

■■■ 学生に対する、海外における研究活動の支援制度利用実績 ■■■

■ 向出 政伸 (博士課程 1 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 梶本 興亜 教授)
渡 航 先: ドイツ・ツウッティング・イヴァンジェリコ・アカデミー
研 究 課 題: 流通型 NMR 装置を用いた亜臨界・超臨界水中における有機反応の観測
渡 航 期 間: 2003 年 8 月 30 日—9 月 6 日

■ 坪井 紀子 (博士課程 3 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 有賀哲也教授)
渡 航 先: チェコ共和国 プラハ
研 究 発 表: Ti/Pd(100)表面合金の構造解析
渡 航 期 間: 2003 年 9 月 6 日—9 月 22 日

■ 江波 進一 (博士課程 1 回生)

所 属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 川崎 昌博 教授)
受 入 機 関: 英国 ブリストル大学 化学科
渡航先指導教官: Mike Ashfold 教授
研 究 内 容: キャピティーリングダウン分光法を用いた気体分子の吸収線幅圧力広がり
渡 航 期 間: 2003 年 9 月 29 日—11 月 28 日

■ 橋川 裕一 (修士課程 2 回生)

所 属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 川崎 昌博 教授)
受 入 機 関: 米国 フォード自動車研究所
渡航先指導教官: Timothy Wallington 上級研究員
研 究 内 容: スモッグチャンバーを用いた過酸化水素ラジカルの大気反応
渡 航 期 間: 2003 年 10 月 20 日—12 月 16 日

■ 上田 純也 (修士課程 2 回生)

所 属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 川崎 昌博 教授)
受 入 機 関: 英国 ブリストル大学 化学科
渡航先指導教官: Mike Ashfold 教授
研 究 内 容: キャピティーリングダウン分光法を用いた気体分子の吸収線幅圧力広がり
渡 航 期 間: 2003 年 11 月 3 日—12 月 20 日

■ 橋本 卓也 (博士課程 2 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 丸岡 啓二 教授)
渡 航 先: スイス連邦 スイス連邦工科大学 (ETH)
渡航先指導教官: Erick M. Carreira 教授
研 究 課 題: Amphotericin の全合成に関する研究
渡 航 期 間: 2004 年 1 月 4 日—3 月 31 日

■ 植松 幸崇 (博士課程 2 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 丸岡 啓二 教授)
渡 航 先: ドイツ レーゲンスブルグ大学
渡航先指導教官: Oliver Reiser 教授
研 究 課 題: 新規ビスオキサゾリンリガンドの合成と触媒的不斉合成への応用
渡 航 期 間: 2004 年 8 月 1 日—10 月 31 日

■ 細水 康平 (修士課程 2 回生)

所 属: 工学研究科 分子工学専攻 (指導教官: 今堀 博 教授)
渡 航 先: フランス共和国 ルイ・パスツール大学 ECPM
渡航先指導教官: Jean-Francois Nierengarten 教授
研 究 課 題: フラーレンドロン合成に関する共同研究
渡 航 期 間: 2004 年 10 月 4 日—11 月 21 日

■■■ 海外で開催された国際学会への参加に支援を受けた者 ■■■

■ 加藤 正宏 (博士課程 1 回生)

所 属: 化学研究所 (指導教官: 杉浦 幸雄 教授)
渡 航 先: オーストリア ヒルシェグ (平竹 潤 助教授 帯同)
渡 航 期 間: 2003 年 3 月 8 日—3 月 18 日
国 際 会 議 名: International Winter School on Chemical Biology

■ 清水 康弘 (博士課程 2 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 斎藤 軍治 教授)
渡 航 先: フランス Port-Bourgenay (ポート-ボルゲナイ)
渡 航 期 間: 2003 年 9 月 20 日—9 月 26 日
国 際 会 議 名: The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals,
Superconductors and Ferromagnets
(第 5 回有機伝導体、超伝導体、強磁性体に関する国際会議)

■ 八田 振一郎 (博士課程 3 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 有賀 哲也 教授)
渡 航 先: オーストラリア・ケアンズ
国 際 会 議 名: VUV14 (第 14 回真空紫外光を利用した物理研究に関する国際会議)
口頭発表の題目: In/Cu(001)表面における電荷密度波相転移
渡 航 期 間: 2004 年 7 月 17 日—7 月 24 日

■ 道岡 千城 (リサーチフェロー)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 吉村 一良 教授)
渡 航 先: ドイツ カールスルーエ大、オーストリア ウィーン工科大学
渡 航 期 間: 2004 年 7 月 25 日—8 月 7 日
国 際 会 議 名: SCES04 (強相関電子系に関する国際会議)

■ 和氣 剛 (博士課程 2 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 吉村 一良 教授)
渡 航 先: ドイツ カールスルーエ大、オーストリア ウィーン工科大学
渡 航 期 間: 2004 年 7 月 25 日—8 月 7 日
国 際 会 議 名: SCES04 (強相関電子系に関する国際会議)

■ 宮本 祐樹 (博士課程 1 回生)

所 属: 理学研究科 化学専攻 (指導教官: 百瀬 孝昌 助教授)
渡 航 先: ドイツ 低温化学国際シンポジウム、ベルリン自由大学
フランス 夏の学校「固体に捕捉された分子」
フランス ブルゴーニュ大学
渡 航 期 間: 2004 年 9 月 4 日—9 月 21 日

Masanobu Mukaide (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

30 August 2003 - 6 September 2003

Place

Evangelische Akademie Tutzing, Bavaria, Germany



Research

We have developed an NMR apparatus for studying organic reactions in supercritical water (SCW) (Figure 1). The apparatus utilized the flow method to instantly generate the SCW condition and to directly follow the reaction rate by changing the reactant flow rate. A sample tube made of Si_3N_4 was durable in the SCW condition up to 500 °C and 50 MPa. Temperature was successfully monitored with thermocouples located at both up- and downstream of the RF coil center. With this apparatus, NMR spectra of SCW up to 400 °C and 40 MPa were observed. More important is the ability of this apparatus for pursuing rapid reactions whose half-life is less than 10 sec.

