

九州大学

低温センターだより

No.10



2016年3月

目次

	ページ
●巻頭言	
九州大学 低温センター 副センター長	木須隆暢 (1)
●研究ノート	
① フォトン・アップコンバージョンを示すMOFの創製	(2)
九州大学 工学研究院 応用化学部門 分子システム科学センター	楊井伸浩、君塚信夫
② 蛍光分光法によるサリチリデンアニリン誘導体結晶の 励起状態プロトン移動とcis-trans異性化反応の研究	(6)
九州大学 理学研究院 化学部門	関谷博
③ 磁気双安定な多孔性配位高分子の細孔機能と磁性の相関	(18)
九州大学 理学研究院 化学部門	大場正昭
●技術ノート	
核断熱消磁冷却 V (前号からの続き)	(26)
九州大学 基幹教育院	矢山英樹
●サロン	
九州大学での思い出	
岩谷産業株式会社	横本克巳 (29)
●低温センターから	
伊都地区センターHe回収・精製・貯蔵システム増設について	(32)
九州大学 低温センター 超伝導システム科学研究センター	上田雄也、佐藤誠樹 松尾政晃
低温センターの活動 等	(35)
低温センター運営委員	(39)
低温センターを利用した論文 (2015)	(40)

巻 頭 言

平成 27 年度の大きな変化は、第 3 期移転にともなう理学系の伊都キャンパスへの移転が挙げられます。平成 27 年 9 月に理学系の伊都キャンパスへの移転が完了しました。これに先立って、同年 8 月には、箱崎地区の低温センターに設置されていたヘリウム液化器の運転を停止し、液体ヘリウムの供給は伊都地区低温センターに一本化されました。なお、箱崎地区センターでは平成 30 年度の農学系移転までは週 2 回液体窒素の供給を引き続き行います。伊都地区では、理学系移転に先立って、平成 26 年度末にヘリウムガスの回収・精製・貯蔵容量の増強のための設備が導入され、これらの設備も本年度に入って無事本格的な稼働を開始致し、従来約 2 倍の容量の処理が可能となりました。また、オンラインで寒剤の発注・管理を一元的に行えるシステムについても、理学系の利用者を対象とした説明会に多数のご参加を頂き、スムーズな移行が完了したところです。伊都キャンパスでは、坂が多いため、安全上の理由から、小型容器を除いて利用者自身による汲み出し、容器の搬送ができません。そこで、各建屋の最寄りの容器ターミナルまで、低温センターの職員が配送するサービスを行っております。また、各ヘリウムガス回収ラインの純度、流量、回収サブセンター内の様子は、低温センターのモニタ室で集中管理できるシステムを整えており、限られた人員で、より信頼性の高い運用に努めております。ヘリウムの利用量の多い利用者の回収ラインでは、純度と流量を Web 上で常時モニタできるシステムを、センターの職員が中心となって開発し、異常があれば警報メールを利用者宛に通知するシステムが稼働しています。その結果、ヘリウムの回収率はここ数年の平均で約 92% という高い数値を維持しており、ヘリウムの有効活用は勿論、運用コストの低減に大きな効果を発揮しています。以上の様な液体ヘリウムの供給・回収システムは、国内トップレベルのインフラといえます。

ご存知の通り、寒剤によって得られる低温環境は、物理、先進材料、センサ、エネルギー応用など広範な分野における先端科学のプラットフォームとして不可欠なものです。一方で、ヘリウムは希少資源であり、100% 輸入に頼っております。ヘリウムは、天然ガスの副産物であるため、生産調整が本質的にできないという問題に加えて、生産設備の老朽化や供給体制の変化の影響も顕著に受けることから、需給バランスが壊れやすく、数年に一度ぐらいの頻度で供給タイトの状況が見られます。幸い最近は比較的安定した供給が得られておりますが、今後も安定した利用のためには蒸発ガスの再利用が不可欠であり、設備の維持管理や運用に関する継続的な努力が求められます。低温センターでは、今後とも寒剤の安全利用の推進と共に、安定的で利便性に優れた供給体制を提供して行きたいと考えております。また、そういった寒剤供給のインフラが、利用者各位の大型外部資金の受入や、外部との共同研究の一助となる事を願っております。皆様のご支援とご協力を何卒宜しくお願い申し上げます。

低温センター 副センター長
(伊都地区センター長兼務)
木須 隆暢

フォトン・アップコンバージョンを示す MOF の創製

楊井伸浩、君塚信夫

九州大学大学院工学研究院応用化学部門・分子システム科学センター (CMS)

1. はじめに

フォトン・アップコンバージョン(UC)とは、低エネルギー（長波長）の光を高エネルギー（短波長）光に変換する方法論である¹⁾。一分子の2光子吸収や第2次高調波発生は古くから研究されているが、これらは桁違いに強い励起光を必要とする。近年バイオイメージングへの応用が検討されている希土類ナノ粒子を用いた UC 系も、有意な変換効率を出すには数 W/cm^2 以上の強い励起光が必要である。一方、1960年代初頭に見いだされた三重項—三重項消滅(triplet-triplet annihilation, TTA)機構に基づくアップコンバージョン(TTA-UC)は、最近10年間に可視光励起に基づき定量的に励起三重項状態を与える三重項増感剤(ドナー)が探索され、太陽光レベルの弱い励起光を利用できることから注目されている。

TTA-UC のメカニズムを図1に示す。まずドナーが光を吸収し、系間交差 (ISC) により励起三重項状態 ($T_{1,D}$) となる。その後、ドナーからアクセプターへの三重項—三重項エネルギー移動 (TTET) により、アクセプターの三重項励起状態 ($T_{1,A}$) が生成する。この三重項励起状態にある2分子のアクセプターが拡散・衝突して TTA を起こすことにより、 $S_{1,D}$ より高いエネルギーレベルの励起一重項 ($S_{1,A}$) が生成し、アップコンバージョン発光を発する。ここで三重項励起エネルギー移動の各過程 (TTET、TTA) は電子交換(Dexter)機構により進むため、分子は約 1 nm 以下の距離に接近する必要がある。

以上のメカニズムからドナーとアクセプターが満たすべき条件が導かれる。ドナーは高い系間交差効率を示し、TTET を起こしうるほど長い三重項寿命 ($>10 \mu s$) を持つことが望まれる。またアクセプターは TTA を起こせるだけの長い三重項寿命 ($>100 \mu s$) を持ち、 ${}_{1,A}$ からの蛍光量子収率が高いことが必要である。最近では新しいドナー、アクセプターが開発されたことにより、多様な波長範囲に対応可能となってきた(図2)²⁾。

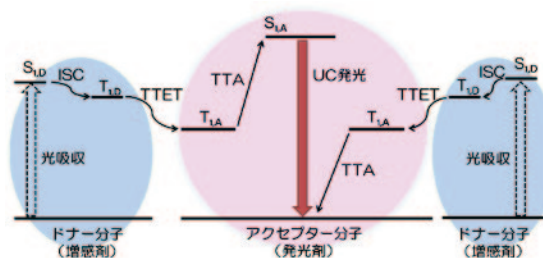


図1 TTAに基づくUCのメカニズム

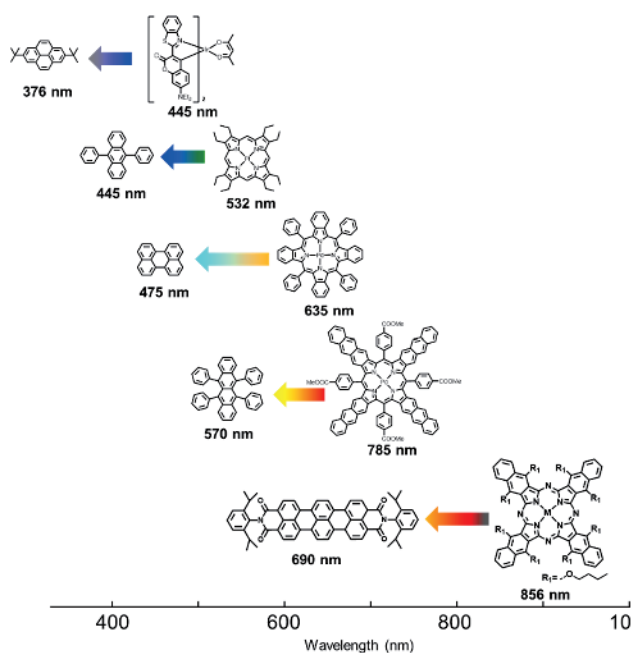


図2 異なるドナーとアクセプターの組み合わせによる多様な波長変換

2. フォトン・アップコンバージョン (UC) の性能評価

UC の性能を考慮する上で重要な指標となるものは、①励起光強度ならびに②量子収率である。通常の 1 光子過程である蛍光やりん光の量子収率は、励起光強度に関わらず一定である。一方、TTA-UC は励起種間の衝突・消滅を含む過程であるため、その効率も励起種の濃度、すなわち励起光強度に依存する。太陽光をアップコンバージョンするためには、数 mW/cm^2 程度の弱い励起光強度において効率良く TTA-UC が起こることが必要である。TTA-UC 過程を最適化するために必要な励起光強度として、生成したアクセプター T_1 の 50%が TTA に用いられる励起光強度「しきい励起光強度 I_{th} 」が提案されており、この I_{th} は以下の式で表わされる³⁾。

$$I_{th} = (\alpha(E)\Phi_{TTET}\tau_T\gamma_{TT})^{-1} \quad (1)$$

ここで $\alpha(E)$ は励起波長での吸光係数、 Φ_{TTET} はドナーからアクセプターへのエネルギー移動効率、 τ_T はアクセプターの励起三重項の寿命、 γ_{TT} は TTA の速度定数である。実験的には UC 発光強度を励起光強度に対して両対数プロットし、低励起光領域と高励起光領域をそれぞれ傾き 2 と 1 でフィッティングすると、それら 2 つの直線の交点として I_{th} が求まる。

溶液などの透明試料におけるアップコンバージョン量子収率 Φ_{UC} は、スタンダードを用いた相対法により求められ、固体材料やゲルなどで光の散乱が大きい場合は、レーザーと積分球を組み合わせた絶対法により正確に見積もることができる。TTA-UC は 2 光子を 1 光子に変換する過程であるため、1 光子あたりの量子収率 Φ_{UC} の最大値は 50%となることに注意されたい。当初は右辺に 2 を掛けて最大量子収率を 100%とする報告もなされたが、他分野との整合性に混乱を生むため、50%を最大値とするのが適切である^{4,5)}。

3. エネルギーマイグレーションに基づく新機構

これまでの TTA を用いた UC の研究では、ほとんどの報告において溶液中にドナーとアクセプターを溶解させ、それらの分子拡散と衝突により TTET や TTA を達成してきた。しかし、溶液系 TTA-UC にはいくつもの深刻な問題が存在する。第一に、高効率の UC を達成するためには分子拡散に有利な低粘度の溶媒を用いる必要があるが、揮発性溶媒を太陽電池などのデバイスに組み込むのは現実的でない。また、励起三重項状態は溶存酸素により失活するため、厳密な脱酸素条件が必要である。さらに、低粘性溶液中における分子の拡散速度($\sim 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)は、太陽光程度の低い励起光強度で TTA の最大効率を達成するためには不十分である。一方、室温より低いガラス転移温度を有する高分子を不揮発性マトリックスとして用い、揮発性溶媒を使わずに大気下で TTA-UC が観測された。しかしながら、このように粘度の高いマトリックス中においては分子の拡散速度がより小さく、低強度で TTA-UC を高効率化することはますます困難である。以上のように、従来の分子拡散に基づく TTA-UC には根本的な限界がある。

分子拡散系の UC が抱える上記の諸問題を解決するため、筆者らは分子集合系における励起エネルギーマイグレーションに基づく UC を提案している (図 3)。すなわち、従来の分子拡散に代わり、アクセプター分子の自己組織化構造中において三重項励起子を高速移動させる。集合体中のエネルギー拡散が速ければ、 I_{th} 値の低減、すなわち低い励起光強度で

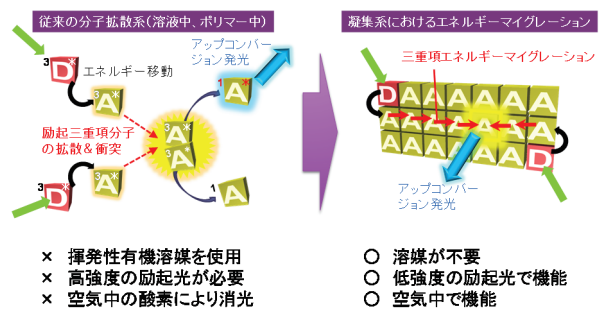


図 3 エネルギーマイグレーション型 UC へ

効率よく TTA を起こすことができる。更には、分子拡散が必要でないため固いマトリックスを用いることもでき、酸素の侵入を防ぐのに有利である。分子を密に集積させた分子集合体自体に酸素バリア機能を付与することもできる。すなわち、励起分子ではなく励起エネルギーを動かすという発想の転換により、溶媒を使わず、低励起光強度で、かつ効率の良い、理想的な TTA-UC 系を達成できる可能性がある。筆者らはこれまで液体⁶⁾、イオン液体⁷⁾、ゲル⁸⁾、超分子集合⁹⁾、結晶^{10,11)}などの多様な集合系においてエネルギーマイグレーションに基づく UC を達成してきた (図4)。その一例を以下に紹介する。

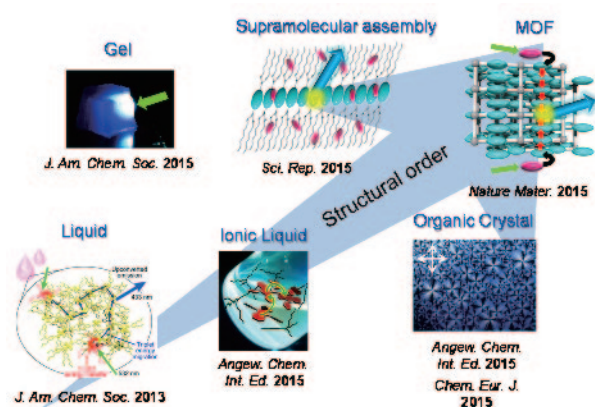


図4 様々な分子集合系においてエネルギーマイグレーションに基づく TTA-UC を達成

4. フォトン・アップコンバージョン MOF の創出

三重項励起子の拡散速度という観点では、分子が高秩序に配列した結晶系が最も優れている。ところが、これまでアクセプター分子からなる分子性結晶にドナー分子をドーピングしようとしても、ドナーとアクセプターの分子構造が大きく異なるためにドナー分子の凝集や相分離がおり、その結果エネルギー移動の効率は低いという課題があった。一方、筆者らは金属イオンと有機配位子からなる多孔性金属錯体 (metal-organic framework, MOF) の結晶表面に発光性色素を修飾した経験がある^{12,13)}。そこでアクセプター部位を有する配位子を用いて MOF を構築し、その結晶表面にドナー分子の修飾を行えばよいと考えた。

MOF 中における三重項励起子の拡散を定量化するため、溶液中における分散系で評価を行った (図5)¹¹⁾。種々の補助配位子を用いてアクセプター配位子の分子配向が異なる3種類の MOF を合成して検討したところ、アクセプター部位が最も近接する MOF 中において最も大きな三重項拡散速度 $D_T = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ が観測され、三重項拡散長は $L_T = 13 \mu\text{m}$ に達し、非常に高速かつ長距離の三重項エネルギーマイグレーションが達成された。

次に、MOF をナノ結晶化し、その結晶表面を配位部位 (カルボン酸) を有するドナーで修飾したところ、ドナーから 61% という高い効率でアクセプターへと TTET が起

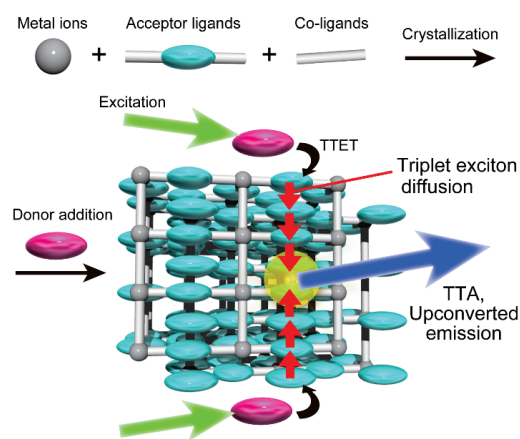


図5 MOF 中での UC

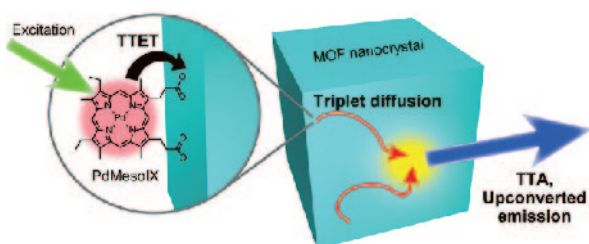


図6 MOF ナノ結晶のドナーによる表面修飾と超低励起光強度での UC 発光

こった (図6)¹¹⁾。このドナー修飾 MOF ナノ結晶を、室温でガラス状態にあるポリメチルメタクリレート (PMMA) に分散させたところ、 I_{th} 値は励起波長 (532±5 nm) における太陽光強度 (1.6 mW/cm²) よりも十分に低く、TTA-UC 量子収率は太陽光程度の励起光強度で最大化された。このように、太陽光強度で TTA-UC 量子収率を最大化できた例はこれまで報告がなく、結晶表面に修飾されたドナーからの効率的なエネルギー移動と、溶液中の分子拡散よりも速い MOF 中での三重項エネルギー拡散により初めて可能となった。

5. まとめと今後の展望

TTA に基づく UC 発光の研究は、従来の分子拡散ではなく“分子組織系におけるエネルギーマイグレーション”という新しいメカニズムの実現により、新たなステージに入った。これまで困難であった低励起光強度で空気に対して安定な高効率 UC 発光への道が拓けつつあり、その先にはエネルギーからバイオまで非常に幅広い応用が広がっている。今後も化学、物理、材料科学など様々な視点からの展開をはかることにより、革新的なブレークスルーが生み出されて行くものと期待される。

参考文献

- 1) T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano: *Coord. Chem. Rev.*, **254** (2010), 2560-2573.
- 2) J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li: *Chem. Rev.*, **115** (2015), 395-465.
- 3) A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, R. Tubino and F. Meinardi: *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 195112.
- 4) V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson and K. Moth-Poulsen: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014), 10345-10352.
- 5) A. Monguzzi, R. Tubino, S. Hoseinkhani, M. Campione and F. Meinardi: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012), 4322-4332.
- 6) P. F. Duan, N. Yanai and N. Kimizuka: *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 19056-19059.
- 7) S. Hisamitsu, N. Yanai and N. Kimizuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015), 11550-11554.
- 8) P. F. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi and N. Kimizuka: *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015), 1887-1894.
- 9) T. Ogawa, N. Yanai, A. Monguzzi and N. Kimizuka: *Sci. Rep.*, **5** (2015), 10882.
- 10) P. Duan, N. Yanai, Y. Kurashige and N. Kimizuka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015), 7544-7549.
- 11) P. Mahato, A. Monguzzi, N. Yanai, T. Yamada and N. Kimizuka: *Nat. Mater.*, **14** (2015), 924-930.
- 12) N. Yanai and S. Granick: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012), 5638-5641.
- 13) N. Yanai, M. Sindoro, J. Yan and S. Granick: *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013), 34-37.

