromagnetic ordered state. We performed magnetic susceptibility, Cu-NQR and inelastic neutron scattering experiment at high-pressure. As can be seen in Fig. 3, inelastic neutron scattering provides the direct evidence of the reduction of spin gap (2.7 meV).

Selected Publications

Presentation & Lectures

1. “ ^{59}Co NMR and NQR of Triangular-Lattice Superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: Possible Triplet Superconductor”, K. Yoshimura, C. Michioka, T. Waki, M. Kato, H. Sakurai, K. Takada and E. Takayama-Muromachi, SCENET-The European Network for Superconductivity: The First Topical SCENET-2 Workshop on Chemical Design, Characterization, and Processing of High T_c Superconductors and Related Materials (Chem-HTSC IX), Guíxols, Spain, (2003) 11.13-15.
2. “ ^{59}Co NMR study of triangular-lattice superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, K. Yoshimura, The 3rd International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and The 1st Asia-Pacific Workshop on "Strongly Correlated Electron Systems", Sendai, Japan, (2003) 11. 5-8.
3. “Possible Triplet Superconductivity in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$: ^{59}Co NMR and NQR”, K. Yoshimura, MSU-HTSC VII, Moscow, Russia, (2004) 6.20-6.25.
4. “Field Induced Magnetic Order and Magnon Bose-Einstein Condensation in $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ ”, K. Yoshimura, T. Waki and M. Kato, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems SCES '04, Karlsruhe, Germany, (2004) 7.26-30.
5. “Properties of the 2D triangular-lattice superconductor, $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, investigated by NMR”, K. Yoshimura, Gordon Conference on Superconductivity, Queen's College, Oxford, UK, (2004) 9.19-24.
6. “NMR and NQR Studies in Anisotropic Superconductor of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.35\text{H}_2\text{O}$ ”, K. Yoshimura, Yukawa International Seminar 2004 (YKIS2004) "Physics of Strongly Correlated Electron Systems", Kyoto, Japan, (2004) 11.1-4.

Articles

1. “Magnetic Dimensionality of the Antiferromagnet CuO ”, T. Shimizu, T. Matsumoto, A. Goto, K. Yoshimura and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Jpn., 72, 2165-2168, (2003).
2. “Unconventional Superconductivity and Nearly Ferromagnetic Spin Fluctuations in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn., 72, 3041-3044, (2003).
3. “High-field magnetization of the 3d heavy-fermion system $\text{LiV}_2\text{O}_{4-x}$ ($x=0, 0.08$)”, N. Tsujii, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura and T. Goto, J. Phys.: Condens. Mat., 15, 185-192, (2003).
4. “Deviation from the Kadowaki-Woods relation in Yb-based intermediate-valence systems, N. Tsujii, K. Yoshimura and K. Kosuge, J. Phys.: Condens. Mat.”, 15, 1993-2003, (2003).
5. “Magnetic anisotropy of pure and doped YbInCu_4 compounds at ambient and high pressures”, N. V. Mushnikov, T. Goto, E. V. Rozenfeld, K. Yoshimura, W. Zhang, M. Yamada and H. Kageyama, J. Phys.: Condens. Mat., 15, 2811-2823, (2003).
6. “ $^{99,101}\text{Ru}$ NMR study of $\text{EuSr}_2\text{RuCu}_2\text{O}_8$: Coexistence of ferromagnetism and superconductivity”, H. Sakai, N. Osawa, K. Yoshimura, M. Fang and K. Kosuge, Phys. Rev. B, 67, 184409-1-6, (2003).
7. “Cu-O-Cu bond-angle dependence of magnetic interactions in antiferromagnetic cuprates”, T. Shimizu, T. Matsumoto, T. Goto, K. Yoshimura and K. Kosuge, Physica B, 329-333, 765-766, (2003).
8. “Magnetic properties of V-jarosite $\text{AV}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($A=\text{Na}, \text{K}$) with *kagomé* lattice”, M. Kato, T. Hori, N. Ohba, K. Yoshimura and T. Goto, Physica B, 329-333, 1042-1043, (2003).
9. “Physical properties of new superconductor $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ with pyrochlore-type structure”, K. Yoshimura, H. Sakai, H. Ohno, S. Kambe and R. E. Walstedt, Physica B, 329-333, 1319-1320, (2003).
10. “Correlation between Superconducting Transition Temperature T_c and Increase of Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rate Divided by Temperature $1/T_1T$ at T_c in the Hydrate Cobaltate $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”, Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn., 73, 2069-2072, (2004).
11. “Magnetic Fluctuations in the Metallic State of $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ Revealed by ^{23}Na Nuclear Magnetic Resonance”, Y. Ihara, K. Ishida, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai and E. Takayama-Muromachi, J. Phys. Soc. Jpn., 73, 2963-2966, (2004).