The reaction rates for the Claisen rearrangement of Allyl Phenyl Ether (APE) in high temperature water were measured with this NMR apparatus (Figure 1). Through this reaction, APE changes into 2-Allylphenol (2AP). Below 200 °C, this reaction has been studied so far in a variety of organic solvents. It was reported that this reaction proceeded faster in polar solvents than in non-polar ones. In subcritical water, this reaction proceeds very fast due to the high temperature and high polarity. Furthermore, the product of the Claisen rearrangement, 2AP, instantly reacts to form other compounds. For this reason, the reaction rates of Claisen rearrangement of APE in subcritical water could not be evaluated so far by observing the decrease of APE. Thus, the flow-NMR is the most suitable method to pursue such reaction. With changing the flow-rate, we could follow the temporal profile of the reactant and the product in the domain of 5-20 sec after the initiation of the reaction. From the temporal decrease of the APE concentration, the rate constant for the Claisen rearrangement in subcritical water at 261 °C and 25.4 MPa was evaluated to be 0.32s^{-1} .

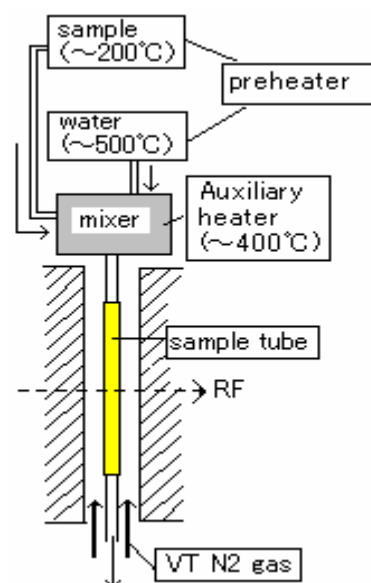


Figure 1. the flow-NMR apparatus

Publications

"Development of a high-temperature and high-pressure nuclear magnetic resonance probe for studies of chemical reactions in supercritical water", Fujitsugu Amita, Hiroyuki Oka, Masanobu Mukaide, Yohei Urasaki, Kiyonori Takegoshi, Takehiko Terao, and Okitsugu Kajimoto, *Rev. Sci. Instrum.* *In press*

Noriko Tsuboi (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

6 September 2003 - 22 September 2003

Place

ECOSS 22 Conference (Praha, Czech)

Abstract

The development of the photoelectron spectroscopy has made numerous electronic structures clear. However there are still few evidences about the relationship with atomic structures. In this talk we show how the surface-localized states affect the surface structure. Ti/Pd(100) surface alloy has a p(2x2)-p4g structure and an adsorption of hydrogen induces a transformation to c(2x2). We investigated these structures by low-energy electron diffraction (LEED) and angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS). On Ti/Pd(100) bilayer surface alloy, the outermost layer is composed of pure Pd which is laterally displaced to form p(2x2)-p4g symmetry and the second layer consists of a c(2x2) Pd-Ti alloy. The adsorption of hydrogen removes the first layer displacement and the surface forms c(2x2) which is an ideal surface of TiPd₃ bulk alloy. The ARUPS data show two remarkable changes around \bar{M} point. First, the alloying with Ti is associated by the shift of the particular band to lower energy (band (2) in Fig.1) and second, on the Ti/Pd(100) surface the adsorption of hydrogen induces band (1) to shift to lower energy. We discuss how these electronic structures relate to the p(2x2)-p4g and c(2x2) surface structures.

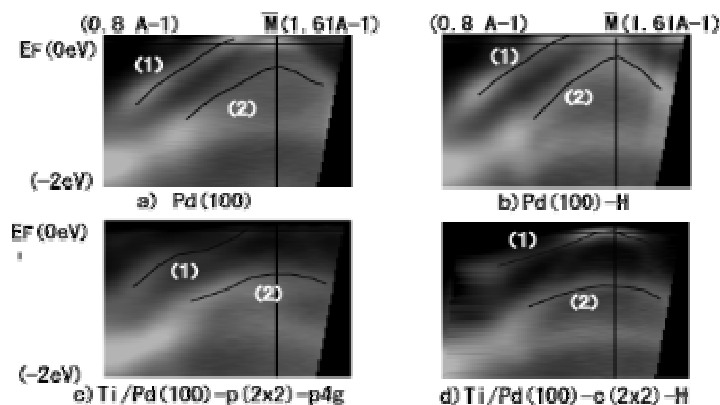


Fig.1 ARUPS Band mapping result along [100] on Pd(100) and Ti/Pd(100)

Reference

[1] N. Tsuboi, H. Okuyama, M. Nishijima and T. Aruga, Phys Rev. B 68 (2003)