蛍光分光法によるサリチリデンアニリン誘導体結晶の 励起状態プロトン移動と cis-trans 異性化反応の研究

中川原友弥¹、古川一輝¹、網本貴一²、関谷 博¹

九州大学大学院理学府化学専攻¹、広島大学大学院教育学研究科²

1. はじめに

光励起によって分子構造の変化が容易なフレキシブルな有機分子は、分子環境によって励起状態の動的挙動や発光特性が変わる。フレキシブルな分子の代表的な例としてはレチナールやロドプシンが知られている[1]。これらの分子の cis-trans 異性化反応は視覚において重要であり、多くの研究が行われている。本研究では、報告例が少ない固相におけるフレキシブルな有機分子の励起状態の動的挙動と発光特性に注目する。溶液中で有機分子が光励起されると、周囲の溶媒分子の再配列が起こり、振動緩和した電子状態から蛍光が発せられる。一方、結晶中の分子が光励起された場合、励起された分子を取り囲む分子の再配列が起らない。そのため、励起された分子の構造変化が妨げられる場合には、最安定構造の電子状態とは異なるので、分子の動的挙動や発光特性に溶液中との違いが現れる。

固相で注目されている発光過程として、凝集誘起発光 (Aggregation-Induced Emission Enhancement; AIEE) [2]やフォトクロミズム (Photochromic Reactions) [3]が挙げられる。AIEE は溶液中で殆ど蛍光を出さない分子が凝集すると強い発光を出す現象である。これまで AIEE を示す様々な分子が合成され、発光特性について研究されている。しかしながら、AIEE のメカニズムについて定量的なデータをもとに解明した報告例は殆どない。フォトクロミズムは物質が光を吸収すると色が変わる現象である。N-サリチリデンアニリン (SA) 類、フルギド類、ジアリールエテン類はフォトクロミズムを示す典型的な

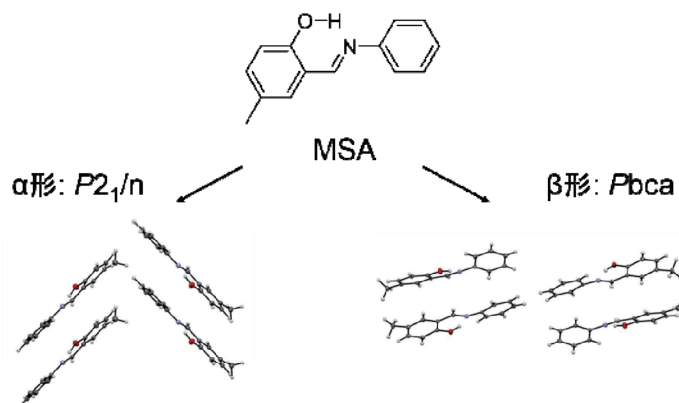


図1 MSA の分子構造とα形とβ形の結晶構造。

分子である。本研究では、サリチリデンアニリン誘導体である *N*-(5-methylsalicylidene) aniline (MSA) の光異性化反応機構と発光特性に焦点を当てた。

MSA は室温溶液中で蛍光を殆ど出さないが、単結晶では強い蛍光を発する。MSA 結晶には α 形と β 形の二つの多形 (図 1) が存在する。 α 形と β 形の蛍光強度には大きな違いがあり、 α 形の蛍光の方が β 形の蛍光よりかなり強い。しかしながら、その原因については解明されていない。本研究では MSA の α 形結晶と β 形結晶を選別した蛍光分光を行い、結晶多形における分子間相互作用の違いが光異性化反応と AIEE に及ぼす効果について研究を行った。

2. 実験方法

MSA は、合成によって得た[4]。 α 形結晶はアセトニトリルを溶媒として再結晶によって得た。 β 形結晶はエタノールを溶媒として再結晶によって得た。分光蛍光光度計(JASCO FP-750)とクライオスタット (Oxford, DN1704) を組み合わせて蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの温度依存性を測定した。蛍光量子収率の測定には絶対蛍光量率測定装置 (浜松ホトニクス、Quantaaurus-QY C9920-02G) を用いた。蛍光寿命は蛍光寿命測定装置 (HORIBA、FluoroCube 3000USKU) を用いた[5]。

3. 結果と考察

3.1 MSA 溶液の蛍光分光

図 2 に *n*-ヘキサン溶液中における MSA (濃度 5.0×10^{-5} M) の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを示した。蛍光スペクトルの励起波長は 375 nm、蛍光励起スペクトルの検出波長は 550 nm であった。室温 (296 K) と 180 K で測定を行い、スペクトルの温度変化について調べた。室温では MSA の蛍光強度が極めて弱いが、180 K に冷却すると蛍光強度が著しく増大した。

蛍光励起スペクトルには 370 nm にピークが観測されている。このピークを MSA の enol 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。蛍光スペクトルに 550 nm にピークが観測されている。蛍光スペクトルのピークは吸収スペクトルのピークから著しくレッドシフトしている。したがって、蛍光スペクトルは、図 3 に示すように、*cis*-enol 型の励起状態 (S_1) から励起状態分子内プロトン移動 (Excited-State Intramolecular Proton Transfer; ESIPT) [6]により生成した *cis*-keto 型の S_1 状態から S_0 状態への発光に帰属される。蛍光励起スペクトルには *cis*-keto 型の吸収に対応するバンドが *cis*-keto 型の $S_1 \rightarrow S_0$ 蛍光

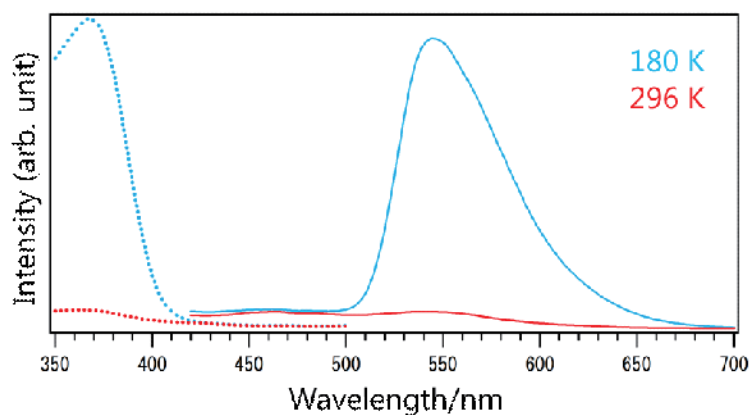


図2 n-ヘキサン中の MSA の蛍光励起スペクトル（点線）および蛍光スペクトル実線。青色と赤色のスペクトルは、それぞれ 180 K と 296 K で測定された。MSA の濃度: 5×10^{-5} M、励起波長: 375 nm、検出波長: 550 nm。

の短波長側に観測されると予測されるが、このようなバンドは見られない。この結果は、 S_0 状態においては cis-keto 型のエネルギーが cis-enol 型より高いために、室温では cis-keto 型の S_0 状態に存在する分子数が少ないことを示している。



図3 MSA の cis-enol 型を励起すると ESIPT が起こり、cis-keto 型が生成する。

3.2 MSA 結晶の蛍光分光

MSA の α 形結晶と β 形結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを、それぞれ図 4 と 5 に示す。 α 形の蛍光励起スペクトルには 400 nm と 490 nm にピークが観測されている。蛍光スペクトルには、励起

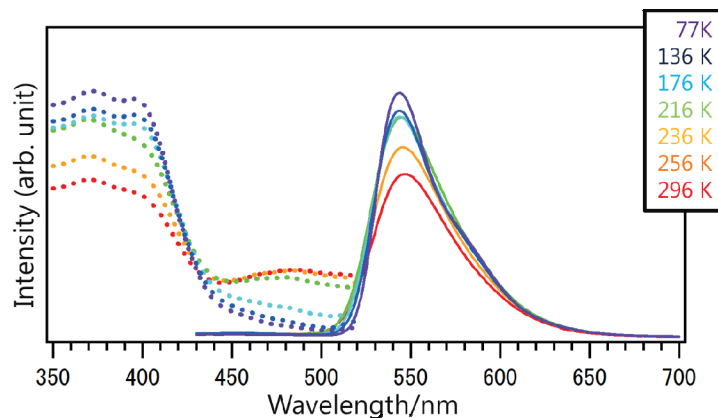


図4 MSA の α 形の蛍光励起スペクトル(点線)および蛍光スペクトル(実線)の77-296 Kの温度変化。励起波長: 370 nm、検出波長: 535 nm。

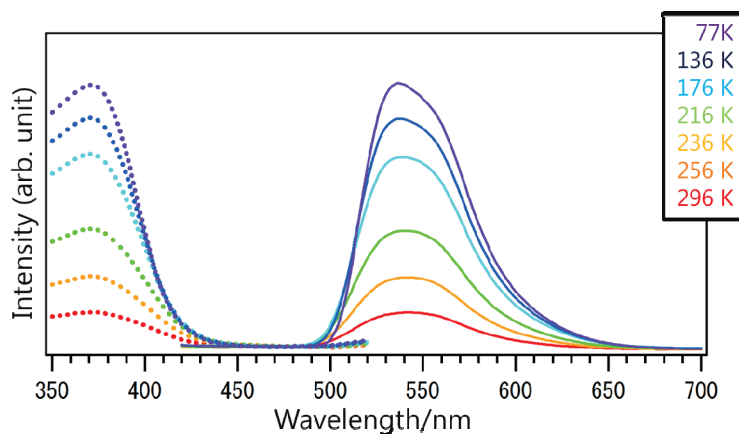


図5 MSA の β 形の蛍光励起スペクトル(点線)および蛍光スペクトル(実線)の77-296 Kの温度変化。励起波長: 370 nm、検出波長: 535 nm。

波長からレッドシフトしたピークが 540 nm に観測された。これらのスペクトルと n-ヘキサン溶液中の MSA のスペクトルとの対応関係から、350-440nm 領域の蛍光励起スペクトルは cis-enol 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移、500-700nm 領域の蛍光スペクトルは、cis-enol 型の S_1 状態からの ESIPT によって生成した cis-keto 型の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移に帰属した。450-520 nm の蛍光励起スペクトルは、温度が低下するにつれて強度が低下している。この結果は、450-520 nm の蛍光励起スペクトルが cis-enol 型よりエネルギーの高い状態からの

遷移によることを示している。したがって、450-520nm の蛍光励起スペクトルを cis-keto 型の S_1 - S_0 遷移に帰属した。

図 2 の n-ヘキサン中の MSA のスペクトルとの対応関係から図 5 の MSA の β 形結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルを、それぞれ、cis-enol 型の S_1 ← S_0 遷移と cis-keto 型の S_1 → S_0 遷移に帰属した。 β 形結晶には α 形結晶において観測された cis-keto 型の S_1 ← S_0 遷移が観測されていない。 β 形結晶では α 形結晶のように cis-keto 型を顕著に安定化させる強い分子間相互作用が存在しないためと考えられる。

3.3 MSA 多形の蛍光量子収率

MSA の蛍光量子収率 (Φ_F) の測定値を表 1 にまとめた。MSA の α 形の Φ_F 値が 0.18 であるのに対し、 β 形の Φ_F 値は 0.03 であった。n-ヘキサン中の MSA の Φ_F 値 (<0.01) と比べて β 形の Φ_F 値は大きい。 α 形の Φ_F 値は n-ヘキサン中の値より著しく大きい。したがって、測定された Φ_F 値から α 形では AIEE が起こるが、 β 形では AIEE の効果が小さいことが分かった。 α 形の enol 型と keto 型の吸収帯を励起した場合の Φ_F 値の差が殆どないことから、 S_1 -enol 状態の失活過程として、 S_1 -enol 状態から S_0 -enol 状態への内部転換、 S_1 -enol 状態から T_1 -enol 状態への項間交差などの無輻射過程より ESIPT の方が 1 オーダー以上速

表1 MSAの蛍光量子収率(Φ_F)

	励起波長	
	400 nm	480 nm
α 形	0.18	0.19
β 形	0.03	0.03
溶液	<0.01	<0.01

い時間スケースで起こることを示唆している。本研究から、多形による ESIPT 速度の違いについて直接的な情報は得られなかった。しかしながら、ESIPT が速いために、蛍光はエネルギー的に安定化した S_1 -cis-keto のみから生じるので、蛍光の自己吸収を無視できた。

α 形の蛍光量子収率 (Φ_F) 値が、どのような理由で β 形や n-ヘキサン中の MSA の Φ_F 値よりも大きな値をとるかについて調査するために、多形による無輻射速度の違いについて定量化を行った。 Φ_F と蛍光寿命 (τ) の測定値から、 α 形と β 形の S_1 -cis-keto 状態における輻射速度定数 (k_r) と無輻射速度定数 (k_m) が式(1)~(4)を用いて得られる[7]。

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1)$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

$$k_r = \frac{\Phi_F}{\tau} \quad (3)$$

$$k_{nr} = \frac{1 - \Phi_F}{\tau} \quad (4)$$

室温で測定した α 形と β 形の蛍光減衰を図6に示す。 α 形と β 形のどちらの減衰曲線も単一指数関数で

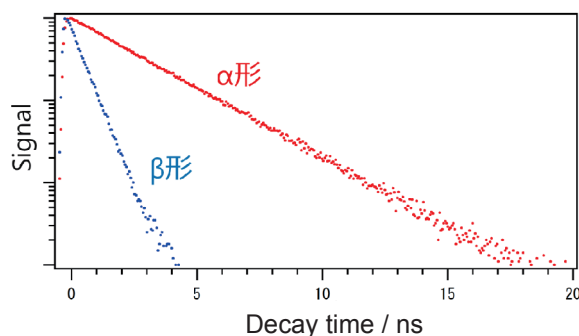


図6 MSA の α 形結晶と β 形結晶の蛍光減衰。縦軸は蛍光強度の \log 値である。測定温度：293 K、励起波長：375 nm、検出波長：535 nm。

フィッティングされた。 α 形と β 形の τ 値として、それぞれ 2.7 ns、0.5 ns が得られた。 Φ_F 値と τ 値から S_1 -cis-keto 状態における α 形と β 形の k_{nr} 値として、それぞれ 0.31 ns^{-1} 、 1.98 ns^{-1} が得られた。MSA の β 形の k_{nr} 値は α 形の約 6 倍大きい。この結果は、cis-keto 型の S_1 状態から S_0 状態への失活過程の他に速い無輻射過程が存在し、その速度が多形に著しく依存することを示している。

3.4 MSA の蛍光寿命の温度変化と cis-trans 異性化

MSA の α 形結晶と β 形結晶を光励起して τ 値の測定を行い、 $\ln(1/\tau)$ の値を $1/T$ に対してプロットした (図 7)。低温領域 ($1/T > 0.005$) では、 α 形と β 形ともに、 $1/T$ に対して $\ln(1/\tau)$ 値が緩やかに増大してい

る。これは、主に S_1 状態の状態密度が内部エネルギーの増加に伴い項間交差速度が増加するためと推定される。ところが、 β 形の高熱領域 ($1/T < 0.005$) では $\ln(1/\tau)$ 値の変化が著しく大きくなっている。

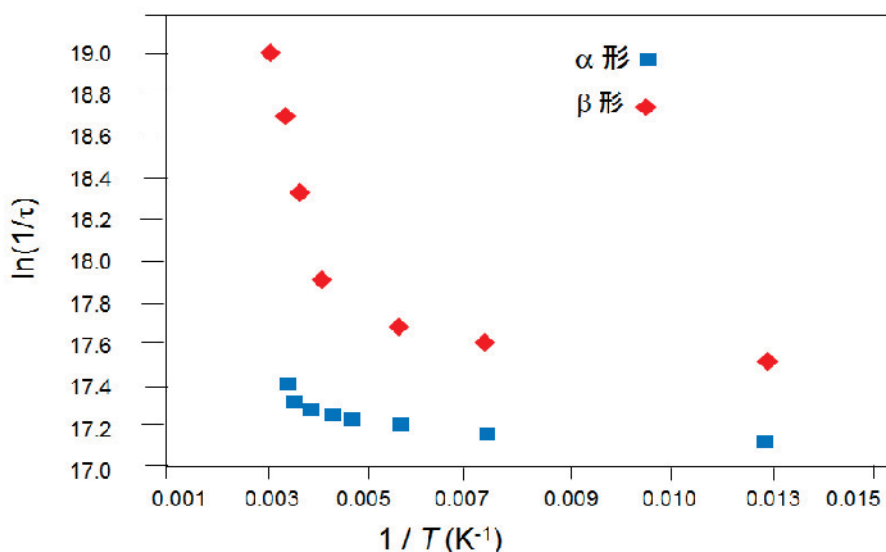


図7 MSA の α 形と β 形の蛍光寿命 (τ) を温度範囲 ($T=77\sim 293$ K) で測定し、 $\ln(1/\tau)$ の値を $1/T$ に対してプロットした。ダイヤモンド印と四角印は、それぞれ α 形と β 形の値を示す。

β 形結晶中の MSA を励起した場合、温度が約 200 K より高くなるとポテンシャル障壁を越えて緩和が起こるが、 α 形結晶中では、室温においてもポテンシャル障壁を越える分子数が少ないと推定される。これらの結果は、温度上昇に伴い S_1 -cis-keto から S_0 -cis-enol の他の状態への無輻射的な緩和が起こることを示している。図 7 の、 $\ln(1/\tau)$ の値の温度変化の結果は、 α 形の cis-trans 異性化の活性化エネルギーは、 β 形より明らかに高い。

3.5 MSA の cis-trans 異性化反応

MSA の分子構造と α 形結晶、 β 形結晶、および気相における MSA の二つの芳香環の二面角 (C1-C8-N1-C9) の違いを図 8 に示した。 α 形結晶中の MSA には一つの分子構造しかないが、 β 形結晶中の MSA にはわずかに異なる二つの構造がある。これらを、 $B(1)$ と $B(2)$ と表記する。 α 形結晶中の MSA の二面角は 7° である。 $B(1)$ 分子と、 $B(2)$ 分子の二面角 (θ) は、それぞれ -39° 、 40° である。(M06-2X/6-311++G(3df,3pd)) 計算[8]によって得られた気相における MSA の二面角は 41° であり、 B 形結晶中の MSA 分子の幾何構造は、分子間相互作用が存在しない気相の MSA の幾何構造に近い。

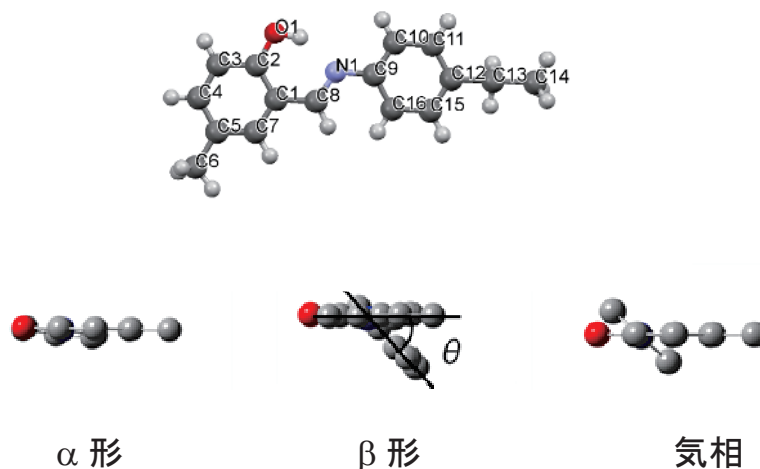


図8 MSAの分子構造、 α 形、 β 形、及び気相の幾何構造。
 θ は二つのベンゼン環の二面角 (C1-C8-N1-C9) を示す。

β 形と溶液中のMSAの Φ_F 値が共に小さいことから、二つの芳香環のねじれ角が大きくなるにつれて無輻射遷移速度が大きくなると推察される。二つの芳香環のねじれ角の増加に伴い、 π 電子共役が切断され易くなるので、cis-trans異性化反応のポテンシャル障壁が低くなる。 β 形と溶液中のMSAは二面角の大きなcis構造からtrans構造への異性化が起こるのでポテンシャル障壁が小さい。一方、 α 形結晶中のMSAは強い分子間相互作用のために、平面的に分子がスタッキングしている。平面的な構造をもつ励起分子からcis-trans異性化反応が起こるためには、大きな構造変化が必要である。そのため、励起された分子がねじれる過程において、周囲の分子との間の斥力が増加する。 α 形結晶中のMSAの平面構造からねじれた構造への構造変化が起きると、エネルギーが不安定化する。したがって、cis-trans異性化反応の活性化エネルギーは β 形結晶中のMSAの活性化エネルギーよりかなり大きくなる。このような考察から、MSAの α 形と β 形の k_{nr} 値の違いが、分子の幾何構造と分子間相互作用の違いに起因することが説明できる。