江波 進一（えなみ しんいち）工学研究科分子工学専攻応用物性工学研究室

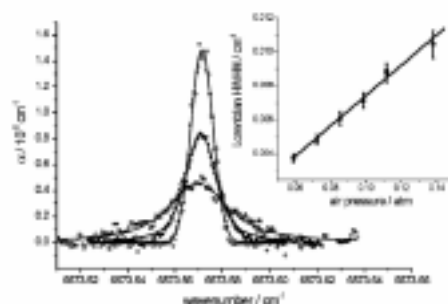
採用期間

平成15年9月28日～平成15年11月8日



研究報告

Bristol 大学の Andrew 博士の研究室では Cavity Ring-down 分光法の開発、研究が行われており、今回はダイオードレーザーを用いた新しい Cavity Ring-down 分光法の応用についての研究を行った。具体的には C_2H_2 , NH_3 , N_2O などの気体の赤外回転線幅の圧力広がりの研究を行った。通常、気体は圧力が高くなるにつれてピークが頭打ちになり、線幅が大きくなっていく。これは Voigt 関数で解析することによりガウシアン成分とロレンチアン成分に分けることができる。こうして得られたロレンチアン成分の線幅を縦軸にとり、全圧を横軸にとるとききれいな直線上にのる(図参照)。この直線の傾きが圧力広がり係数と呼ばれるもので、これは回転準位 J によって異なるものである。これらを詳細に調べることは、実際の大気で測定を行っている人たちへの有用なデータとなる。また各種気体の実際の大気での濃度を見積もり、それを実際にその装置で測定できるかを確かめる、検出限界実験を行った。



参考文献

Alistair M.P, Alistair R.L, Andrew J.Orr-Ewing; *Chemical Physics Letters* 377 (2003) 439 –444

S. Enami, Y. Nakao, S. hashimoto, S. Aloisio, M. Kawasaki, J. S. Francisco

J. Phys. Chem. A, 108 (39), 7785-7789 (2004)

Yuichi Hashikawa (Department of Molecular Engineering, Kyoto University)

Period

October 20, 2003-December 16, 2003

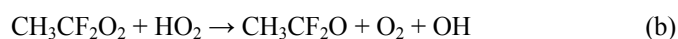
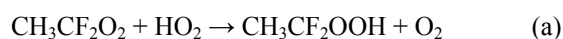
Place

Ford Motor Company, Dearborn, USA



Research

Smog chamber/FTIR techniques were used to study the gas-phase reaction of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}_2$ with HO_2 radicals in 100-700 Torr of air, diluent at 296 K. Experiments were performed in a 140-liter Pyrex reactor interfaced to a FTIR spectrometer to photochemically initiate the experiments. $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}_2$ and HO_2 radicals were generated by the UV irradiation of $\text{CH}_3\text{CHF}_2/\text{H}_2/\text{Cl}_2$ mixtures in 700 or 100 Torr of air diluent at 296 K. Figure 1 shows typical IR spectra acquired before (A) and after (B) a 500 s irradiation of the mixture, which led to 59% consumption of CH_3CHF_2 . Comparison of the IR features in panel B with the reference spectrum of COF_2 in panel C shows the formation of this compound. Panel E shows the residual spectrum obtained by subtracting panel C and D from panel B. It is known that reactions of $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ can give hydroperoxide, so panel E is considered to indicate the spectrum of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OOH}$. It was assumed the reaction of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}_2$ with HO_2 proceed via two channels.



In Fig. 2, the yields of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{OOH}$ and COF_2 are plotted versus $[\text{H}_2]_0/[\text{CH}_3\text{CHF}_2]_0$. The reaction proceed 53% via channel (a) and 46% via channel (b). Product channel giving hydroperoxide similar to those observed in reaction of unsubstituted peroxy radicals with HO_2 (e.g., CH_3O_2 , etc.) and a new channel of $\text{RO} + \text{O}_2 + \text{OH}$.

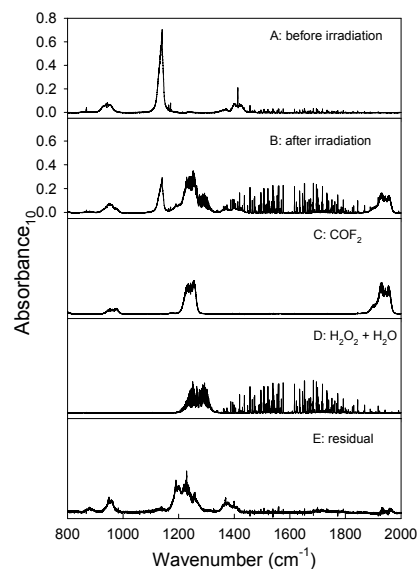


Fig.1 IR spectra acquired before (A) and after (B) a 500 s irradiation of $\text{CH}_3\text{CHF}_2/\text{H}_2/\text{Cl}_2$ mixtures

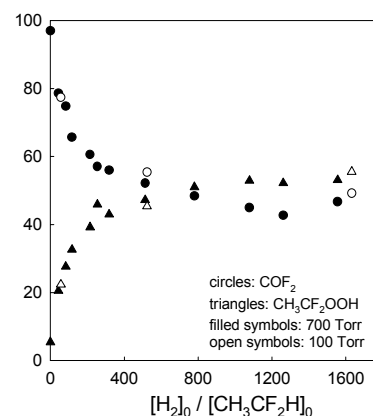


Fig.2 IR spectra acquired before (A) and after (B) a 500 s irradiation of $\text{CH}_3\text{CHF}_2/\text{H}_2/\text{Cl}_2$ mixtures

References.

- M. Goto, M. Kawasaki, L.T. Molina, M.J. Molina, J. Wallington, "Atmospheric chemistry of HFE-7500", *Envir. Sci. Tech.* **36**, 2395 (2002)
- Y. Hashikawa, M. Kawasaki, M. P. Sulbaek Andersen, M. D. Hurley, T. J. Wallington *Chem. Phys. Letters*, 391 (1-3), 165-169 (2004)

Junya Ueda (Dept. of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering)

Period

3 November 2003 – 20 December 2003

Place

School of Chemistry, University of Bristol, Bristol UK



Research

In collaboration with Prof. Andrew Orr-Ewing of Bristol University CRDS spectra of CO₂ in (3 0⁰ 1) ← (0 0 0) band, which was suitable for measuring the rovibrational transitions with a conventional diode laser with cavity-ring down spectroscopic technique, were measured at different total pressures. We kept the partial pressure of the absorber molecule CO₂ constant.

All pressure broadening data were fitted to a Voigt profile. The fitting program returned the Lorentzian component. The HWHM values of a Rotational line are plotted against pressure. pressure broadening coefficient, γ is obtained from the slope of a linear fitted line. The coefficients were measured at different rotational absorption line with different buffer gases.

We could make a rough estimate about the air broadening coefficient.

$$\gamma(\text{air}) = 0.79\gamma(\text{N}_2) + 0.21\gamma(\text{O}_2)$$

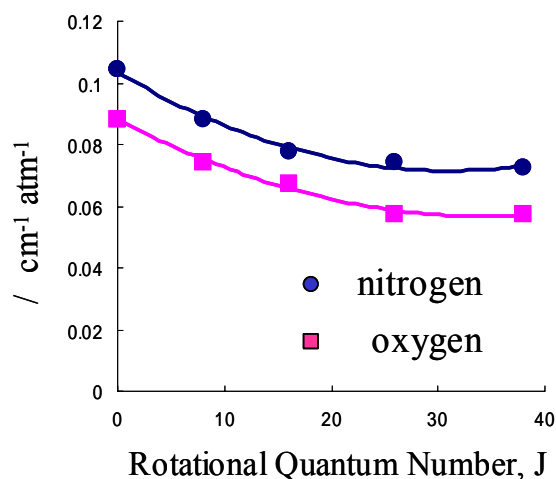


Fig.1 values against rotational quantum number, J . Broadening parameters decrease significantly with the increase of J . of nitrogen buffer has larger value than that of oxygen at each J .

Those results are in good agreement with HITRAN data base. The pressure broadening coefficients showed J -dependence in the transitions measured. The value of pressure broadening coefficient decreases as rotational level increases. (Fig. 1) In the all pressure region measured, $\gamma(\text{N}_2)$ was larger than $\gamma(\text{O}_2)$. It is presumably due to difference of the electric quadrupole moment, -1.50 D (N_2) and -0.39 D (O_2).

References.

S. Enami, J. Ueda, Y. Nakano, S. Hashimoto, M. Kawasaki

J. Geophys. Res. 109, D05309, doi : 10.1029/2003JD004097(2004)

橋本 卓也（はしもと たくや） 理学研究科化学専攻有機合成化学研究室

採用期間

平成 16 年 1 月 4 日 ~ 平成 16 年 3 月 31 日

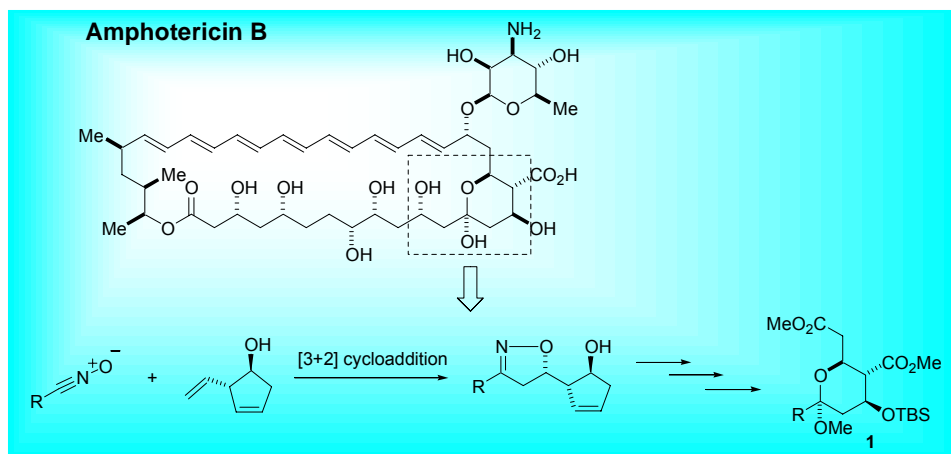
場所

スイス連邦工科大学 (Erick M. Carreira 教授研究室)

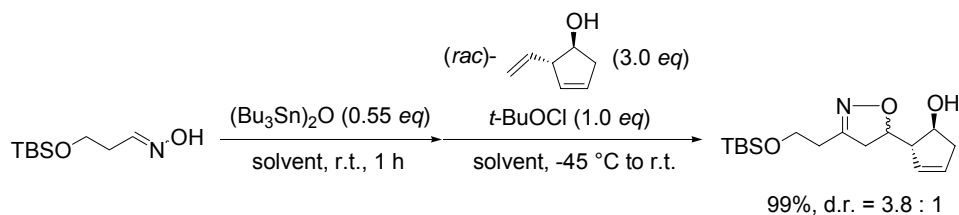


研究報告

Erick M. Carreira 教授の研究課題のひとつに、ニトリルオキシドおよびキラルなアリルアルコールを用いた高ジアステレオ選択的な[3+2]付加環化反応とその天然物合成への応用がある。今回の留学期間中には当反応を利用した Amphotericin B の部分骨格の短工程合成を検討した。