SAとSAの誘導体において、 S_1 -cis-keto状態からtrans-keto型が生成することは、フォトクロミズムの発現やSAの理論研究から示されている。図9に S_0 状態と S_1 状態のプロトン移動(PT)とC1-C8回転によるcis-ketoからtrans-ketoへの異性化座標に沿ったポテンシャルエネルギー曲線を模式的に示した。Ortiz-SánchezらはDFT、TD-DFT計算によってSAの S_0 状態と S_1 状態のポテンシャル曲線の量子化学計算を行い、 S_1 -cis-keto状態からのcis-trans異性化後に S_0 -cis-ketoと S_0 -trans-ketoのポテンシヤ

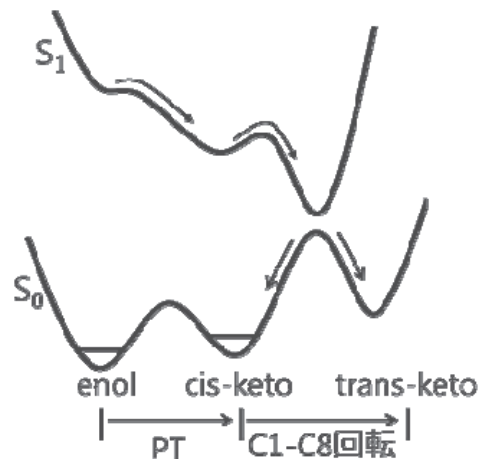


図9 S₀状態とS₁状態のプロトン移動(PT)とC1-C8軸に沿った回転による cis-keto から trans-keto への異性化座標に沿った模式的なポテンシャルエネルギー曲線。

ル曲面の円錐交差(CI)は、芳香環の二面角が約 90°で起こることを示した [9]。この計算によると、気相の S₁-cis-keto から cis-trans への異性化反応には、ポテンシャル障壁が存在しない。しかしながら、図9に示したように結晶状態の MSA の cis-trans 異性化反応にはポテンシャル障壁が存在することが本研究から示されている。結晶中で MSA が cis-trans 異性化するためには、限られた空間において大きな構造変化を伴う。そのため、励起された S₁-cis-keto 状態の MSA と周囲の S₀-cis-enol 状態の MSA の間に斥力が働き、これがポテンシャル障壁の元となっていると推察される。

3.6 MSA の励起状態ダイナミクス

実験データに基づいて α 形結晶と β 形結晶の励起状態ダイナミクスを、それぞれ図 10 と 11 のエネルギーダイヤグラムとしてまとめた。α 形結晶の cis-keto 型を励起した場合の Φ_F 値が cis-enol 型を励起したとき Φ_F 値と一致することから、S₁-cis-keto 型から S₀-cis-keto へのエネルギーの緩和速度は ESIPT 速度よりかなり遅いことが分かった。

α 形と β 形では ESIPT が生じた後の緩和速度が大きく異なる。ESIPT 後、両結晶において、S₁-cis-keto 状態が生成するが、α 形は S₁-cis-keto 状態からの C1-C8 結合を軸とした芳香環の回転に対してポテンシャル障壁が高いため、cis-trans 異性化速度が遅い。そのため、S₁-cis-keto → S₀-cis-keto の緩和が支配的となる。しかし、β 形では S₁-cis-keto 状態からの C1-C8 結合の軸の周りの芳香環の回転ポテンシャル障壁が低いため、cis-trans 異性化反応の速度が大きくなる。

MSA の cis-enol 型の S₁-S₀ 遷移を励起すると、cis-enol 型の輻射寿命より速い ESIPT が起こるために、cis-enol 型の S₁ 状態からの蛍光スペクトルは観測されない。

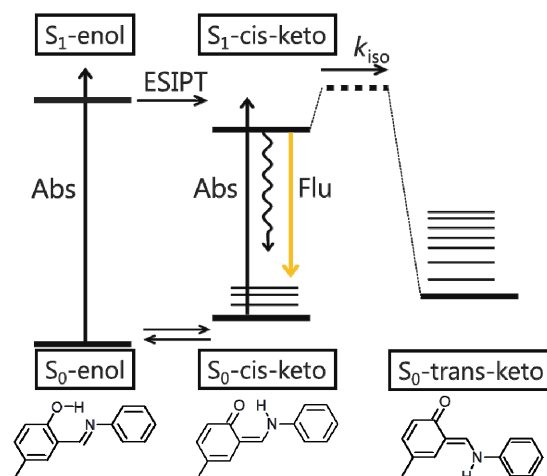


図 10 α 形結晶中の MSA のエネルギーダイアグラム。S₀-cis-enol を励起すると ESIPT が生じ、S₁-cis-keto が生成する。S₁-cis-keto からは S₀-cis-keto へ輻射過程（蛍光）または無輻射過程による緩和と trans-keto 型への異性化反応が起きるが、 α 形では cis-trans 異性化反応の活性化エネルギーが高いため、蛍光寿命の温度変化（77-293 K）からは見積もれない。S₀-cis-keto 型は分子間相互作用によって安定化しているため、S₁-cis-keto への吸収が観測される。

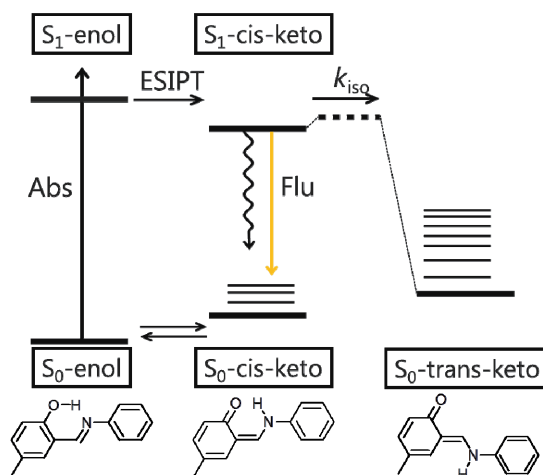


図 11 β 形結晶中の MSA のエネルギーダイアグラム。S₀-cis-enol を励起すると ESIPT が生じ、S₁-cis-keto から S₀-cis-keto へ蛍光発光または無輻射過程による緩和と trans-keto 型への異性化反応が起きる。

4. 結論

MSA の α 形結晶と β 形結晶の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの温度変化の測定を行い、分子構造と分子間相互作用の違いが励起状態の分子の動的挙動と発光特性にどのような影響を及ぼすかについて研究を行った。 α 形の Φ_F 値が 0.18 であるのに対し、 β 形の Φ_F 値は 0.03 であった。 α 形では AIEE が起こるが β 形では AIEE の効果が小さい。その理由について、結晶中の MSA 幾何構造の違いと無輻射遷移速度の違いから検討を行った。 α 形の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルの形状は、*n*-ヘキサン中の MSA の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルとかなり異なる。 β 形の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルは対応する *n*-ヘキサン中の MSA の蛍光励起スペクトルと蛍光スペクトルと類似している。これら多形による違いは、 α 形結晶中 MSA は周囲の MSA からの強い分子間相互作用を受けているが、 β 形結晶中で励起された MSA と周囲の分子の間の分子間相互作用は α 形結晶中と比べてかなり弱いことに起因することが示唆された。

二つの多形の蛍光量子収率と蛍光寿命の測定から S_1 -cis-keto 状態における無輻射遷移速度定数を求めたところ、 β 形の無輻射遷移速度は α 形の 6 倍も大きいことを発見した。二つの多形で無輻射遷移速度が著しく異なる原因が、 S_1 -cis-keto からの cis-trans 異性化速度の違いにあることが分かった。さらに、蛍光寿命の温度変化から α 形の cis-trans 異性化反応の活性化エネルギーが β 形よりかなり高いことが示唆された。

本研究から多形による蛍光量子収率の顕著な違いについて、cis-trans 異性化速度、結晶内の MSA の幾何構造、分子間相互作用の違いから明瞭に説明できた。

5. 謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(柔らかな分子)」(課題番号 26104527)、及び「挑戦的萌芽研究」(課題番号 15K13678)によって行われた。

参考文献

- [1] 伊藤道也著、「レーザー光化学—基礎から生命科学まで—」、襟華房 (2002).
- [2] “Aggregation-Induced Emission: Fundamentals”, Ed by A. Quin and B. Z. Zhang, Wiley & Sons, 2014.
- [3] 日本化学会編 化学総説「有機フォトクロミズムの化学」、学会出版センター (1995).
- [4] K. Amimoto, to be published.
- [5] H.Konoshima, S. Nagao, I. Kiyota, K. Amimoto, N. Yamamoto, M. Sekine, M.Nakata, K.Furukawa, H. Sekiya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16448-16457(2012).
- [6] “Proton transfer in hydrogen-bonded systems,” ed. By T. Buntis, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [7] “Modern Spectroscopy”, Fourth Edition, Ed by J. M. Hollas, Wiley & Son, West Sussex, 1992.

- [8] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [9] J. M. Ortiz-Sanchez, R. Gelabert, M. Moreno, and J. Lluch, *J. Chem. Phys.*, **129**, 214308 (2008)

磁気双安定な多孔性配位高分子の細孔機能と磁性の相関

大場正昭

九州大学 大学院理学研究院化学部門

1. はじめに

配位高分子 (Coordination Polymers (CPs)) または Metal-organic frameworks (MOFs) と呼ばれる化合物群の構造と機能への注目が、この 20 年で飛躍的に増加している¹⁻⁴⁾。これらの化合物は、金属イオン間を架橋配位子で配位結合により連結した無限構造を形成している。特に骨格構造内に細孔を有する CPs は多孔性配位高分子 (Porous coordination polymers; PCPs) と呼ばれ、吸着材、不均一触媒、電子材料、細孔内の物質輸送などへの応用に向けて、活発に研究されている (Fig. 1)。PCPs は結晶性の規則的細孔構造を有し、吸着質の吸脱着に対して細孔構造を維持できる。その細孔サイズは、金属イオンの配位環境や配位子のサイズを設計することで、ナノ孔からマイクロ孔 (~2 nm) の領域で制御可能である。また、PCPs は、骨格を形成する配位結合が共有結合に比べて弱いため、金属イオンの配位構造の柔軟性と相乗して、吸着質に応答した可逆的な構造変化やゲートオープン型の段階的吸着挙動など、剛直な構造のゼオライトとは大きく異なる特性を示す。この多様かつ設計性の高い柔軟な骨格構造により、PCPs はゼオライトと活性炭に続く新たな多孔性材料として注目されている。我々のグループでは、細孔機能に加えて骨格構造に物理的・化学的性質を付与した PCPs を開発し、磁性、伝導性および発光特性と分子吸脱着との相関や、細孔機能と物性の連動による高機能化の研究を展開している⁵⁻²⁸⁾。特に、骨格構造に強磁性転移⁵⁻¹²⁾やスピン転移¹³⁻²⁴⁾による「磁気双安定性」を付与した PCPs では、ゲスト分子の吸脱着に伴う構造変化を通して細孔機能と磁性が連動する。本稿では、磁気双安定な PCPs の中から、分子吸着とスピン転移が連動した例を紹介する。

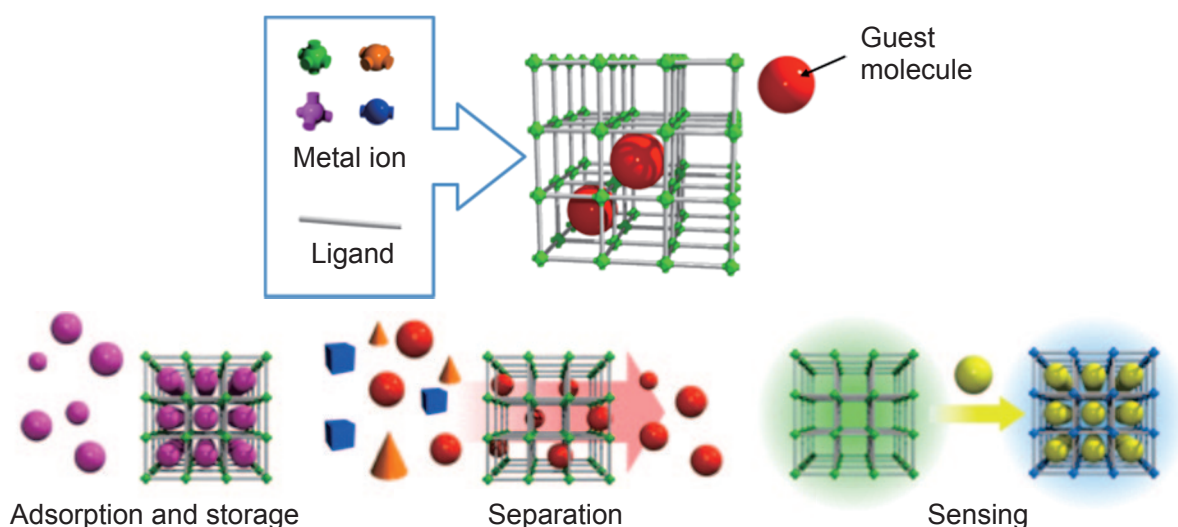


Fig. 1 PCPs の模式図。金属イオンと配位子の多様な組み合わせにより様々な構造が形成され、その構成成分に応じて多彩な機能・物性が発現する。

2. スピントロクロオーバー

d^4 から d^7 の遷移金属イオンの基底電子配置は、配位子場強度に応じて高スピン (High-spin; HS) 型と低スピン (Low-spin; LS) 型の間を変化する。この基底電子配置の交差をスピントロクロオーバー現象 (Spin crossover phenomenon; SCO) と呼ぶ。Fig. 2 に d^6 電子配置を持つ六配位八面体 (Octahedral; O_h) 型金属錯体の田辺-菅野ダイアグラムを例示する。この場合、弱配位子場における基底状態は、Hund's 則に従ってスピン多重度が最大 ($S = 4/2$) の HS 型電子配置 ($t_{2g}^4 e_g^2$) となり、基底項は 5T_2 である。配位子場分裂エネルギー Δ_{Oh} が電子対生成エネルギーを上回ると、基底状態は LS 型電子配置 ($t_{2g}^6 e_g^0$)、基底項は 1A_1 ($S = 0$) となる。配位子を適切に設計して配位子場を強配位子場と弱配位子場のクロソオーバーポイント (Δ_c) 付近に設定すると、温度、圧力、光などの外場によって2つの基底状態を可逆的に変換できる。このときの2つの状態間のゼロ点エネルギー差 ΔE^0 は、熱エネルギー $k_B T$ と同程度である。 $k_B T > \Delta E^0$ の温度域では、エントロピーが支配的となり HS 状態が安定であり、 $k_B T < \Delta E^0$ の低温域では、エンタルピーが支配的となり LS 状態が安定である。

SCO は柔軟かつ適度な強さの配位結合を有する金属錯体特有の現象と言え、金属錯体の設計性を活かして、現在までに単核ならびに多核錯体や CPs 等、数百を超える SCO 化合物が合成され、構造と磁気挙動の相関からメモリやスイッチング材料としての応用まで、広く研究されている²⁵⁻²⁷)。これまでに Cr^{II} (d^4)、 Mn^{III} (d^4)、 Fe^{III} (d^5)、 Fe^{II} (d^6)、 Co^{II} (d^7) 錯体で SCO が報告されているが、殆どは O_h 型 Fe^{II} 錯体である。SCO による電子配置の変化は、巨視的な物性の変化として現れる。上述した d^6 電子配置の Fe^{II} 錯体では、HS 状態から LS 状態への変化により、磁性は常磁性 ($S = 4/2$) から反磁性 ($S = 0$) に変わり、配位子場分裂エネルギー Δ_{Oh} の増大に伴う吸収帯のシフトにより、色相は黄色系から赤紫系へと変化する。また、HS 型電子配置では、反結合性軌道 (e_g) を電子が占有するが、LS 型電子配置では全ての d 電子が結合性軌道 (t_{2g}) を占有するため、LS 状態では Fe^{II} と配位子間の結合距離が約 0.2 \AA 短くなり、格子全体で顕著な構造変化が起きる。さらに分子間相互作用などで協同性が高まると、温度ヒステリシスを伴う急峻なスピン状態の変化、即ちスピン転移 (Spin transition; ST) を起こす。ST を示す化合物は、ヒステリシス領域内で磁気双安定性を示すため、メモリ、スイッチング素子、センサー素子としての応用が期待されている。巨視的な SCO の挙動は、主に電子-格子相互作用と弾性相互作用によって支配されるため、その協同性を高める設計戦略の1つとして、SCO 中心である金属イオンを多次元に配列した無限構造、即ち CPs への展開は合理的である。我々は、三次元多孔性構造に SCO 中心となる Fe^{II} イオンを組み込んで、ゲスト分子の吸脱着による磁気特性の制御を検討した¹³⁻²⁴)。

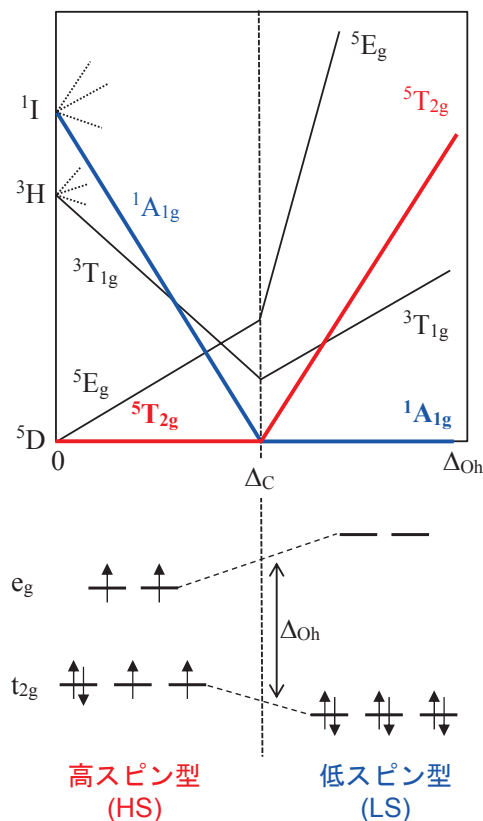


Fig. 2 d^6 の田辺-菅野ダイアグラムと配位子場 Δ_{Oh} による電子配置の変化。

3. 磁気双安定な Hoffmann 型 PCPs

Hofmann 型 CP $\{\text{Ni}(\text{NH}_3)_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{Guest}\}$ は、1897 年に報告された化合物で、シアノ架橋で展開された二次元層状構造を有し、層間の空隙に可逆的な溶媒分子の包接挙動を示すことが知られている^{32,33)}。また、軸配位子 NH_3 を有機配位子に置換することで構造修飾が可能である^{34,35)}。さらに、 Ni^{II} を Fe^{II} に代えて、軸配位子に架橋可能な pyrazine (pz) を用いた場合は、Fig. 3(a) に示す三次元多孔性構造を構築できる³⁶⁾。この化合物は、基本組成 $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]\}$ ($\mathbf{1}_M$; $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) で表され、 $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ の 4 つのシアノ窒素が隣接する Fe^{II} の面内に結合して、 $\text{M}-\text{CN}-\text{Fe}$ 結合が展開した二次元層状構造を形成し、さらに Fe^{II} の軸位を pz が架橋して層状構造を連結することで、三次元の規則性細孔構造を構築している。 $\mathbf{1}_M$ は同一の構造を有し、ほぼ同一の磁気挙動を示す。以下、主に $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ についての結果を紹介する。 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ は、室温付近で 20 K のヒステリシスを伴う ST を示す ($T_{\text{C}}^{\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{\text{C}}^{\downarrow} = 284 \text{ K}$; Fig. 3(b))。 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ の HS と LS 状態の構造解析から、 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ の空間群はスピン状態に関わらず $P4/mmm$ であるが、Fe 周りの面内と軸方向の結合長は、HS 状態ではそれぞれ 2.148 Å と 2.215 Å、LS 状態では 1.941 Å と 1.985 Å と、約 0.2 Å 変化することを確認した^{13,15)}。この ST に伴って、ユニットセル当たりの体積は約 13 %、空隙率は約 20% 変化した。また化合物 $\mathbf{1}_M$ は、いずれも HS 状態では黄色、LS 状態では赤紫色と、視認性の高い色変化を示した。

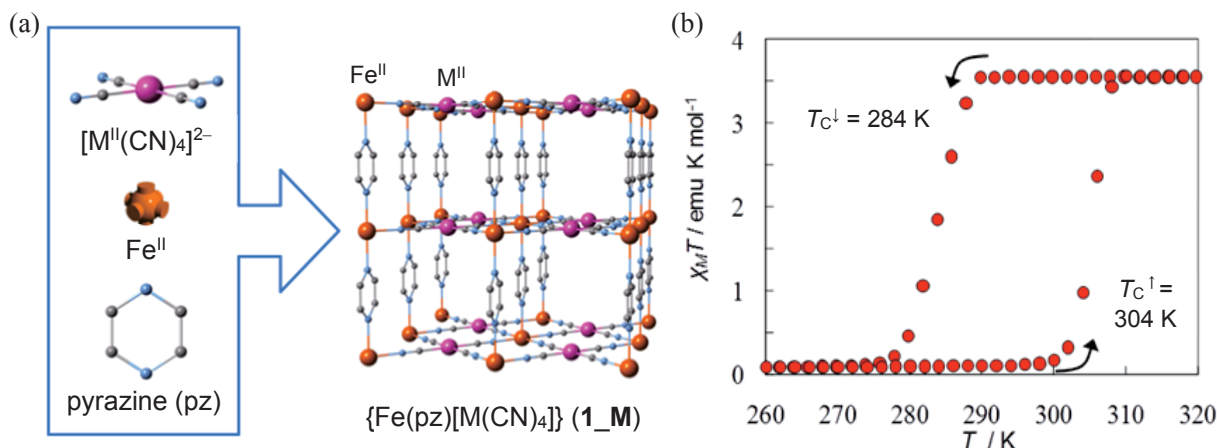


Fig. 3 三次元 Hofmann 型 PCPs $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\mathbf{1}_M$) の構造 (a) と $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ の磁気挙動 (b)

4. スピン状態の化学的変換

$\mathbf{1}_M$ の特徴の一つに、異なる相互作用部位を配置した規則的細孔が挙げられる。 $\mathbf{1}_M$ は、8 つの Fe^{II} を頂点に配置した基本構造 (Fig. 4) を有し、この直方体の側面には 2 つの pz が、上下面には 4 つの M^{II} が位置して、ゲスト分子との相互作用空間 (Sites A, B) を形成している。 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ の細孔のゲートサイズおよび空隙率は、それぞれ HS 状態で $3.92 \times 4.22 \text{ Å}^2$ と 22.4 %、LS 状態で $3.43 \times 3.94 \text{ Å}^2$ と 18.1 % である。 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ の骨格はゲスト分子の取り込みに十分な空間を有し、室温でも様々なゲスト分子を吸着する。Fig. 3b に示すように、 $\mathbf{1}_{\text{Pt}}$ は室温域で両方のスピン状態を取り得る磁気双安定状態である。このスピン状態は、ゲスト分子の吸着により変化した¹³⁾。Table 1 に、ゲスト分子のスピン状態への影響をまとめている。クラス I のゲスト分子は、吸着されるがスピン状態に影響しない。クラス II は HS 状態を、クラス III は LS 状態を安定化する。

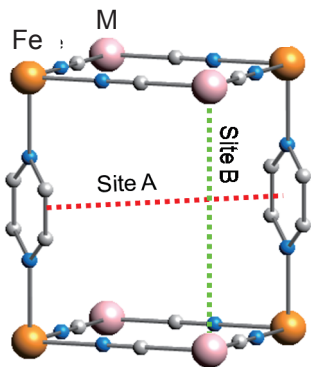


Fig. 4 1_M の基本構造

Table 1 室温におけるゲスト分子の 1_{Pt} のスピン状態への影響

クラス	ゲスト分子	効果
I	CO ₂ , N ₂ , O ₂ , CO	無し
II	H ₂ O, D ₂ O, MeOH, EtOH, 2-PrOH, Acetone, MeCN, Benzene, Toluene, Pyridine, Pyrazine, Pyrrole, Thiophene, Furan, THF, NO	HS 状態安定化
III	CS ₂ , Acrylonitrile	LS 状態安定化

我々は、SQUID 磁気特性測定装置とガス吸着装置を連結して、ゲスト雰囲気下における 1_{Pt} の磁化率の in-situ 測定により、ゲスト吸着とスピン状態変化の連動の直接観測に成功した。Fig. 5(a) は、HS 状態の割合 (f_{HS}) の時間変化を示している。矢印で示した時間に飽和蒸気圧の 10 分の 1 程のゲストの蒸気を導入すると、導入直後から f_{HS} の割合は速やかに変化して、ベンゼン (bz) を導入した場合は HS 状態が、二硫化炭素 (CS₂) を導入した場合は LS 状態がゲスト吸着と連動して安定化することが確認された。Fig. 5(b) はゲスト吸脱着による可逆的なスピン状態変換を示している。例えば、CS₂ を吸着した LS 相 (左上) は、減圧して CS₂ を抜いても LS 状態が保持される (左下)。また、CS₂ を吸着した状態で bz の蒸気に曝すと、bz と CS₂ が置換して HS 状態に変化する (右下)。このように、ゲスト分子による化学的刺激を用いて、室温における可逆的なスピン状態の化学的変換に成功した¹³⁾。

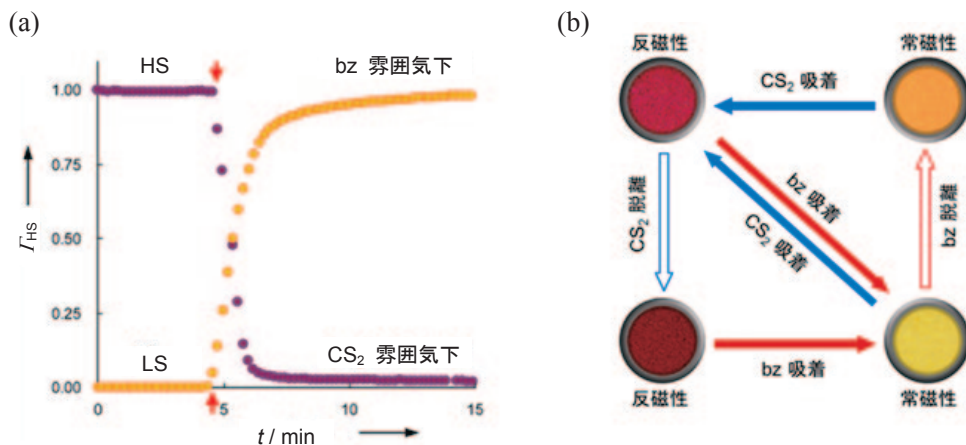


Fig. 5 1_{Pt} のゲスト雰囲気下における HS 成分の割合の時間変化 (a)、ゲスト分子の吸脱着による磁性と色の可逆的変換 (丸の中は実際のサンプルの写真) (b)。いずれも 293 K。

5. スピン状態の化学的変換の機構

ゲスト分子を吸着すると、一般的には構造が膨張する。従って、ゲスト吸着に伴って Fe^{II} 周りの結合が伸長して配位子場が弱くなり、HS 状態が安定化される変化が順方向である。また、LS 状態はスピンエントロピーが減少するため、LS 状態への変換は熱力学的にも不利である。CS₂ が LS 状態を安定化させる要因については、単結晶構造解析と理論計算からホスト-ゲスト相互作用

とスピン状態の相関を検討した。CS₂ 包接体の構造解析から、CS₂ は pz 環 (site A) と Pt^{II} (site B) の両方で相互作用していることが分かった。更に、精密な量子化学計算により、CS₂ と pz 環および Pt^{II} 間に van der Waals 相互作用が働いて、LS 状態の骨格において最も安定な構造となる結果が得られた¹³⁾。一方、CS₂ と分子構造とサイズが類似する CO₂ では、ほとんど構造の安定化が起こらず、CS₂ は CO₂ よりも強く相互作用することが示された^{13,23)}。また、CS₂ 吸着前のゲストフリーの構造では pz 環が 4 回軸 (Fe–pz–Fe 結合軸) に沿ってディスオーダーしているが、CS₂ 吸着後では、CS₂ と pz 環および Pt^{II} 間の 2 方向の相互作用により pz 環の位置は秩序化していた。双安定領域内における両スピン状態での準弾性中性子散乱および ²H–固体 NMR 測定から、ゲストフリーの骨格の pz 環のディスオーダーは、Fe–pz–Fe 結合軸を中心にした pz 環の 4 サイトフリップ運動であり、その回転速度は HS 状態の方が LS 状態よりも少なくとも 3 桁以上速いことが明らかとなった¹⁹⁾。LS 状態における回転速度の低下は、Fe–pz 結合の短縮に伴って Pt–CN–Fe 架橋構造と pz 間の立体反発が大きくなることが主要因であると考えられる。理論計算では回転運動の最大活性化エネルギーが 90° 周期で現れ、この結果も立体反発の影響を支持した。ここで、室温における pz の回転運動によるエントロピー変化は、1.90 cal mol⁻¹ K⁻¹ と見積もられた。この値は、DSC 測定から得られた **1_Pt** の ST の総エントロピー変化 20.3 cal mol⁻¹ K⁻¹ に対して約 9.4% を占めることから、骨格中の pz 環の回転運動がこの化合物の ST に重要な影響を与えることが示された^{16,19)}。

この回転エントロピーの変化から、CS₂ 吸着による LS 状態の安定化を説明することができた。室温における LS 状態の安定化は、HS 状態への転移温度 (T_c) の上昇を意味する。このとき T_c ($\Delta G=0$ となる温度) は、 $T_c = \Delta H / \Delta S$ で表される。通常、 ΔS にはスピン多重度、軌道の寄与、格子振動などの変化が含まれるが、化合物 **1_Pt** では上述の pz 環の回転による ΔS_{rot} も含まれる。ここで、スピン転移温度、エントロピーおよびエンタルピー変化を、それぞれ T_c' , $\Delta S'$, $\Delta H'$ とする。CS₂ 吸着により pz の回転運動が抑制されるため、CS₂ 包接体の ST におけるエントロピー変化は、回転エントロピーの喪失を加味して、 $\Delta S' = \Delta S - \Delta S_{rot}$ と表すことができる。一方で、CS₂ と骨格構造間の相互作用は主に van der Waals 相互作用であるため、エンタルピー変化 ΔH への CS₂ 吸着の影響は小さい。すなわち、 $\Delta H' \cong \Delta H$ と見なせる。従って、CS₂ 包接体のスピン転移温度は、 $T_c' = \Delta H' / \Delta S' = \Delta H / (\Delta S - \Delta S_{rot})$ と表すことができる。この式は、Fig. 6 が示すように、pz 環の回転運動の抑制により T_c' が上昇する ($\Delta G = 0$ が高温側にシフトする)、すなわち LS 状態が安定化することを示している^{16,19)}。

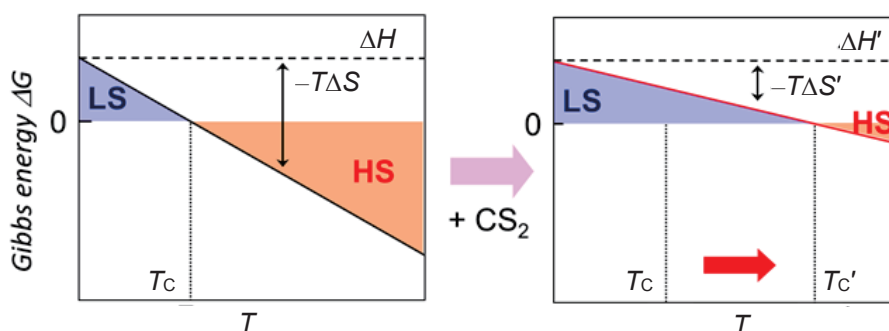


Fig. 6 **1_Pt** (左) および CS₂ 包接体 (右) の T_c とエントロピー変化の相関

また、HS 状態を安定化するベンゼン包接体についても同様に検討すると、ベンゼンによっても pz 環の回転の抑制が確認された¹⁹⁾。この場合は、ベンゼン分子は LS 状態の細孔サイズより大きいために、 ΔS_{rot} を失うもののサイズ効果が支配的であり、骨格の収縮、即ち Fe-pz 結合の収縮が妨げられることで HS 状態を安定化している。

6. スピン転移温度およびヒステリシスの制御

これまでに、骨格中の配位不飽和な Pt^{II} とゲスト分子間の相互作用が、**1_Pt** のスピン状態に大きく影響すること述べた。この Pt^{II} はルイス酸点と見なせるため、ハロゲン分子 (Cl_2 , Br_2 , I_2) と強い相互作用が期待される。**1_Pt** の固体をヨウ素の蒸気に曝すと、ヨウ素付加体 **1_PtI** が得られた。**1_PtI** の単結晶構造解析と XPS から、**1_PtI** は骨格中に $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ と $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_2]^{2-}$ が 1:1 で存在する $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})_2]\}$ であることが分かった (Fig. 7(a))^{14,17)}。磁化率の温度依存の測定から、**1_PtI** のスピン転移温度は、 $T_c^\uparrow = 398 \text{ K}$ と $T_c^\downarrow = 383 \text{ K}$ と決定され、ゲストフリーの **1_Pt** と比べて 100 K 近く上昇した。更に **1_PtI** のヨウ素導入量と T_c の相関を検討した。ヨウ素は昇華性が高いため、その導入量を精密に制御することは困難である。我々は、**1_PtI** とゲストフリー体 **1_Pt** を固相状態で混合して加熱すると、ヨウ素が粒子間を移動して均一なヨウ素付加体を得られることを見出した¹⁷⁾。このヨウ素の移動については、DSC および温度可変顕微ラマンスペクトル測定から詳細に検討し、(1) ヨウ素は気化せずに **1_PtI** と **1_Pt** の粒子の接触界面を介して移動、(2) ヨウ素の移動は **1_PtI** が HS 状態への ST により始まる、ことを明らかにした。このヨウ素の移動・拡散現象を利用して、任意の比率の **1_PtI** と **1_Pt** の混合物を加熱処理することで、ヨウ素の含有量が精密に制御された $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{I})_n]\}$ (**1_PtIn**; $n = 0.0 \sim 1.0$) を得た。**1_PtIn** は、いずれも **1_Pt** と同様のヒステリシス幅を保持したまま、異なる温度で ST を示した (Fig. 7(b))。これにより、ゲスト分子の含有量の調整により、 T_c を 300 – 398 K の間で連続的に制御することに成功した¹⁷⁾。また、 T_c をヨウ素含有量 n に対してプロットすると 1 次の相関が見出され、ヨウ素が細孔構造内に均一に分散し、かつ協同性が保持されていることが分かった。

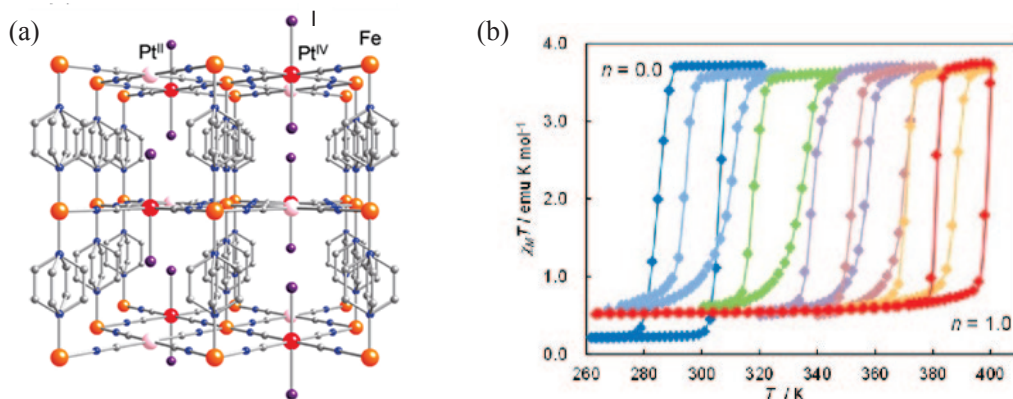


Fig. 7 **1_PtI** の平均構造 (a) と **1_PtIn** のスピン転移挙動 (b: $n = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)

一方、 Pt^{II} に代えて +IV 価への酸化電位が高い Pd^{II} を用いた類縁体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (**1_Pd**) を用いると、ヨウ素の酸化的付加は起きず、上述の現象は観測されなかった。この場合は、ヨウ

素は I_2 として吸着され (Fig. 8(a))、ヨウ素包接体 **1_PdI** の T_c^\uparrow は 320 K に上昇し、さらにヒステリシス幅が **1_Pd** の約 5 倍の 94 K に広がった (Fig. 8(b))。放射光を用いた粉末 X 線回折とラマンスペクトルの同時測定より、 I_2 分子の運動モード、配列構造ならびにスピン状態の温度依存性を詳細に検討した。その結果、HS 状態では I_2 の位置がディスオーダーしているが、温度の低下と共にその配列が秩序化し、 I_2 が pz 環および Pd^{II} と相互作用することで pz の回転を抑制して LS 状態を安定化していることが分かった。我々は、大きなヒステリシスが発現する原因として、細孔内の I_2 の配列変化 (遅いダイナミクス) とスピン転移 (速いダイナミクス) の相関による Synergetic transition による機構を提唱した。これは、構造内に「秩序変数」としてゲスト分子を導入することができる「磁気双安定な多孔性配位高分子」ならではの特性と言える。

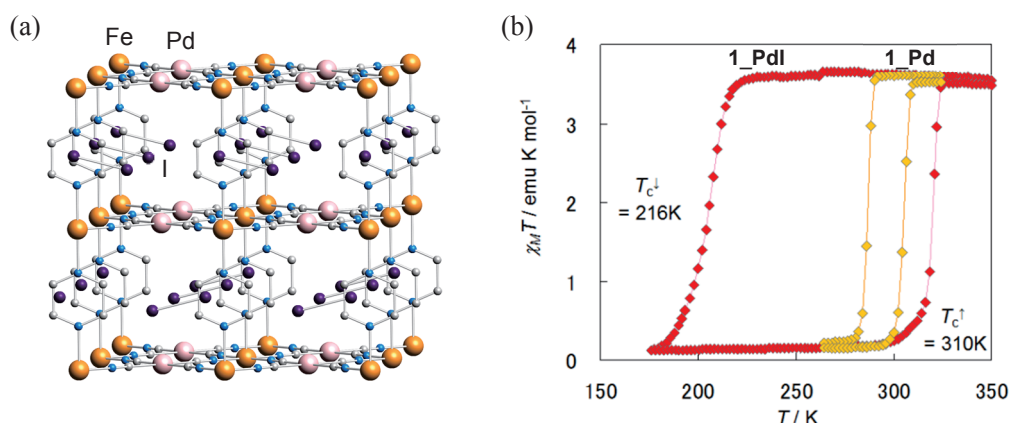


Fig. 8 **1_PdI** の構造 (a) と **1_Pd** および **1_PdI** の磁気挙動 (b)

7. おわりに

本稿では、磁気双安定性と高い協同性を備えた三次元多孔性骨格を有する Hofmann 型 PCPs $\{\text{Fe}^{II}(\text{pz})[\text{M}^{II}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pyrazine, M^{II} = Ni, Pd, Pt) を基盤に、細孔機能と SCO の連動により従来の PCPs では持ち得なかった特性の発現に成功した。本稿では割愛したが、**1_Pd** では、固体触媒として細孔構造内における水素の核スピン異性体の高速変換にも成功している²⁸⁾。本稿で紹介した構造の機能と骨格の物性の連動は、配位子の回転、ゲスト分子の拡散や配列変化など PCPs ならではの特性を活かした有効な高機能化戦略である。現在、さらに精巧な分子設計、ならびに結晶のメゾサイズ化や固溶体化等を進めて、高感度応答、特異な分子選択性、高触媒能、外場による分子の吸着・放出制御などの研究を展開している。

8. 参考文献

- 1) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423** 705 (2003).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 3) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191 (2008).
- 4) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- 5) M. Ohba, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 313 (2000).
- 6) M. Ohba, H. Ōkawa, N. Fukita, Y. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1011 (1997).
- 7) M. Ohba, N. Usuki, N. Fukita, H. Ōkawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1795 (1999).
- 8) N. Usuki, M. Ohba, H. Ōkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1693 (2002).