まず最初に鍵段階となる[3+2] ニトリルオキシド付加環化反応の条件を検討した。金政教授および Carreira 教授らによって開発された Mg のキレート効果を利用した反応では高ジアステレオ選択性を与えるものの十分な収率は得られなかった。そこで立体的要因による選択性の発現を期待し、以下のスキームに示すようなニトリルオキシドの発生法を用いたところ、収率 99%、ジアステレオ選択性 3.8 : 1 という結果を得られた。



上記スキームに示した生成物を用いてさらに標的分子である 1 への変換反応を種々検討した。五員環部位の二重結合開裂は Marshall らの開発した条件に従い、塩基性条件下メタノール溶媒中オゾン分解を行うことにより一段階で目的とするジステルを 50% 収率で単離した。続くオキサゾリン環の還元的開環は Curran らの開発した水素雰囲気下、Raney Ni、ホウ酸を用いることにより収率良くケタールを合成し、以後簡単な保護過程を経ることによりモデル化合物 *epi* 1 の短段階合成に成功した。

採用期間

平成 16 年 8 月 1 日 ~ 平成 16 年 10 月 31 日

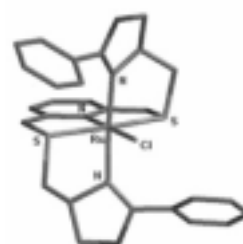
研究機関

Institut für Organische Chemie Universität Regensburg, Germany (Prof. Oliver Reiser Group)



研究報告

Reiser 研究室にて開発・研究されているビスオキサゾリンリガンド 1 は、分子内のヘテロ原子及び二つのオキサゾリン部位と金属とからなる、ユニークな五配位金属錯体を形成することがわかっている。^{1), 2)} オキサゾリンの持つキラリティにより、この金属錯体が非常に興味深い不斉場を形成するにもかかわらず、中心金属まわりが込み合っているためか、これらを用いた不斉反応は良い結果を残していない。この問題を解決するため、新たな立体構造を有するオキサゾリンリガンドの合成に着手した。(下図)



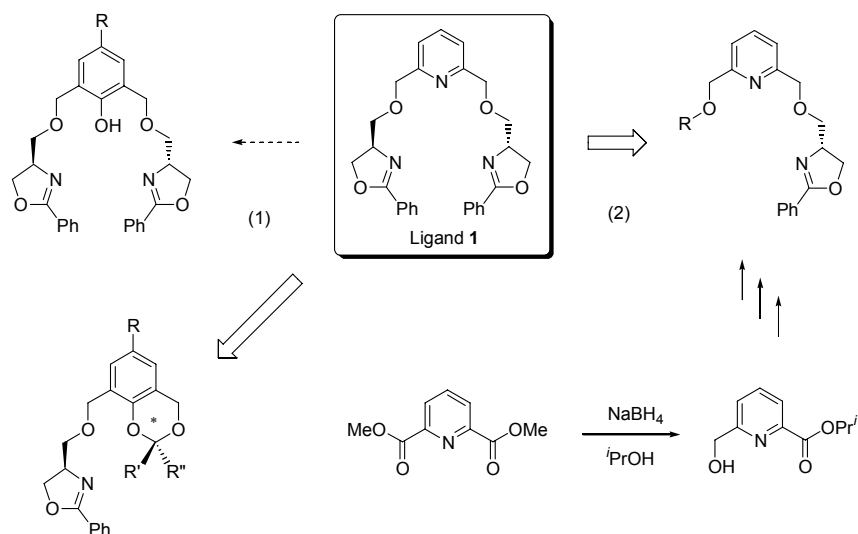
(1) フェノール骨格を持つ五配位リガンドの合成

残念ながら、このリガンドは合成できなかったが、この過程においてアセトナイド部位を有するリガンドの開発に成功した。このリガンドには、アセトナイド部分にも不斉を持たせることが可能である。

(2) 新規四配位リガンドの合成

オキサゾリン骨格の一方を通常のアルキル基に置換した四配位リガンドは、Dimethyl-2,6-pyridinedicarboxylate を基質とするワンポット反応(選択的エステル還元及びエステル交換)を鍵段階とし、六段階で合成することに成功した。

残念ながら今回合成したリガンドを用いた、いくつかの不斉反応においては、望ましい選択性は得られなかったものの、様々な新規リガンドを合成することができた。



参考論文

- 1) M. Seitz, A. Kaiser, D. R. Powell, A. S. Borovik, O. Reiser; *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 737.
- 2) M. Seitz, A. Kaiser, S. Stempfhuber, M. Zabel, O. Reiser; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11426.