- 9) N. Yanai, W. Kaneko, K. Yoneda, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3496 (2007).
- 10) W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13706 (2007).
- 11) W. Kaneko, M. Mito, S. Kitagawa, M. Ohba, *Chem. –Eur. J.*, **14**, 3481 (2008).
- 12) M. Ohba, W. Kaneko, S. Kitagawa, T. Maeda, M. Mito, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4475 (2008).
- 13) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4767 (2009).
- 14) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sanchez-Royo, M. C. Munoz, S. Kitagawa, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8944 (2009).
- 15) M. Ohba, K. Yoneda, S. Kitagawa, *Cryst. Eng. Comm.*, **12**, 159 (2010).
- 16) H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett*, **511**, 399 (2011).
- 17) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8600 (2011).
- 18) F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, *Chem. Commun.*, 4686 (2012).
- 19) J. A. R-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5083 (2012).
- 20) F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Arai, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, *Chem. –Eur. J.*, **18**, 8013 (2012).
- 21) R. Ohtani, M. Arai, H. Ohba, A. Hori, M. Takata, S. Kitagawa, M. Ohba, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **5-6**, 738 (2013).
- 22) Z. Arcís-Castillo, F. Muñoz-Lara, M. C. Muñoz, D. Aravena, A. B. Gaspar, J. Sánchez-Royo, E. Ruiz, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **52**, 12777 (2013).
- 23) M. M. Deshmukh, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4840 (2013).
- 24) D. Aravena, Z. Arcís-Castillo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, K. Yoneda, R. Ohtani, A. Mishima, S. Kitagawa, M. Ohba, J. A. Real, E. Ruiz, *Chem –Eur J.*, **20**, 12864 (2014).
- 25) K. Kajitani, T. Koshiyama, A. Hori, R. Ohtani, A. Mishima, K. Torikai, M. Ebine, T. Oishi, M. Takata, S. Kitagawa, M. Ohba, *Dalton Trans.*, **42**, 15893 (2013).
- 26) R. Ohtani, M. Inukai, Y. Hijikata, T. Ogawa, M. Takenaka, M. Ohba, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1139 (2015).
- 27) R. Ohtani, K. Shimayama, A. Mishima, M. Ohba, R. Ishikawa, S. Kawata, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 7865 (2015).
- 28) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. I. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata, *Royal Soc. Open Sci.*, **2**, 15006 (2015).
- 29) A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2661 (2005).
- 30) J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.*, 2062 (2005).
- 31) A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3313 (2011).
- 32) K. A. Hofmann, F. Z. Kuspert, *Z. Anorg. Chem.*, **15**, 204 (1987).
- 33) H. M. Powell, J. H. Rayner, *Nature*, **163** 566 (1949).
- 34) T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, **24**, 61 (1996).
- 35) T. Kitazawa, Y. Gomi, M. Takahashi, M. Takeda, M. Enomoto, T. Enoki, *J. Mater. Chem.*, **6** 119 (1996).
- 36) V. Niel, J. M. Martínez-Agudo, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **40**, 3838 (2001).

核断熱消磁冷却 V *

矢山英樹
九州大学 基幹教育院

前号からの続き

5.3 2 段核断熱消磁

希釈冷凍機の下に、直列に連結された2つの核ステージを有する二段核断熱消磁装置を用いることにより、 10^{-5} K オーダーに到達することが可能になった[1, 2, 3]. 第一ステージは、最終的に最低温度に達する第二ステージを予冷するのが目的である. 第一ステージの特徴は、第二ステージの磁気エントロピーを吸収するための全ての過程が比較的高い温度 (5 mK 以上) で実行されることである. この要求に沿った物質はヴァン・ヴレック常磁性金属である.

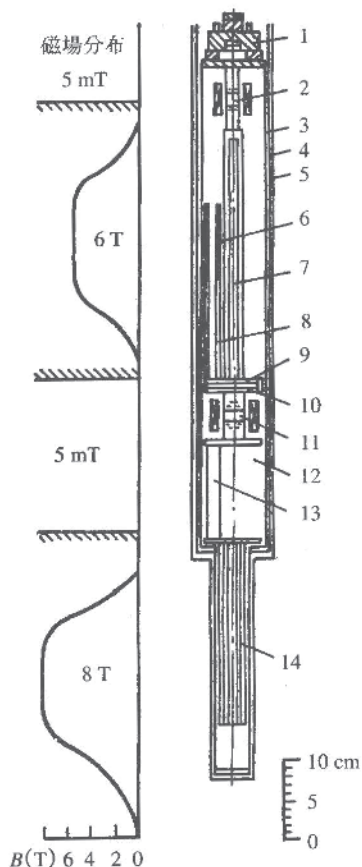


図 1 二段核ステージをもつクライオスタットの低温部分[2].

1 は混合室, 2 は第一アルミニウム熱スイッチ, 3 は混合器からの熱シールド, 4 はスチールからの熱シールド, 5 は真空チェンバー, 6 は第一核ステージ (60 本ある PrNi_5 の内 2 本のみ示す), 7 は主熱伝導体, 8 は PrNi_5 へつながる熱伝導体, 9 と 10 は上下の銅板, 11 は第二アルミニウム熱スイッチ, 12 は実験空間, 13 は第二核ステージとの熱接続, 14 は銅の第二核ステージ.

この装置の一般的な模式図を図 1 に示す. 希釈冷凍機が、超伝導熱スイッチ 2 によって第一核ステージと連結されている. この第一ステージは複数の PrNi_5 ロッド 6 でできており、その一端は 6 本の銅線によって上側の銅プレート 9 に連結されている. 中央の銅バンドル製の熱伝導

* 本稿は、ウクライナ科学アカデミー低温物理工学研究所編、矢山英樹、I.B.ベルクトフ訳「超低温の実験技術」九州大学出版会、2000 年、からの抜粋である。

体7は、この銅プレートに溶接されており PrNi₅ ロッド6 と第一熱スイッチ2 の間の熱を運ぶ役目をする。上側の銅プレート9 に溶接された下側の銅プレート10 は、第二熱スイッチ11 とさらに3本の銅ロッド製熱伝導体13を通して、銅バンドル製の第二ステージ14 に連結されている。

表1 二段核ステージ断熱消磁クライオスタットの特性

第一核ステージ			
冷媒	PrNi ₅ [2]	PrCu _{7.2} PrCu ₈ [3]	PrNi ₅ [1]
冷媒の量	4.29 mol (1.86 kg)	13 g	11 mol
$R_{100}/R_{4.2}$	16~27	—	24~32
構造	直径6.4 mm, 長さ120 mm のロッド60本	6枚の板	3本のロッドを含むセルを52個束ねたもの
混合器との熱結合	直径1 mm の銅線を500本束ねたもの	直径1.8 mm の銅線	直径1 mm の銅線を束ねたもの
出発磁場	6 T	5.5 T	6 T
出発温度	25 mK	15~20 mK	20~25 mK
熱スイッチ	アルミニウム	鉛	アルミニウム
第二核ステージ			
冷媒	銅	銅	銅
冷媒の量	2 kg	1.2 g	40 mol
磁場に曝される部分	10 mol (640 g)	1.2 g	19 mol
$R_{300}/R_{4.2}$	800	560~610	700
構造	2×3×245 mm ³ のロッドを96本束ねたもの	直径1.8 mm のワイヤー1本	直径1.4 mm 長さ450 mm のワイヤーを590本束ねたもの
温度計	Pt-NMR, 超伝導転移点温度計	核整列温度計	Pt-NMR, 核整列温度計
出発磁場	8 T	5.5 T	7.6 T
出発温度	5.5 mK	3 mK	5 mK
エントロピー変化	23%	30%	24%
最終磁場	8 mT	28 mT	7 mT
最低電子温度の測定値	48 μK	37 ± 14 μK	27 μK
核温度の計算値	5 μK	22 ± 2 μK	7.5 μK
熱流入	0.1 nW/mol	1.64 ± 1.42 nW/mol	470 nW (トータル)

冷媒と熱スイッチがそれぞれ2つ必要なのに加えて、超伝導マグネットも2つ必要になる。冷媒の特徴と二段核断熱消磁用クライオスタットのパラメータを表1に示す。2つの熱スイッチを閉じ、2つの超伝導マグネットをONにした状態で、パワフルな希釈冷凍機を用いて第一第二の両ステージを温度20~25 mKに予冷する。通常この過程は40~50時間かかり、第一ステージのエントロピーの60~80%が取り除かれる。その後、上部熱スイッチが開かれ、第一ステージの断熱消磁過程が開始される。磁場の時間変化と第一および第二ステージの温度変化を図2に示す。温度5 mK付近まで下がったところで、第一ステージが吸収できる熱量の約半分が第二ステージから移動した。それは第二ステージのエントロピーを23~30%取り除いたことに相当する。第一ステージは、下部熱スイッチを開いて、さらに2~3 mKに断熱消磁され、第二ステージの熱シールドとして用いられる。

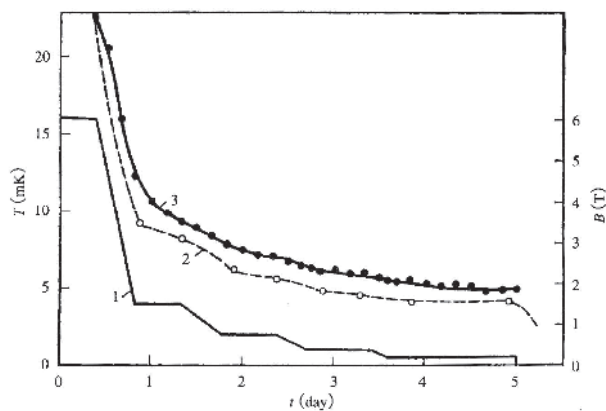


図2 第一核ステージを断熱消磁したときの両核ステージの温度変化[1].
1は磁場変化, 2は第一核ステージの温度, 3は第二核ステージの温度.

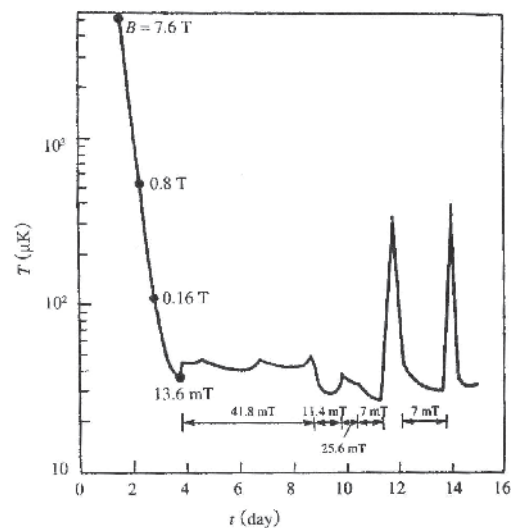


図3 第二核ステージを断熱消磁したときの電子温度[1].
温度は NMR 温度計で測定された. 小さなピークはクライオスタットに液体ヘリウムを補給した時のもので, 2つの大きなピークは系を特別に磁化したときのものである.

次の過程は, 第二ステージの断熱消磁である. この過程での温度変化を図3に示す. 磁場の減少速度もここに示されている. 最終温度は最終磁場に強く依存する. $B_f = 7 \text{ mT}$ のとき, 最低温度の記録は $27 \mu\text{K}$ である. 二段核断熱消磁クライオスタットにおいてそのような低温を得るには, 熱流入を $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ W}$ 程度に低く抑えることが必要である.

次号に続く

参考文献

1. Ishimoto H., Hishida N., Furubayashi T. *et al.*, Two-stage nuclear demagnetization refrigerator reaching $27 \mu\text{K}$, *J. Low Temp. Phys.*, 1984, 55, No. 1/2, pp. 17-31.
2. Mueller R.M., Buchal C., Folle H.R., *et al.*, A double-stage nuclear demagnetization refrigerator, *Cryogenics*, 1980, 20, No. 7, pp. 395-407.
3. Oho K., Kobayashi S., Shinohara M., *et al.*, *J. Low Temp. Phys.*, 1980, 38, No. 5/6, pp. 737-745.

九州大学での思い出

横本 克巳

岩谷産業株式会社

(国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 出向)

1. はじめに

九州大学低温センターだよりのサロンに原稿をとのお話を頂き有り難うございます。既に大学を離れており私が大学の安全管理に協力出来る事はありませんが、懐かしく振り返りたいと思います。ページを埋めるため紙面を少し頂きますが、のんびりした気持ちでおつきあい頂ければ幸いです。

2. 九州での仕事

九州大学 高圧ガス等安全管理部門では平成20年11月から平成26年11月までの6年間お世話になりました。企業と新エネルギー・産業総合開発機構 (NEDO) での仕事とは違い、教職員、学生の皆様が安全に高圧ガスを使用した実験研究が行う事が出来る環境を整備する目的で赴任しました。大学の実態はある程度理解していたとは言え、初めて経験する文化の違いに戸惑いが多かった記憶が残っています。

安全管理の活動では各キャンパスの高圧ガス設備など現状把握、次に法的対策の検討へと進んできました。大学も法人化され法遵守が厳しく求められていましたが、管理体制、人員が配置されていた低温センターなど一部のセンター以外で当時十分であったかと言えばなかなか厳しい状況にありました。これまで事故はなかったと言われる事も事実ですが、それは運が良かったと思うケースもいくつかありました。それでも何か変えようとするには現場の先生の協力なしではなにも進める事ができないので苦労しました。低温センター和田先生にも支援をお願いし色々と協力頂きましたが、先生は覚えておられないかも知れませんが、「守られないルールはあっても意味がない。最低限でも守られるものが必要」とのコメントを頂きました。これを支えとし改善をお願いする際にしつこいくらい何度も説明し、決して大きな負担にならなくて守って頂きたい事をお話していました。嫌がらせではなく将来に渡り安全に実験研究が出来る環境、あるべき姿を議論出来たと思います。

学外での活動は他大学の安全管理部門に方々との連携、高圧ガスの仕事に関連する経済産業省、福岡県庁、高圧ガス保安協会、企業など多くの機関の皆様と一緒に仕事をさせて頂きました。いまでも仕事上での関係がある機関も多く大変よい経験、人脈を持たせて頂きました。更には九州大学には当時としては珍しい水素ステーションがあり、福岡県庁にも燃料電池自動車があったことから、一般見学、中高生の学校訪問など幅広い対応をさせて頂きました。特に中高生には今の日本のエネルギー状況、地球環境の説明から将来に向けて君達が何をしなくてはならないか考えて欲しいと何度もお話ししていました。

3. 高圧ガス保安講習会

九州大学では低温センターの皆様との共催にて毎年行われる保安講習会を開催して来ました。合わせて他大学の高圧ガス安全講習会の講師をする機会も何度かありました。最初はあれこれ伝えたい事

が多すぎて早口で説明したり、配布資料に頼ったりした内容でありました。当初からビデオ映像を活用し、少しでも分かり易く内容を伝えたい、参加されている皆さんに何を訴えるのか、どのようになって欲しいのかと考えていました。参加者は自分の実験に役立つからと興味がある方、先生から行けと言われ嫌々な方と事情が色々あると思います。それでも貴重な時間を使って参加された方に対して意識したのは、この講習会で何か一つでいいので良かった、面白かったと思ってもらいたい、自分の実験室の環境を考えてどうすれば安全か、より安全にするためには何が必要かと考える人になって欲しい、動けるような人になって欲しいとの思いでした。使っていた映像もこの映像で実験環境とダブってイメージできるのかとの疑問を持つ様になっていました。私一人で安全は守れませんので、参加されたひとり一人が安全に対する意識を持ってもらわなければとの考えになりました。そうすると講習会では何をすれば良いか、表現方法はどうする、寝かさないアイデアは色々考えました。見せる実験の最初は大阪大学の山本先生が実演されていた有機溶媒を使ったものでした。さまざまな工夫を凝らし、かつ理解し易い内容であったことは鮮明に覚えています。それ以来まずは真似させて頂き、ボンベの取扱い、安全弁と取り付け、最後は酸素ガスと火炎を使った実演、実演が難しい内容は多くの方の協力を頂きビデオの撮影も行っていました。結果として参加者の方の心に響いたか分かりませんが、色々な経験をすることができました。

また、名古屋大学の村田先生から声を掛けて頂き、小生が安全講習会の講師をさせて頂きました。更に他大学の関係者も講習会に参加出来る様配慮頂き、結果多くの大学の教職員の方と情報交換を行う事が出来ました。どこの大学も同じ悩みを抱えて安全管理の運営をされている事に驚きました。

4. 安全管理について

安全管理、安全教育について大学はなにをしなくてはならないのでしょうか？

どんなに関係者が活動してもすべて解決できるものではありません。

皆様ひとり一人で考えることが大切ではないでしょうか？

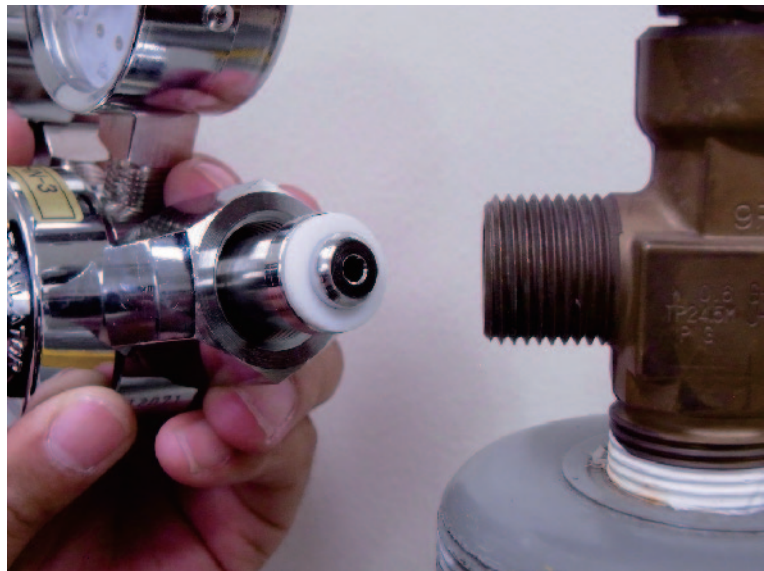
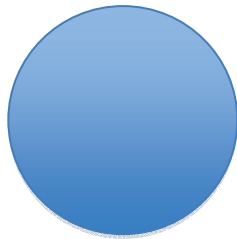
安全を考えない、安全管理は他人ごとと見ている教員に聞きたい。

先生の研究室に子供を入れたいと思われませんか？

5. 最後に

だらだらと思いを書き出しましたが、九州大学に何を残したかと振り返ると、何もない事に気が付きました。あえて言えば一緒に仕事させて頂いた学内外の多くの皆様との繋がりででしょうか。一人ではなにも出来ないので多くの支援を頂き6年間を過ごすことが出来ました。

改めてお世話になりました皆様にお礼申し上げます。



この違い分かりますよね？

伊都地区センターHe 回収・精製・貯蔵システム増設について

低温センター 上田 雄也 佐藤 誠樹
超伝導システム科学研究センター 松尾 政晃

1. はじめに

九州大学低温センターでは、伊都地区センター・箱崎地区センターの2つの地区センターにおいて低温を利用する研究者に対し低温寒剤（液体窒素・液体ヘリウム）の供給を行っている。伊都地区センターは平成18年度に設立され、平成19年度10月より工学研究院・システム情報科学研究院等に対し寒剤供給を行っており、平成27年度10月からは伊都キャンパスに新たに移転した理学研究院に対し寒剤供給業務を開始した。一方、箱崎地区センターは農学研究院と馬出キャンパスの医学研究院・歯学研究院等に対し液体窒素寒剤供給業務を行っており、農学研究院が移転する平成30年度まで継続して行う予定である。

伊都地区センターでは、毎年25,000リットルを超える液体ヘリウムを供給しており、理学部移転に伴い供給量は約40,000リットルに増加し、ヘリウムの回収環境を整備することが急務となってきた。このため、数年に亘り概算要求を行ってきたが、ようやく平成26年度概算要求にて、He回収・精製・貯蔵システムの増設がみとめられた。今回はこの増設した設備について、詳細を記述する。

2. 既存設備と増設設備

ヘリウムは希少で高価な資源であり、多量の液体ヘリウムを利用する多くの機関では、蒸発ヘリウムガスを回収・精製・再液化する方法が取られている。九州大学低温センターでも同様に、各低温実験で使用された液体ヘリウムは蒸発ヘリウムガスとして回収され、精製による不純物の除去工程を経て、液体ヘリウムに再液化・再利用されている。既存の設備と本予算により増設された設備は表1のとおりである。

表1 既存設備 と 増設設備

設備名	既存設備 能力	増設設備 能力
ヘリウムガスバッグ	30 m ³ ×2 台	50 m ³ ×1 台
ヘリウム回収・精製用圧縮機	50N m ³ /h ×2 台	100N m ³ /h ×1 台
高圧外部精製器	50N m ³ ×10 h or 100N m ³ ×5 h	100N m ³ ×5 h
回収用長尺カードル	1,924 m ³ (74 m ³ ×26 本)	2,220 m ³ (74 m ³ ×30 本)
精製用長尺カードル	1,036 m ³ (74 m ³ ×14 本)	1,110 m ³ (74 m ³ ×15 本)

設備名	既存設備 台数	増設設備 台数
液体ヘリウム自動供給装置	1 台	1 台
ヘリウムガス分析システム	0 台	1 台
水素除去装置	0 台	1 台

上述のとおり、伊都地区センターの液体ヘリウム供給量は、平成27年度10月の理学部移転に伴い、倍増することが見込まれている。平成26年度の概算要求では、液化機以外の回収・精製・貯蔵設備の能力を倍増させることを基本仕様とし、精製ヘリウムガスの成分分析を行う機能（ヘリウムガス分析システム）と精製ガス中に含まれる微量水素を除去できる機能（水素除去装置）を追加した。

既存のヘリウムガスバックの材質はクロロプレンであったが、増設したヘリウムガスバックはヘリウム透過量の少ないアルミ蒸着式（膜材：ポリエチレン／アルミ蒸着エバール／ポリウレタン／ポリエチレン）を選定した。アルミ蒸着式のヘリウム透過量はクロロプレンと比べ、約1/100～1/1,000と極めて小さい。ヘリウムガスバックの容量は、当初、既存設備30 m³の2倍の60 m³で検討していたが、設置スペースの問題があり、50 m³のものを選定した。

九州大学低温センターでは、回収されたヘリウムガスの精製は外部精製器により行っている。ヘリウムガスの精製は、精製ガスの純度が100%の状態を保持し、精製槽内圧力10MPa以上を30分間保持できれば、循環運転から充填運転に自動的に切り替わり、精製ガスが精製用長尺カードルに充填される仕組みである。精製能力はヘリウム回収・液化用圧縮機的能力に依存し、既存の高圧外部精製器は、50 N m³/hのヘリウム回収精製用圧縮機2台が接続されており、50 N m³/hの運転と100 N m³/hの運転が選択可能となっている。

一方、増設した高圧外部精製器は、増設した100 N m³/hのヘリウム回収・精製用圧縮機1台と1対1対応となっており、10 N m³/hの精製運転となる。ちなみに、充填運転時にヘリウムガスバック内のガス量が低下した場合は、ガスバックレベルコントロールが作動し、回収用長尺カードルからガスバックに自動的に補充されるようになっている。

増設した回収用長尺カードルと精製用長尺カードルは、屋内のスペースと床荷重の問題から屋外に設置した（図1）。伊都キャンパスでは周囲の景観が重要視されており、カードルが幹線道路から直接見えないようルーバーが設置されている。



図1 増設した長尺カードル

3. ヘリウム分析システム

ヘリウムガス分析システムの仕様を表2に、外観を図2に示す。

高圧外部精製器により精製されたヘリウムガスは、通常時は高純度を維持できているが、精製能力限界を超えると微量な水分や窒素、油分が精製ガス中に生じる恐れがある。これらは液化効率の低下を招くだけでなく、最悪の場合はヘリウム液化機タービンの故障等重大な不具合を引き起こす要因となり得る。重故障は長期間に亘る液体ヘリウムの供給停止を意味することは言うまでもない。

ヘリウムガス分析システムは、ヘリウム液化機本体

表2 ヘリウムガス分析システム仕様

検出物	測定範囲
CxHy	1-30 vpm
N ₂	1-100 vpm
H ₂ O	1-100 vpm
OIL	0-250 ppb

に導入される材料ヘリウムガス中の不純物を運転中連続測定して、予め設定した不純物濃度のしきい値を超えたヘリウムガスが観測された場合、速やかにヘリウム液化機を停止することにより、ヘリウム液化機の重大な故障を未然に防止することができる。また、バルブの主導切り替え操作により高圧外部精製器出口側ガスの成分測定も可能であり、高圧外部精製器の正常運転状況を監視することができる。

これまで数回の測定を行い、高圧外部精製器が精製ガス純度低下により停止する前に、ヘリウムガス分析システム上で窒素濃度が短時間で急激に上昇することが判った。

4. 水素除去装置

高圧外部精製器によって精製されたヘリウムガス中にわずかに水素成分が含まれていることが、別途行ったサンプリング分析調査により判明した。また、これを原材料とする液化運転中や液化停止後の自然昇温中に液化機 HP ラインから高濃度の水素が検出されることも判った。外部業者によるサンプリング分析結果を表3に示す。

水素除去装置は、このヘリウムガス中に含まれる微量水素 (ppb～ ppm オーダ) を測定・除去するために導入された装置である。本装置運転にはキャリアガスとして高純度ヘリウムガス (99.9999%以上) を必要とする。運転不能期間をなくすため、水素除去カートリッジは2系統手動切り替え式となっている。水素除去装置の仕様を表4、外観を図3に示す。

測定回数はまだ少なく混入原因も不明ではあるが、今回設置した水素除去装置により、液化ラインに水素が存在することが判り、昇温過程 (液化直後ではなく1～2週間後) で水素濃度が徐々に上昇することも判った。この原因は圧縮機オイルの分解や液化機内部配管・熱交への水素付着が考えられるが定かではない。今後、測定エリアの限定や液化機内部配管温度との相関関係を確認するなどの手法によりデータを積み重ねてゆき、水素成分の発生傾向を掴んでいきたい。



図2 ヘリウムガス分析システム外観

表3 サンプリング分析結果

測定箇所	水素濃度 (ppm)
精製ガス	0.007
HP ライン (液化中)	0.030
HP ライン (昇温中)	1.5

表4 水素除去装置 仕様

測定範囲 (ppm)	除去後 (ppm)
0.01～10	0.001 以下



図3 水素除去装置外観

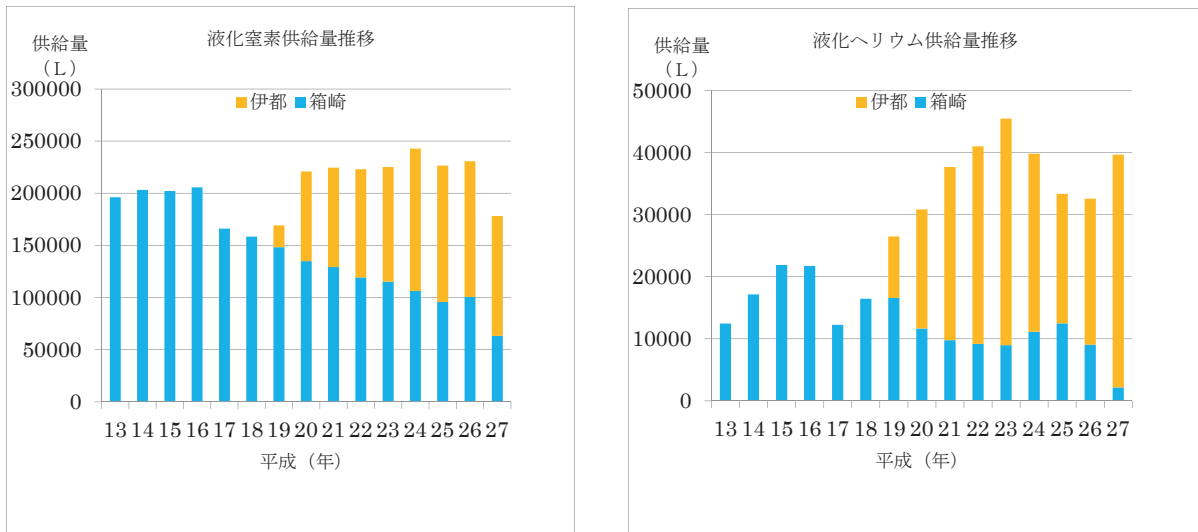
低温センターの活動 等

1 寒剤供給量推移

理学系ユーザーの伊都キャンパス移転に伴い、箱崎地区センターの液体ヘリウム供給業務は、平成27年度8月をもって終了した。一方、液体窒素の供給業務は、週2日に規模を縮小し、農学研究院や医学研究院、生体防御医学研究所に対し継続して行っている。

伊都地区センター：工学研究院、システム情報科学研究院、水素利用技術研究センター、未来科学創造センター、先端物質科学研究所、超電導システム科学研究センター、中央分析センター、理学研究院 等

箱崎地区センター：医学研究院、生体防御医学研究所、アイソトープ総合センター、歯学研究院 等



H27 年度 寒剤供給単価	液体窒素	液体ヘリウム
	68 円/ℓ	551 円/ℓ

2 高圧ガス保安管理業務

低温寒剤を供給するために必要な設備として設置されている液体ヘリウム液化装置、回収システムなどの設備は第一種高圧ガス製造設備であり、伊都地区センター・箱崎地区センターが所属するキャンパス全体がそれぞれ1つの第一種高圧ガス製造所、第二種高圧ガス製造所として福岡県に許可申請・登録されている。高圧ガス製造設備は高圧ガス保安法により保安講習会等の実施や、保安検査・定期自主検査・開放検査などの検査が義務付けられており、これら検査に合格しなければ高圧ガスの製造を行うことができない。保安係員の監督下でこれらを実施している。

各地区センターの高圧ガス製造所保安係員、保安係員代理

	保安係員	保安係員代理
伊都地区センター	佐藤、河江	松尾、稲垣
箱崎地区センター	上田	光田

2. 1 日常点検 (3回以上/日)

設備の運転状態について、始業時・運転時・終業時など3回以上頻繁に行っている。

2. 2 定期自主検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、耐圧検査・気密検査・安全弁検査・圧力計検査・日常記録簿検査など多項目の検査。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成27年 伊都地区センター4月実施 箱崎地区センター8月実施

2. 3 開放検査 (各機器の周期に応じて)

高圧ガス保安法の規定に基づき、ヘリウム液化システムの耐圧性能を分解および非破壊検査によって確認する。また、各機器のメンテナンスや部品の交換も行う。この検査を実施しなければ、保安検査に合格しない。

平成27年 伊都地区センター11月実施(ヘリウム長尺容器、ヘリウム回収圧縮機、ガスドライヤー)

2. 4 保安検査 (1回/年)

高圧ガス保安法の規定に基づく、福岡県または指定保安検査機関による検査。この検査に不合格の場合は寒剤供給停止となるが、合格を継続中である。

平成27年 伊都地区センター4月合格

2. 5 高圧ガス製造事業所保安係員等講習会 (初回3年以内 以降5年以内)

高圧ガス保安法の規定に基づく、製造事業所の保安係員を対象とした講習会。製造保安責任者免状の交付を受けてから3年以内に、2回目以降は5年以内に受講しなければならない。

平成27年 受講者 なし

2. 6 高圧ガス製造事業所保安講習会 (1回程度/年)

高圧ガス保安協会が主催する、製造事業所対象の保安講習会。高圧ガス保安法および福岡県の保安行政、近年の事故例等の講習。

平成27年 受講者 なし

2. 7 寒剤の取り扱いに関する見学会 (随時)

低温センターの安全利用に関し、実際に現場で説明・実施し、教育指導を行うための見学会。具体的に寒剤の汲み出し方法や、汲み出し時のルール説明等を行う

2. 8 防災訓練・消火器訓練

万が一の事故発生に際しどのような対策をしていくか、事故発生の想定のもと防災訓練を実施し、各担当間の連絡対応が速やかできるよう確認する。また火災発生時に、消火器がスムーズに使用できるよう訓練する。

平成27年 防災訓練(伊都地区センター4月)、消火訓練(箱崎地区センター1月)

2. 9 全学寒剤・高圧ガス利用者保安講習会

低温センターでは、九州大学安全衛生推進室高圧ガス部門・LCSセンターと共同で、各キャンパスにて寒剤・高圧ガス利用者保安講習会を実施している。この講習会は、全学の寒剤・高圧ガス利用者が保安に関する知識を深め、寒剤・高圧ガスによる酸欠や爆発などの事故をおこさず、安全に実験

がおこなえるよう実施している。講習会はテキストやビデオ、デモンストレーションを用い実施している。

◆伊都キャンパス

- ①H27.5.13 西講義棟1番講義室
受講者：193名
- ②H27.1.14 総合学習プラザ
受講者：35名

◆箱崎キャンパス

- H27.6.10 文系大講義室
受講者：330名

保安講習会の様子（箱崎キャンパス）



◆馬出キャンパス

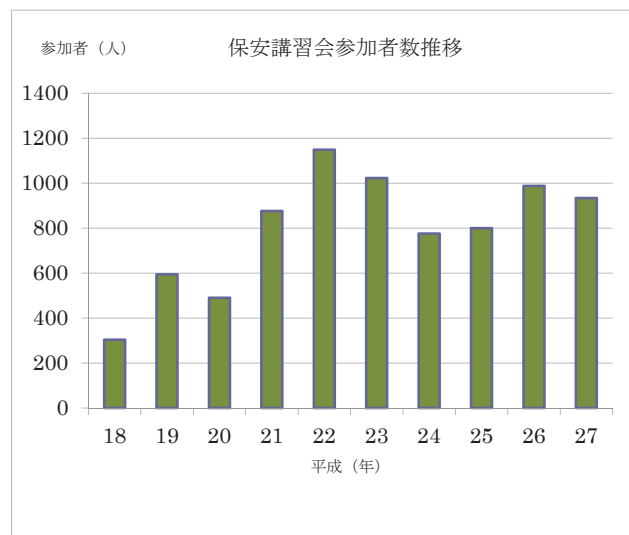
- H27.6.16 百年講堂
受講者：147名

◆筑紫キャンパス

- H27.6.24 筑紫ホール
受講者：209名

◇伊都キャンパス担当：LCSセンター技術スタッフ・伊都地区センター

◇箱崎・馬出・筑紫キャンパス担当：環境安全衛生推進室高圧ガス部門・箱崎地区センター



各地区において講義室の準備等、ご支援をいただいた皆さまに御礼を申し上げます。

3 社会的貢献

低温センターでは、オープンキャンパス等で訪れる一般の方や中高生に、寒剤供給施設の公開や液体ヘリウム・液体窒素を利用した実験のデモンストレーションなどを行っている。通常では見られない施設や現象の一般公開は、低温科学の啓発に役立つとともに、中高生たちの視野・可能性の拡大に大きく貢献している。

- 3月：体験入学 5月：開学記念
- 8月：オープンキャンパス など



4 センターからのお知らせ

4. 1 センターだよりへの投稿について

低温センターだより編集部では、「低温センターだより」への投稿あるいは記事を希望される執筆者（自薦・他薦）を歓迎しております。研究に関するものに限らず、一般的に役立つような実験技術、情報等もお寄せください。

- 1) 研究ノート 最近の研究に関する報告、話題の紹介、新しい試みなど。
- 2) 技術ノート 技術面からの話題の紹介、知っておいたら役に立ちそうな事柄等。
- 3) その他 編集部よりの報告・紹介等。

投稿、推薦したい場合は、以下の内容をご連絡下さい。

- 題目・執筆者・所属・連絡先・E-mail Address・アブストラクト
皆様からの気軽な連絡をお待ちしております。

4. 2 低温センターからの学内LAN利用について

パーソナル・コンピュータ（もしくはワークステーション）を学内LANに接続して利用することを希望される方、今後、学内LANの利用を検討しようとお考えの方は、LAN管理者（下記）までご連絡下さい。

連絡先 工学研究院 助教 稲垣祐次

092-802-3522（内線 伊都 3522）inagaki.yuji.318@m.kyushu-u.ac.jp

4. 3 寒剤の利用について

寒剤の供給を受けるためには、事前の容器登録が必要です。登録方法については、低温センターホームページをご覧ください。

◇伊都地区での寒剤利用について

「寒剤発注・管理システム」でのウェブ発注となります。事前に区分管理者登録が必要です。

寒剤発注・管理システム <http://lrc.kyushu-u.ac.jp/kanzai/>

4. 4 寒剤容器貸出について

貸出容器利用方法

詳細は各地区HPをご覧ください

◆基本的なルール◆

- ・容器検査期間中や突発的な容器の故障など、数日から数週間の短期貸出を基本とします。
- ・使用者側の重大な過失により貸出容器に故障などがあった場合、修理費用は使用者負担とします。（定期的なメンテナンス費用は、低温センターが負担）
- ・貸出容器の利用には、利用日前日までに予約が必要です。