Period

4 October 2004 - 21 November 2004

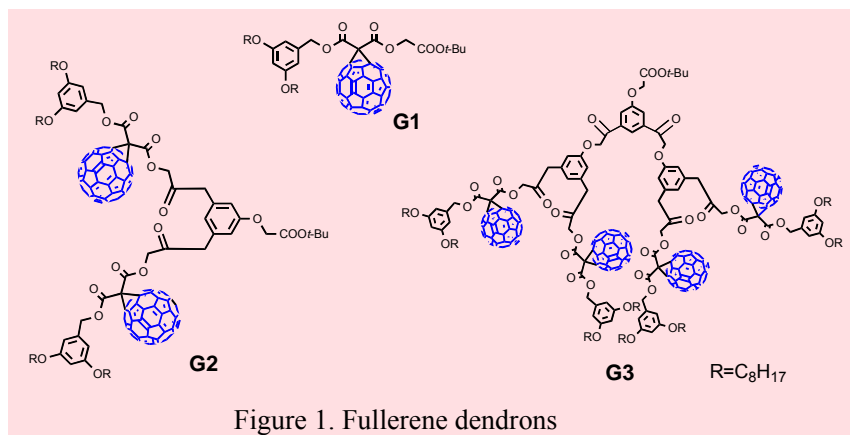
Place

Ecole de Chimie, Polymeres et Materiaux (ECPM), University of Louis Pasteur, Republic of France (Prof. J.-F. Nierengarten's group)

Research

Synthesis of fullerene-terminated dendrons:

In recent years, porphyrin-substituted dendrimers have received much attention for their potential applications as photoactive molecular devices since they have unique photophysical properties.⁽¹⁾ C₆₀ as an electron acceptor forms a supramolecular complex with porphyrin moieties of the dendrimers by π - π interaction.⁽¹⁾ For the development of efficient light-to-electrical energy conversion systems, it is highly desirable to elucidate the relationship between morphology of the donor-acceptor interpenetrating network and the photophysical and photoelectrochemical properties by varying the molecular structures of donors and acceptors. Bearing this in mind, I had stayed in Prof. Nierengarten laboratory for two months to learn know-how for preparing the fullerene dendrons (Figure 1) as a key component of the photoelectrochemical device.⁽²⁾ For further study in Japan, I am planning to fabricate supramolecular assemblies of porphyrins and fullerenes onto conducting substrates by using methodology developed by Imahori's group.⁽³⁾



References

- (1) Imahori, H. et al. *J. Phys. Chem. B* **108**(34), 12865-12872 (2004)
- (2) Nierengarten, J.-F. et al. *New. J. Chem.* **24**, 687-695 (2000)
- (3) Imahori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125**(49), 14962-14963 (2003)

Period

March 8-18, 2003

Place

International Winter School on Chemical Biology, Hirschegg, Austria



N-アセチルグルコサミニダーゼ (NAG) は、細菌類や菌類をはじめ、植物や動物、ヒトといった広範囲の生物種に存在し、生理学的に重要なプロセスに関与しているため、その阻害剤は医薬・農薬として期待できる。そこで、Family 20 に属する N-アセチルグルコサミニダーゼが基質を加水分解する際、基質が環状のオキサゾリン中間体を經由することに注目し、新規阻害剤候補として α -グルコピラノイミダゾリン 1 を設計し合成した。すなわち、市販のグルコサミンから鍵中間体である化合物 3 を合成し、その後保護基を除去することで、目的の化合物 1 の合成に成功した (Scheme 1)。

Family 20 に属する 2 種類の Scheme 1

NAG に対し、 α -グルコピラノイミダゾリン 1 および 4 の阻害活性を測定したところ、両化合物いずれも本酵素に対して強力な阻害活性を示すことが判明した (Table 1)。すなわち、化合物 4 は、 K_i 値にして、NAG Jack bean を 0.58 μ M で、NAG

C を 1.6 μ M で競争的に阻害した。また、化合物 1 は、 K_i 値にして、NAG Jack bean を 0.087 μ M で、NAG C を 0.17 μ M で競争的に阻害した。一方で、異なる触媒反応機構を有する Family 3 の酵素である NAG A および NAG 3A に対しては、化合物 1 および 4 のいずれも阻害活性を示さなかった。以上の結果より、化合物 1 および 4 は、Family 20 に属する N-アセチルグルコサミニダーゼの選択的かつ強力な阻害剤であることが判明した。

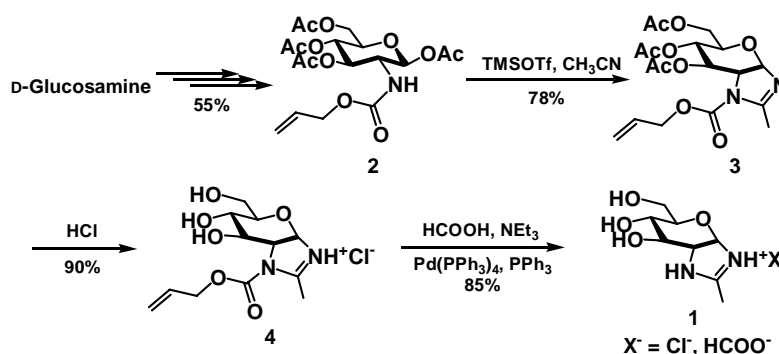


Table 1. Inhibitory activities of Compounds 4 and 1 against β -N-acetylglucosaminidases (K_i [μ M])

Enzyme		4	1
Family 20	NAG Jack bean	0.58	0.087
	NAG C	1.6	0.17
Family 3	NAG A	N.I.	N.I.
	NAG 3A	N.I.	N.I.

N.I. : No inhibition at 1000 μ M inhibitor.

Publication

Kato, M.; Uno, T.; Hiratake, J.; Sakata, K. *Bioorg. Med. Chem.*, accepted.