◆箱崎地区予約方法◆

箱崎地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【90-8060 上田 ueda@sci.kyushu-u.ac.jp】

◆伊都地区予約方法◆

伊都地区の貸出容器を利用される場合は、電話またはメールにてお尋ねください。

【90-8060 諸富 morodomi@lrc.kyushu-u.ac.jp】

低温センター運営委員 (2016年3月現在)

低温センター長	大学院理学研究院	教授	和田 裕文
副低温センター長	大学院システム情報科学研究院	教授	木須 隆暢
箱崎地区センター長		低温センター長の兼任	
伊都地区センター長		副低温センター長の兼任	
複担教員	大学院理学研究院	准教授	光田 暁弘
複担教員	大学院工学研究院	准教授	河江 達也
	大学院理学研究院	教授	大場 正昭
	大学院工学研究院	教授	田中 敬二
	大学院システム情報科学研究院	教授	岩熊 成卓
	大学院農学研究院	教授	堤 祐司
	医学研究院	教授	續 輝久
	先導物質科学研究所	教授	尹 聖昊
	安全衛生推進室 (高圧ガス)	教授	尾上 清明
	工学部等事務部	事務部長	藤野 充幸
	理学部等事務部	事務長	臼杵 純一

低温センターを利用した論文 (2015)

工学研究院 エネルギー量子工学部門

石橋研究室

1. THE X-RAY RESPONSES AND CHARACTERIZATIONS OF THE TES MICROCALORIMETERS WITH MUSHROOM SHAPED ABSORBER
S. Ezaki, M. Maeda, N. Iyomoto, K. Maehata, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamaaki, K. Tanaka, Y. Yamanaka, T. Ito
Radiation Detectors and Their Uses, High Energy Accelerator Research Organization KEK Proceedings, 2014-11. pp.34-43, (2015)
2. TRANSMISSION CHARACTERISTICS MEASUREMENT OF A POLYCAPILLARY LENS INSTALLED IN AN ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPE
A. Takano, K. Maehata, N. IYOMOTO, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamazaki
Radiation Detectors and Their Uses, High Energy Accelerator Research Organization KEK Proceedings, 2014-11. pp.52-61, (2015)
3. Development of a compact dry ^3He - ^4He dilution refrigerator for operating a TES microcalorimeter X-ray detector on electron microscopes
K. Maehata, N. Iyomoto, Y. Yamanaka, T. Ito, T. Hara, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, K. Tanaka
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, Vol. 28, 1161–1165, (2015)
4. Response of a Superconducting Transition-Edge Sensor Microcalorimeter with a Mushroom-shaped Absorber to L X-rays Emitted by Transuranium Elements
K. Maehata, M. Maeda, N. Iyomoto, K. Ishibashi, K. Nakamura, K. Aoki, K. Takasaki, K. Mitsuda, K. Tanaka
IEICE Transactions on Electronics, Vol. E98-C, No.3, 178-185, (2015)
5. Peak identification of L X-ray spectra of elemental Np and U
Makoto Maeda, Keisuke Maehata, Naoko Iyomoto, Kenji Ishibashi, Koji Takasaki, Keisuke Nakamura, Katsunori Aoki, Kazuhisa Mitsuda, Keiichi Tanaka and Yoshihiro Yamanaka
Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 52, No. 4, 509–513, (2015)
6. X-Ray Response of a Transition Edge Sensor Microcalorimeter with a Mushroom-Shaped Absorber
S. Ezaki, K. Maehata, N. Iyomoto, M. Maeda, T. Hara, K. Mitsuda, and K. Tanaka
IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, VOL. 25, NO. 3, 2100904, (2015)
7. Characterization of Polycapillary Optics in a TES Microcalorimeter EDS System Installed on an SEM
A. Takano, K. Maehata, N. Iyomoto, K. Yasuda, H. Maeno, K. Shiiyama, K. Tanaka
Journal of Low Temperature Physics, DOI 10.1007/s10909-015-1350-6, (2015)

8. A Transition Edge Sensor Microcalorimeter System for the Energy Dispersive Spectroscopy Performed on a Scanning-Transmission Electron Microscope
K. Maehata, T. Hara, K. Mitsuda, M. Hidaka, K. Tanaka, Y. Yamanaka
Journal of Low Temperature Physics, DOI 10.1007/s10909-015-1361-3, (2015)
9. 超伝導転移端センサ型マイクロカロリメータにおける吸収体構造と超伝導薄膜の物理的特性に関する研究
工学府エネルギー量子工学専攻 江崎翔平

河江研究室

1. Spectroscopic study of low-temperature hydrogen absorption in palladium
K. Ienaga, H. Takata, Y. Onishi, Y. Inagaki, H. Tsujii, T. Kimura, and T. Kawae
Appl. Phys. Lett. **106**, 021605 (2015).
2. Spin-Liquid Ground State in the Spin 1/2 Distorted Diamond Compound $K_3Cu_3AlO_2(SO_4)_4$
M. Fujihala, H. Kiirikawa, S. Mitsuda, M. Hagihala, H. Morodomi, T. Kawae, A. Matsuo, and K. Kindo
J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 073702 (2015).
3. Magnetic and Superconducting Properties of Vanadium Nanoconstrictions
H. Takata, Y. Inagaki, T. Kawae, K. Ienaga and H. Tsujii
J. Phys. Conference Series 592, 12137 (2015).
4. Impurity-induced First-Order Phase Transition in Highly Crystalline V_2O_3 Nanocrystals
Y. Ishiwata, E. Takahashi, K. Akashi, M. Imamura, J. Azuma, K. Takahashi, M. Kamada, H. Ishii, Y.-F. Liao, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, D. Nishio, M. Nantoh, K. Ishibashi, and T. Kida
Adv. Mater. Interfaces **2**, 1500132 (2015).
5. Real-time detection of hydrogen absorption and desorption in metallic palladium using vibrating wire method
Y. Inagaki, A. Nishimura, H. Yokooji, H. Takata and T. Kawae
Applied Physics Express **8**, 095502 (2015).
6. 基底状態に Γ_3 二重項を持つPr化合物の四極子自由度に起因する量子現象の研究
工学府, 博士課程, エネルギー量子工学専攻
佐藤 由昌 (2015年)

工学研究院 応用化学部門

君塚研究室

1. Photon Upconversion in Supramolecular Gel Matrixes: Spontaneous Accumulation of Light-Harvesting Donor-Acceptor Arrays in Nanofibers and Acquired Air Stability
P. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi, N. Kimizuka
J. Am. Chem. Soc., 137, 1887-1894 (2015)
2. Photoinduced Crystallization in Ionic Liquids: Photodimerization–induced Equilibrium Shift and Crystal Patterning
S. Hisamitsu, N. Yanai, S. Fujikawa, N. Kimizuka
Chem. Lett., 44, 908-910 (2015)
3. Aggregation-Induced Photon Upconversion Through Control of the Triplet Energy Landscapes of the Solution and Solid States
P. Duan, N. Yanai, Y. Kurashige, N. Kimizuka
Angew. Chem. Int. Ed., 54, 7544–7549 (2015)
4. Highly Efficient Photon Upconversion in Self-Assembled Light-Harvesting Molecular Systems
T. Ogawa, N. Yanai, A. Monguzzi, N. Kimizuka
Scientific Reports, 5, 10882 (2015)
5. Interlocked Dimerization of C₃-Symmetrical Boron Difluoride Complex: Designing Non-Cooperative Supramolecular Materials for Luminescent Thin Films
S. Ogawa, M-a. Morikawa, G. Juhász, N. Kimizuka
RSC Adv., 60373-60379 (2015)
6. Fast and Long-Range Triplet Exciton Diffusion in Metal-Organic Frameworks for Photon Upconversion at Ultralow Excitation Power
P. Mahato, A. Monguzzi, N. Yanai, T. Yamada, N. Kimizuka
Nature Materials, 14, 924-930 (2015)
7. Photon-Upconverting Ionic Liquids: Effective Triplet Energy Migration in Contiguous Ionic Chromophore Arrays
S. Hisamitsu, N. Yanai, N. Kimizuka
Angew. Chem. Int. Ed., 54, 11550–11554 (2015)
8. Metallo Naphthalo Cyanines as Triplet Sensitizers for Near-Infrared Photon Upconversion Beyond 850 nm
S. Amemori, N. Yanai, N. Kimizuka
Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 22557-22560 (2015)

田中研究室

1. Time-resolved fluorescence analysis for dye-labeled polystyrene in thin films
Daisuke Kawaguchi, Yohei Tateishi, and Keiji Tanaka
J. Non-Cryst. Solids, 407, 284-287 (2015)
2. Modulation of physical properties of supramolecular hydrogels based on a hydrophobic core
Keigo Matsumoto, Atsuomi Shundo, Masashi Ohno, Shun Fujita, Kowichiro Saruhashi, Nobuhide Miyachi, Katsuaki Miyaji, and Keiji Tanaka
Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2192-2198 (2015)
3. Dynamic-driven surface segregation of a hydrophilic component in diblock copolymer films
Cui Zhang, Yukari Oda, Daisuke Kawaguchi, Shokyoku Kanaoka, Sadahito Aoshima, and Keiji Tanaka
Chem. Lett., 44, 166-168 (2015)
4. An effect of molecular motion on carrier formation in a poly(3-hexylthiophene) film
Yudai Ogata, Daisuke Kawaguchi, and Keiji Tanaka
Sci. Rep., 5, 8436 (2015)
5. Effect of local chain dynamics on a bio-inert interface
Toyoaki Hirata, Hisao Matsuno, Daisuke Kawaguchi, Tomoyasu Hirai, Norifumi L. Yamada, Masaru Tanaka, and Keiji Tanaka
Langmuir, 31, 3661-3667 (2015)
6. Glass-transition temperature determination for polymers using europium complex as a fluorescence probe
Mika Aoki, Daisuke Kawaguchi, Tatsuya Ganbe, Nobuyuki Sekine, Kenji Okamoto, and Keiji Tanaka
Chem. Lett., 44, 659-661 (2015)
7. Development of a polyurethane sealing gasket with excellent sealing and opening properties
Toshinori Moriga, Naoki Aoyama, and Keiji Tanaka
Polym. J., 47, 400-407 (2015)
8. Effect of interfacial structure on bioinert properties of poly(2-methoxyethyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) blend films in water
Toyoaki Hirata, Hisao Matsuno, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, Masaru Tanaka, and Keiji Tanaka
Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 17399-17405 (2015)
9. Enhanced cellular affinity for poly(lactic acid) surfaces modified with titanium oxide
Hisao Matsuno, Ruriko Matsuyama, Arisa Yamamoto, and Keiji Tanaka
Polym. J., 47, 505-512 (2015)

10. ウレタンガasketのシーリング特性に及ぼすR値（NCO基/OH基モル比）の影響
森賀 俊典、青山 直揮、田中 敬二
日本ゴム協会誌、88、257-262 (2015)
11. Interpenetration of chemically identical polymer onto grafted substrates
Hoyeon Lee, Seongjun Jo, Toyoaki Hirata, Norifumi L. Yamada, Keiji Tanaka, Eunyoung Kim, and Du Yeol Ryu
Polymer, 74, 70-75 (2015)
12. Sol-Gel transition accelerated by the co-assembly of two components in supramolecular hydrogels
Keigo Matsumoto, Atsuomi Shundo, Masashi Ohno, Kowichiro Saruhashi, Nobuhide Miyachi, Nobutomo Tsuruzoe, and Keiji Tanaka
Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 26724-26730 (2015)
13. Aggregation states of polymers at hydrophobic and hydrophilic solid interfaces
Manabu Inutsuka, Ayanobu Horinouchi, and Keiji Tanaka
ACS Macro Lett., 4, 1174-1178 (2015)
14. Construction of a blood-compatible interface based on surface segregation in a polymer blend
Toyoaki Hirata, Hisao Matsuno, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, Masaru Tanaka, and Keiji Tanaka
Polymer, 78, 219-224 (2015)
15. The impact of polymer dynamics on photoinduced carrier formation in films of semiconducting polymers
Yudai Ogata, Daisuke Kawaguchi, and Keiji Tanaka
J. Phys. Chem. Lett., 6, 4794-4798 (2015)
16. シーリング材用ポリウレタンとウレタン・シーリング材の開発に関する研究
工学府、材料物性工学専攻
森賀 俊典 (2015年)
17. Interfacial effects on the physical properties of polymers in thin film
工学府、材料物性工学専攻
Cui Zhang (2015年)
18. 超分子ゲルの階層構造と物性制御に関する研究
統合新領域学府、オートモーティブサイエンス専攻
松本 圭吾 (2015年)

19. 機能材料開発を指向した高分子界面物性の解析
統合新領域学府、オートモーティブサイエンス専攻
檜山 威風 (2015 年)

古田研究室

1. Near-Infrared Luminescent Sn(IV) Complexes of N-Confused Tetraphenylporphyrin: Effect of Axial Anion Coordination
Basu, A.; Kitamura, M.; Mori, S.; Ishida, M.; Xie, Y.; Furuta, H.
J. Porphyrins Phthalocyanines. *19*, 361-371(2015).
2. Spectroscopic and Theoretical Studies on Acid-Base Behaviors of N-Confused Porphyrins: Effects of *meso*-Aryl Substituents
Sakashita, R.; Ishida, M.; Furuta, H.
J. Phys. Chem. *A 119*, 1013-1022(2015)
3. Stable π Radical from a Contracted Doubly N-Confused Hexaphyrin by Double Palladium Metalation
Hisamune, Y.; Nishimura, K.; Isakari, K.; Ishida, M.; Mori, S.; Karasawa, S.; Kato, T.; Lee, S.; Kim, D.; Furuta, H.
Angew. Chem. Int. Ed. *54*, 7323-7327 (2015)
4. Benzo[c,d]indole-containing Aza-BODIPY -Asymmetrization-Induced Solid-State Emission and Aggregation-Induced Emission Enhancement as New Properties Derived from the Well-known Chromophore-
Shimizu, S.; Murayama, A.; Haruyama, T.; Iino, T.; Mori, S.; Furuta, H.; Kobayashi, N.
Chem. Eur. J. *21*, 12996-13003 (2015)
5. Syntheses of a Neo-Confused Octaphyrin and the Formation of Its Mononuclear Complexes
Zhang, K.; Zhang, J.; Li, X.; Guo, R.; Ågren, H.; Ou, Z.; Ishida, M.; Furuta, H.; Xie, Y.
Org. Lett. *17*, 4806-4810 (2015)
6. Core-Modified Phthalocyanines and Subphthalocyanines: A Synthetic Strategy towards Core-Modification and Novel Properties Arising from the Inner Ring-Expansion
Shimizu, S.; Furuta, H.
Macroheterocycles in press.
7. Structural Transformation of N-Confused Porphyrin by Transition Metal
(遷移金属の反応性を利用した N-混乱ポルフィリンの構造変換手法の開発)
工学府 物質創造工学専攻
山本 敬晃 (2015)

8. π Circuit Switching of N-Confused Porphyrin using Metastable Derivatives
(準安定誘導体を用いたN-混乱ポルフィリンの π サーキットスイッチング)
工学府 物質創造工学専攻
坂下 竜一 (2015)

小江研究室

1. A (Ni-SIr)I Model for [NiFe]hydrogenase.
Matsumoto, Takahiro; Ando, Tatsuya; Mori, Yuki; Yatabe, Takeshi; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji.
J. Organomet. Chem. 2015, 796, 73-76.
2. An N₂-Compatible Ni⁰ MOCVD Precursor.
Tran, Viet-Ha; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Nakai, Hidetaka; Suzuki, Kazuharu; Enomoto, Takao; Ogo, Seiji.
Chem. Lett. 2015, 44(6), 794–796.
3. A Macrocyclic Tetraamine bearing Four Phenol Groups: A New Class of Heptadentate Ligands To Provide an Oxygen-Sensitive Luminescent Tb(III) Complex with an Extendable Phenol Pendant Arm.
Nakai, Hidetaka; Nonaka, Kyoshiro; Goto, Takahiro; Seo, Juncheol; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji.
Dalton Trans. 2015, 44(24), 10923–10927.
4. An Fe-based Model for Metabolism Linking between O₂-reduction and H₂O-oxidation.
Yatabe, Takeshi; Kikkawa, Mitsuhiro; Matsumoto, Takahiro; Urabe, Keishi; Robertson, Andrew; Nakai, Hidetaka; Ogo, Seiji.
Chem. Lett. 2015, 44(9), 1263–1265.
5. An IrSi Oxide Film as a Highly Active Water-Oxidation Catalyst in Acidic Media.
Tran, Viet-Ha; Yatabe, Takeshi; Matsumoto, Takahiro; Nakai, Hidetaka; Suzuki, Kazuharu; Enomoto, Takao; Hibino, Takashi; Kaneko, Kenji; Ogo, Seiji.
Chem. Commun. 2015, 51(63), 12589–12592.
6. 光合成における水の酸化反応と呼吸における酸素の還元反応をモデルとする分子触媒系の構築
工学府、物質創造工学専攻
吉川 光寛 (2015 年)
7. N₂-COMPATIBLE NICKEL PRECURSOR AND HIGHLY ACTIVE WATER-OXIDATION IRIDIUM CATALYST PREPARED BY MOCVD
工学府、物質創造工学専攻
TRAN VIET HA (2015 年)

工学研究院 化学工学部門

上平研究室

1. Effects of type IV collagen on myogenic characteristics of IGF-I gene-engineered myoblasts
Akira Ito, Masahiro Yamamoto, Kazushi Ikeda, Masanori Sato, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, 119, 596-603 (2015)
2. Magnetically labeled feeder system for mouse pluripotent stem cell culture
Masanobu Horie, Akira Ito, Takeshi Maki, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, 119, 614-616 (2015)
3. Improved transgene integration into the Chinese hamster ovary cell genome using the Cre-*loxP* system
Takanori Inao, Yoshinori Kawabe, Takuro Yamashiro, Yujiro Kameyama, Xue Wang, Akira Ito, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, 120, 99-106 (2015)
4. DNA damage-responsive transgene expression mediated by the p53 promoter with transcriptional amplification
Akihiko Ono, Akira Ito, Taiga Suzuki, Masaki Yamaguchi, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Bioscience and Bioengineering, 120, 463-466 (2015)
5. Effects of heat stimulation and l-ascorbic acid 2-phosphate supplementation on myogenic differentiation of artificial skeletal muscle tissue constructs
Kazushi Ikeda, Akira Ito, Masanori Sato, Shota Kanno, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira
Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine, doi: 10.1002/term.2030 (2015)
6. Transcutaneous Peptide Immunotherapy of Japanese Cedar Pollinosis Using Solid-in-Oil Nanodispersion Technology
Momoko Kitaoka, Yoko Shin, Yoriho Kamiya, Yoshinori Kawabe, Masamichi Kamihira, Masahiro Goto
AAPS PharmSciTech, 16, 1418-1424 (2015)
7. Homologous Recombination-Independent Large Gene Cassette Knock-in in CHO Cells Using TALEN and MMEJ-Directed Donor Plasmids
Tetsushi Sakuma, Mitsumasa Takenaga, Yoshinori Kawabe, Takahiro Nakamura, Masamichi Kamihira, Takashi Yamamoto
International Journal of Molecular Science, 16, 23849-23866 (2015)
8. バイオ医薬品生産のための遺伝子増幅システムおよび発現ユニットの開発
システム生命科学府、システム生命科学専攻