Yasuhiro Shimizu (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

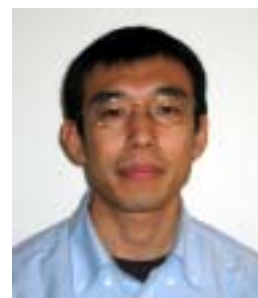
20 September 2003 - 26 September 2003

Conference Name

The Fifth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets

Place

Port-Bourgenay, France



Report

I participated the international conference for the organic metals, superconductor, and Ferromagnets, which was held in Port-Bourgenay, France. The purpose to attend the conference is to present our recent study for the organic conductor and obtain useful information about the recent progress in this field. About 300 participants came from all over the world, mainly from Japan, France, USA, China, UK, and Russia. We had two ways of presentation, oral speech and poster. I presented by poster for two hours at 25 September. The title of my presentation was " ^1H -NMR study of Mott insulator $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ with isotropic triangular lattice". I reported that the title material showed a new magnetism called the quantum spin liquid state, which is realized due to the strong spin frustration on the neighbor of superconducting state appearing under pressure. The presentation attracted much attention, because the spin frustration is of great interest in the material science, and the spin liquid state is the first discovery. During the time, I talked and discussed with about 6 researchers interested in the study. The half of them were theorists who engaged in the strongly correlated electron system. The discussion with them was very stimulating and fruitful for me and continued to the midnight over the limited time.

The conference was interesting, because more than half of the participants are chemists, and others were physicists including theorists, so that their background and motivation were sometimes quite different each other, although the subject materials were similar. Therefore, I could know why the presented materials were interesting and important from the viewpoints of both the chemistry and physics. I thought that it was significant to study and progress the new materials and new physics. I also felt that the most of the studies presented in the conference were under development or already past the breakthrough, although there were many newly synthesized materials and physical methods, including the organic conductors with magnetic atoms or molecules, new organic superconductors, the phenomena under the extremely high magnetic field and pressure.

Finally, I appreciate that I could make many friends in the world during the conference, who will collaborate and discuss in the future.

Shinichiro Hatta (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

17 July 2004 - 24 July 2004

Place

14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Cairns, Australia)



Abstract

Charge-density wave (CDW) is a broken symmetry ground state stabilized by electron-phonon coupling. For a weak coupling CDW (WCDW), the order parameter $\Delta(T)$ is dominated by the electronic energy and entropy. Thus the CDW gap corresponding to 2Δ shows a BCS-like temperature dependence. On the other hand, for a strong coupling CDW (SCDW), the enhanced lattice fluctuation effect in the free energy leads to an order-disorder transition conserving the energy gap. The measurement of $\Delta(T)$ is important to understand the nature of a CDW transition.

The $c(4 \times 4)$ structure on In/Cu(001) with 0.63 ML coverage undergoes a reversible transition to the high-temperature $p(2 \times 2)$ structure at 350-400 K [1]. The In-induced surface resonance band forms a circular Fermi surface in the high-temperature phase. At room temperature, the large energy gap across EF opens in the vicinity where the Fermi surface for the high-temperature phase crosses the $c(4 \times 4)$ surface Brillouine zone boundary. The band maximum is located at 600 meV below EF. On the other hand, the LEED measurement indicated that the transition was of an order-disorder type, which apparently contradicts with the WCDW scenario.

In the present work, the temperature dependence of the order parameter was studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. With increasing temperature, the surface resonance band maximum was gradually shifted upward in energy and the energy gap closed at 405 K. The temperature dependence between 120 and 405 K was represented well by the curve expected in the WCDW theory. We also studied the temperature dependence of the $c(4 \times 4)$ diffraction profile by surface X-ray diffraction, which showed a significant change above ~ 350 K. Based on these two complementary results, we discuss on the nature of the CDW transition on In/Cu(001).

[1] T. Nakagawa, *et al.*, PRB 67, 241401 (2003)

Takeshi Waki (Department of Chemistry Graduate School of Science)

Period

25 July 2004 - 7 August 2004

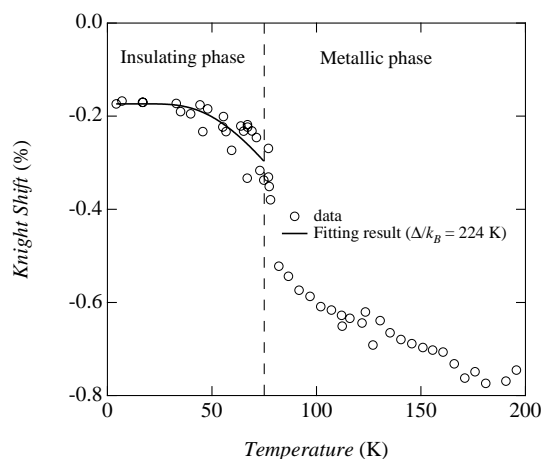
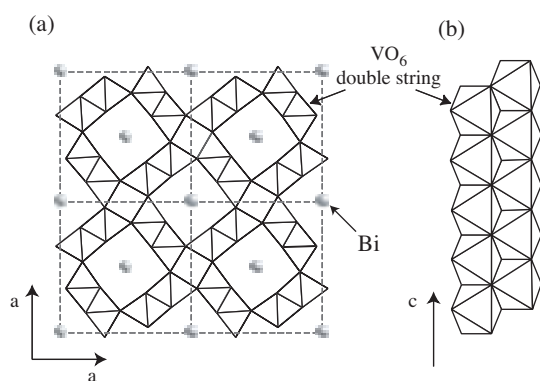
Place

1. Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, Germany (SCES'04)
2. Institut f. Festkörperphysik Technische Universität Wien Austria (discussion with Prof. Dr. Gerfried Hilscher)



Research

$\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ occurs temperature-induced Metal-insulator transition (MIT) in the case of $1.72 < x < 1.80$ *. The magnetic susceptibility χ of the compound with $1.72 < x < 1.80$ shows an anomaly at the MIT temperature T_{MIT} . Below T_{MIT} , χ shows a rapid increase with decreasing temperature, following Curie-Weiss law. The effective moment estimated from susceptibility below T_{MIT} is about $0.4 \mu_B$ (V atom). In order to reveal the origin of the magnetic moment below T_{MIT} , we performed ^{51}V -NMR study. Observation of the ^{51}V -NMR signal below T_{MIT} indicates the existence of non-magnetic vanadium sites. The markedly decrease of the Knight Shift in low temperatures suggests the spin-singlet nature of the ground state†. The origin of the small magnetic moment attributed the formation of spin-singlet state.



*H. Kato, *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001) 325

†T. Waki, *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 275

Chishiro Michioka (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

25 July 2004 - 7 August 2004

Place

Karlsruhe, Germany

Wien, Austria



Research

I participated in the international conference on strongly correlated electron systems (SCES'04), and acquired various knowledge. Moreover, the research result for the novel superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ using NMR method was reported, and it succeeded in spreading our result widely abroad. The contents of my presentation are shown below.

Recent discovery of the superconductivity in $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ has attracted much attention because strong spin frustration on the triangular CoO_2 plane may exhibit exotic quantum phenomena. In order to clarify superconducting mechanism on the CoO_2 plane, we performed ^2D and ^{23}Na NMR measurements. The hyperfine coupling constant in ^{23}Na is too small to estimate the Knight shift, ^{23}K while the transferred hyperfine field affects ^2K in some extent. We discussed the microscopic spin susceptibility in $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ at below and above T_c from the temperature dependence of the Knight shift, ^2K (Fig.1).

After the conference, I had a discussion on the physical-properties measurements under the strong magnetic field with Dr. Hilscher of the techniques university of Vienna, and exchanged useful opinions with Dr. Hilscher and his laboratory's research members.

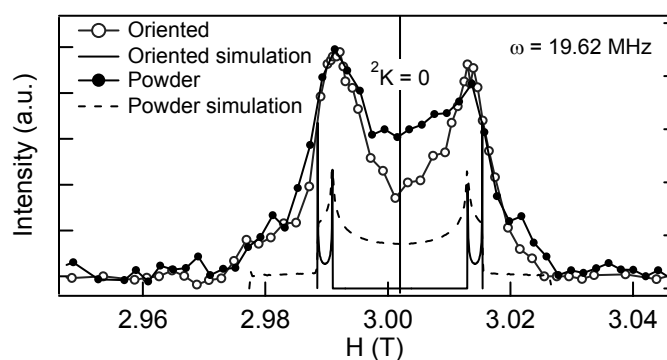


Fig.1 NMR spectra of $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$.

Publication

^2D NMR Study in the Novel Superconductor $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot y\text{D}_2\text{O}$:

C. Michioka, *et. al.*, Physica C, now under discussion.

Yuki Miyamoto (Division of Chemistry, Graduate School of Science)

Period

4 September 2004 - 21 September 2004

Place

Fifth International Conference on Low Temperature Chemistry,
Berlin, Germany

Department of Physics, Freien Universität Berlin, Germany
(Prof. N. Schwentner's group)

Summer School: "Molecules Trapped in Solids", Dijon, France

Laboratoire de Physique, Université de Bourgogne, France
(Dr. V. Boudon's group)



Research

Nuclear spin relaxation of methane in solid parahydrogen

Because of the weakness of nuclear magnetic interactions, relaxation between different nuclear spin states is very slow in the gas phase. On the contrary, the relaxation in condensed phase sometimes becomes quite fast. However, the mechanism of the fast relaxation in condensed phases has not been well understood yet.

Methane molecules trapped in solid parahydrogen rotate almost freely, because solid parahydrogen is quantum crystal. As shown in Figure 1 and 2, infrared absorptions of CH_4 and CD_4 clearly show rotational branches. This temporal change mean the nuclear spin conversion from $I=1$ states to $I=2$ states. By analyzing the temporal change in intensity, the rates of nuclear spin relaxation were obtained.

I presented our recent work on the nuclear spin relaxation process of methane in solid parahydrogen at Fifth International Conference on Low Temperature Chemistry and Summer School: "Molecules Trapped in Solids", and discussed with Prof. N. Schwentner's group and Dr V. Boudon's group.

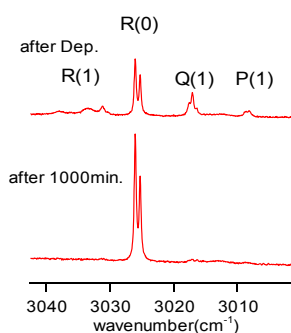


Figure 1. FTIR spectrum of ν_3 band of CH_4

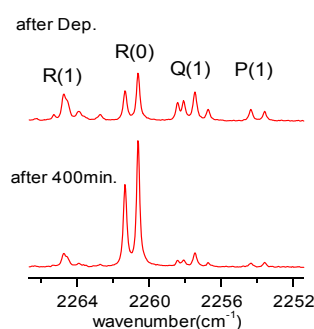


Figure 2. FTIR spectrum of ν_3 band of CD_4