稲生 崇規 (2015 年)

工学研究院 材料工学部門

高木研究室

1. The difference in thermal and Mechanical stabilities of austenite between carbon-and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels
Takuro MASUMURA, Nobuo NAKADA, Toshihiro TSUCHIYAMA, Setsuo TAKAKI, Tamotsu KOYANO, Kazuhiko ADACHI
Acta Materialia, 84, p.330-338, (2015)
2. Difference in Martensitic Transformation Behavior between Carbon- and Nitrogen-added Metastable Austenitic Stainless Steels
Takuro Masumura, Nobuo Nakada, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Tamotsu Koyano and Kazuhiko Adachi
Proceeding of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2015, p.591-592, (2015)
3. Fe-N 二元合金の相変態と浸室焼入れ処理への適用
工学府、博士課程、材料物性工学専攻
築山 訓明 (2015 年)

田中研究室

1. Strain Field around Lomer Sessile Dislocations in Silicon Measured Using Geometric Phase Analysis
Damar Rastri Adhika, Masaki Tanaka, Tomokazu Yamamoto, Kenji Higashida
Trans. Mater. Res. Soc. Japan: Vol.40, pp.227-233, (2015)
2. Crack Tip Shielding Observed with High-Resolution Transmission Electron
Damar Rastri Adhika, Masaki Tanaka, Takeshi Daio, Kenji Higashida
Microscopy: Vol.64, pp.335-340, (2015)
3. Lattice Strain Mapping of Platinum Nanoparticles on Carbon and SnO₂ Supports
Takeshi Daio, Aleksandar Staykov, Limin Guo, Jianfeng Liu, Masaki Tanaka, Stephen Matthew, Kazunari Sasaki
Sci. Rep.: Vol.5, pp.13126 (9 pages), (2015)

工学研究院 機械工学部門

津崎研究室

1. $\epsilon \rightarrow \gamma$ Reverse Transformation-induced Hydrogen Desorption and Mn Effect on Hydrogen Uptake in Fe–Mn Binary Alloys
M Koyama, K Tsuzaki
ISIJ International 55 (10), 2269-2271

先導物質科学研究所 分子集積科学部門

高原研究室

1. Fabrication of NIR-Excitable SERS-Active Composite Particles Comprised of Densely-Packed Au Nanoparticles on Polymer Microparticles
M. Kanahara, H. Satoh, T. Higuchi, A. Takahara, H. Jinnai, K. Harano, S. Okada, E. Nakamura, Y. Matsuo, H. Yabu
Part. Part. Syst. Char., 32 (4), 441-447, (2015)
2. Interlayer structure and self-healing in suspensions of brush-stabilized nanoplatelets in smectic order
K. L. White, M. Wong, P. Li, M. Miyamoto, Y. Higaki, A. Takahara, H.-J. Sue
Soft Matter, 11, 954-971, (2015)
3. Morphological Investigation of Midblock-Sulfonated Block Ionomers Prepared from Solvents Differing in Polarity
K. P. Mineart, X. Jiang, H. Jinnai, A. Takahara, R. J. Spontak
Macromol. Rapid Comm., 36(5), 432-438, (2015)
4. Molecular Aggregation Structure of a Segmented Poly(urethane-urea) Elastomer Derived from Amino Acid-based Diisocyanate
Y. Higaki, K. Suzuki, K. Kojio, A. Takahara
Kobunshi Ronbunshu, 72(1), 31-36, (2015)
5. X-ray computerized tomography observation of the interfacial structure of liquid marbles
D. Matsukuma, H. Watanabe, A. Fujimoto, K. Uesugi, A. Takeuchi, Y. Suzuki, H. Jinnai, A. Takahara
Bull. Chem. Soc. Japan, 88, 84 -88, (2015)
6. Chain Orientation in Poly(Glycolic Acid)/Halloysite Nanotube Hybrid Electrospun Fibers
Di Tao, Yuji Higaki, Wei Ma, Hui Wu, Takamichi Shinohara, Takahiro Yano, Atsushi Takahara
Polymer, 60, 284-291, (2015)
7. Spray-assisted Nano-coating of the Bio-based Material Urushiol
H. Watanabe, A. Fujimoto, A. Takahara
Langmuir, 31(8), 2360-2365, (2015)

8. Effect of Nanoparticle SiO₂ grafted Poly methacryl methyl on Poly (L-lactic) acid Crystallization
T. Shirahase, M. Kikuchi, T. Shinohara, M. Kobayashi, A. Takahara
Polym. Bull, 72, 1247-1263, (2015)
9. Surface Functionalization of Electrospun Poly(butylene terephthalate) Fibers by Surface-initiated Radical Polymerization
Y. Higaki, H. Kabayama, D. Tao, A. Takahara
Macromolecular Chemistry and Physics, 216, 1103-1108, (2015)
10. One-step nanopatterning of conjugated polymers
T. Higuchi, H. Nishiyama, M. Suga, H. Watanabe, A. Takahara, H. Jinnai
Microscopy, 64(3), 205-212, (2015)
11. Mechanophores with a Reversible Radical System and Freezing-Induced Mechanochemistry in Polymer Solutions and Gels
K. Imato, A. Irie, T. Kosuge, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka
Ang. Chem. Int. Ed., 54, 6168-6172, (2015)
12. Structural Analysis of Microphase Separated Interface in an ABC-Type Triblock Terpolymer by Combining Methods of Synchrotron-Radiation Grazing Incidence Small-angle X-ray Scattering and Electron Microtomography
R. Ishige, T. Higuchi, X. Jiang, K. Mita, H. Ogawa, H. Yokoyama, A. Takahara, H. Jinnai
Macromolecules, 48(8), 2697-2705, (2015)
13. Polyurethane Nanocomposites Reinforced with Surface Modified Halloysite Nanotubes
H. Jing, Y. Higaki, T. Ishikawa, K L. White, H Otsuka, A. Takahara
Sci. Adv. Mater. 7, 974-980, (2015)
14. Precise Synthesis of Poly(α -methylene- γ -butyrolactone) and Evaluation of Its Characteristics
Masanao Sato, Xinyue Zheng, Tomoyasu Hirai, Atsushi Takahara
Koubunshi Ronbunshu, 72(7), 447-452, (2015)
15. Synthesis and Characterization of Barnacle Adhesive Mimetic towards the Underwater Adhesion
J. Nishida, Y. Higaki, A. Takahara
Chem. Lett., 8, 1047-1049, (2015)
16. Macromolecular Design of Alkoxyamine-containing Radically Reactive Polymers Based on Dynamic Covalent Chemistry
T. Sato, K. Akamine, A. Takahara, H. Otsuka
Kobunshi Ronbunshu, 72(6), 341-353, (2015)

17. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surface patterning by biocompatible photo-crosslinking block copolymers
Keita Kuroda, Hiromi Miyoshi, Shota Fujii, Tomoyasu Hirai, Atsushi Takahara, Aiko Nakao, Yasuhiko Iwasaki, Kenichi Morigaki, Kazuhiko Ishihara and Shin-ichi Yusa
RSC Advances, 5, 46686-46693, (2015)
18. Molecular Aggregation States and Wetting Behavior of a Poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} Brush-Immobilized Nano-imprinted Surface
T. Shinohara, Y. Higaki, S. Nojima, H Masunaga, H. Ogawa, Y. Okamoto, T. Aoki, A. Takahara
Polymer, 69, 10-16, (2015)
19. Mechanically robust and self-healable superlattice nanocomposites by self-assembly of single-component “sticky” polymer-grafted nanoparticles
G. A. Williams, R. Ishige, J. Chung, O. R. Cromwell, A. Takahara, Z. Guan
Advanced Materials, 27(26), 3934-3941, (2015)
20. X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) Study on the Role of Solvent on Polymerization of 3-Hexylthiophene with Solid FeCl₃ Particles
Tomoyasu Hirai, Masanao Sato, Makoto Kido, Yusuke Nagae, Katsuhiko Kaetsu, Yudai Kiyoshima, Shota Fujii, Tomoyuki Ohishi, Kevin L. White, Yuji Higaki, Yasutake Teraoka, Maiko Nishibori, Kazutaka Kamitani, Kenji Hanada, Takeharu Sugiyama, Ryuichi Sugimoto, Kazuhiko Saigo, Ken Kojio, and Atsushi Takahara
J. Polym. Sci., Polym. Chem., 53(18), 2075-2078, (2015)
21. Mixing of immiscible polymers using nanoporous coordination templates
Takashi Uemura, Tetsuya Kaseda, Yotaro Sasaki, Munehiro Inukai, Takaaki Toriyama, Atsushi Takahara, Hiroshi Jinnai, and Susumu Kitagawa
Nature Comm, 6, 7473, (2015)
22. Diarylbibenzofuranone-Based Dynamic Covalent Polymer Gels Prepared via Radical Polymerization and Subsequent Polymer Reaction
Keiichi Imato, Masamichi Nishihara, Atsushi Irie, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka
Gels, 1(1), 58-68, (2015)
23. Molecular Reorientation of Polyimide Film Induced by Thermal Nanoimprint Lithography and Liquid Crystals Alignment on It
Sudu Siqing, Hui Wu, Atsushi Takahara
Polymer, 72, 113-117, (2015)

24. Melting Behavior of Thin Polyethylene Films
T. Kajiyama, H. Yakabe, D. Kawaguchi, A. Takahara, K. Tanaka
Journal of Plastic Film and Sheeting, 31(4), 401-413, (2015)
25. Self-Healing of a Cross-Linked Polymer with Dynamic Covalent Linkages at Mild Temperature and Evaluation at Macroscopic and Molecular Levels
Keiichi Imato, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka
Macromolecules, 48(16), 5632-5639, (2015)
26. PH-Responsive and Selective Protein Adsorption on an Amino Acid-Based Zwitterionic Polymer Surface
Shota Fujii, Makoto Kido, Masanao Sato, Yuji Higaki, Tomoyasu Hirai, Noboru Ohta, Ken Kojio, Atsushi Takahara
Polym. Chem., 6, 7053-7059, (2015)
27. High Performance n-Type Electrical Memory and Morphology-Induced Memory-Mode Tuning of A Well-Defined Brush Polymer Bearing Perylene Diimide Moieties
Young Yong Kim, Brian J. Ree, Makoto Kido, Yong-Gi Ko, Ryohei Ishige, Tomoyasu Hirai, Dongwoo Wi, Jehan Kim, Won Jong Kim, Atsushi Takahara, Moonhor Ree
Advanced Electronic Materials, 1(10), (2015)
28. Solvothermal Synthesis of Superhydrophobic Hollow Carbon Nanoparticles from Fluorinated Alcohol
Stephen Matthew Lyth, Wei Ma, Jianfeng Liu, Takeshi Daio, Kazunari Sasaki, Atsushi Takahara, Bruno Ameduri
Nanoscale, 7, 16087-16093, (2015)
29. Halloysite Nanotubes/Polyelectrolyte Hybrids as Adsorbents for Quick Removal of Dyes from Aqueous Solution
Di Tao, Yuji Higaki, Wei Ma, Atsushi Takahara
Chemistry Letters, 11, 1572-1574, (2015)
30. Salt Dependence of the Chain Stiffness and Excluded-Volume Strength for the Polymethacrylate-Type Sulfopropylbetaine in Aqueous NaCl Solutions
Moriya Kikuchi, Yuki Terayama, Tatsuya Ishikawa, Taiki Hoshino, Motoyasu Kobayashi, Noboru Ohta, Hiroshi Jinnai, Atsushi Takahara
Macromolecules, 48(19), 7194-7204, (2015)
31. Versatile Marine Organism Settlement Inhibition of Zwitterionic Polymer Brushes
Yuji Higaki, Jin Nishida, Ai Takenaka, Rika Yoshimatsu, Motoyasu Kobayashi, Atsushi Takahara
Polymer Journal, 47, 811-818, (2015)

32. Development of Sample Environments for the SOFIA Reflectometer for Seconds-Order Time-Slicing Measurements
N. L. Yamada, K. Mitamura, H. Sagehashi, N. Torikai, S. Sato, H. Seto, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, T. Fujiwara, M. Kobayashi, A. Takahara
JPS Conference Proceedings, 8, 036003, (2015)
33. Molecular Aggregation Structure Evolution During Stretching of Environmentally Benign Lysine-based Segmented Poly(urethane-urea)s
Yuji Higaki, Ken Suzuki, Yoshihiko Oniki, Kevin L. White, Noboru Ohta, Atsushi Takahara
Polymer, 78, 173-179, (2015)
34. Molecular Conformation of Polysulfobetaine Brushes Immobilized on SiO₂ Nanoparticles
Moriya Kikuchi, Seigou Kawaguchi, Atsushi Takahara
J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88(10), 341-347, (2015)
35. Development of Total Internal Reflection Raman Microscope with an Apparatus for Adhesion Test and Changes in Depolarization Ratio of Polymer Brush by Compressive Force
S. Yamamoto, T. Kubozono, K. Kojio, A. Takahara
Kobunshi Ronbunshu, 72(11), 673-680, (2015)
36. Metathesis-driven scrambling reactions between polybutadiene or naturally occurring polyisoprene and olefin-containing polyurethane
Tomoyuki Ohishi, Kaori Suyama, Shigehisa Kamimura, Masahide Sakada, Keiichi Imato, Seiichi Kawahara, Atsushi Takahara, Hideyuki Otsuka
Polymer, 78, 145-153, (2015)
37. Mechanochromic Dynamic Covalent Elastomers: Quantitative Stress Evaluation and Autonomous Recovery
Keiichi Imato, Takeshi Kanehara, Tomoyuki Ohishi, Masamichi Nishihara, Hirofumi Yajima, Masayoshi Ito, Atsushi Takahara, and Hideyuki Otsuka
ACS Macro Lett., 4(11), 1307-1311, (2015)
38. アルコキシアミン骨格を用いた高分子反応によるナノ構造・物性変換
九州大学大学院工学府、物質創造工学専攻、博士課程
佐藤 知哉 (2015)

先導物質科学研究所 物質基盤化学部門

佐藤研究室

1. A Ferromagnetically Coupled Fe₄₂ Cyanide-Bridged Nanocage
Kang, S; Zhen, H; Liu T; Hamachi, K; Kanegawa,S; Sugimoto,K; Shiota, Y; Hayami, S; Mito, M;
Nakamura, T; Nakano, M; Baker, L; Nojiri, H; Yoshizawa, K; Duan, C; Sato, O
Nature Communications. 6, 5955 (2015)
2. Assembling an alkyl rotor to access abrupt and reversible crystalline deformation of a cobalt(II) complex
Su, SQ; Kamachi, T; Yao, ZS; Huang, YG; Shiota, Y; Yoshizawa, K; Azuma, N; Miyazaki, Y;
Nakano, M;
Maruta, G; Takeda, S; Kang, S; Kanegawa, S; Sato, O
Nature Communications. 6, 8810 (2015)
3. Synthesis, crystal structure and valence tautomerism of a 4,4'-bipyridine-bridged one-dimensional
chiral cobalt complex
Cheng, WQ; Li, GL; Zhang, R; Ni, ZH; Wang, WF; Sato, O
Journal of Molecular Structure 1087, 5 (2015)
4. In situ tetrazole templated chair-like decanuclear azido-cobalt(II) SMM containing both tetra- and
octa-hedral Co(II) ions
Zhang, YZ; Gao, S; Sato, O
Dalton Trans. 44(2), 480-3, (2014)
5. Development of Functional Single Crystal Materials with Flexible Structure
総合理工学府 物質理工学専攻 博士後期課程
Yao, ZH (2015)

システム情報科学研究所 電気システム工学部門

木須研究室

1. Enhancement of In-field J_c in Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} Coated Conductor by Using Highly Oriented IBAD
Substrate
M. Inoue, K. Tanaka, K. Imamura, K. Higashikawa, S. Awaji, K. Watanabe, T. Taneda, M. Yoshizumi, T.
Izumi, T. Kiss
Physics Procedia, 67, 903-907 (2015)
2. Critical Current Density in Gd₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} Coated Conductor Under the Influence of Flux Creep
Y. Onodera, T. Kiss, S. Gangi, K. Imamura, K. Higashikawa, M. Inoue, M. Yoshizumi, T. Izumi
Physics Procedia, 67, 926-930 (2015)
3. Influence of Internal Magnetic Field Distribution on Critical Currents in a Single and Assembled Bi-2223

Tapes

K. Furukawa, K. Higashikawa, K. Imado, M. Inoue, M. Kikuchi, S. Kobayashi, T. Nakamura, K. Hayashi, K. Sato, M. Tomita, T. Kiss

IEEE Trans. Appl. Supercond., 25, 6400204 (2015)

4. Development of REBCO Coated Conductors by TFA-MOD Method with High Properties in Magnetic Fields

K. Kimura, R. Hironaga, T. Nakamura, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara

IEEE Trans. Appl. Supercond., 25, 6604204 (2015)

5. Current Transport Properties of TFA-MOD Processed Long-length $Y_xGd_{1-x}Ba_2Cu_3O_y$ Coated Conductor Doped with $BaZrO_3$ Artificial Pinning Centers

M. Inoue, K. Tanaka, K. Imamura, K. Higashikawa, K. Kimura, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa, S. Awaji, K. Watanabe, M. Yoshizumi, T. Izumi, T. Kiss

IEEE Trans. Appl. Supercond., 25, 6605804 (2015)

6. 希土類系高温超電導線材の中間層自己配向機構の解明と高性能線材への展開
電気電子工学専攻 種子田 賢宏 (2015 年)

7. 塗布熱分解法によるイットリウム系高温超伝導線材のナノ組織制御と磁場中性能向上に関する研究

電気電子工学専攻 木村 一成 (2015 年)

基幹教育院 自然科学実験系部門

内田研究室

1. Katsuki Catalysts for Asymmetric Oxidation: Design Concepts, Serendipities for Breakthroughs, and Applications

Ryo Irie, Tatsuya Uchida, Kazuhiro Matsumoto

Chemistry Letters, 44, 1266-1283, (2015)

理学研究院 物理学部門

和田研究室

1. Valence-lattice interaction on YbPd

T. Hasegawa, N. Ogita, A. Mitsuda, M. Sugishima, H. Wada, S. Tsutsui, M. Udagawa

J. Phys. Conf. Ser. Vol. 592 p.012061 (2015)

2. Zero-field NMR and NQR studies of magnetically ordered state in charge-ordered EuPtP

T. Koyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda, M. Umeda, M. Sugishima, H. Wada
Phys. Rev. B Vol. 91 p.094419 (2015)

3. Large magnetoresistance of $\text{EuPtP}_{1-x}\text{As}_x$
M. Sugishima, H. Wada, A. Mitsuda, A. Kondo, K. Kindo
Physica Status Solid (b) Vol.252 p.2784 (2015)
4. Recent progress of magnetocaloric effect and magnetic refrigerant materials of Mn compounds
H. Wada, T. Takahara, K. Katagiri, T. Ohnishi, K. Soejima, K. Yamashita
J. Appl. Phys. Vol. 117 p. 172606 (2015)

木村研究室

1. Spin currents injected electrically and thermally from high spin polarized Co_2MnSi
A. Pfeiffer, S. Hu, R. M. Reeve, A. Kronenberg, M. Jourdan, T. Kimura, and M. Klaui
Appl. Phys. Lett. 107, 82401 (2015)
2. Detection of Vortex Core Oscillation Using Second-Harmonic Voltage Detection Technique
X. Cui, S. Yakata, and T. Kimura
IEEE Trans. Magn. 51, 4300303 (2015).
3. Heat dissipation due to ferromagnetic resonance in a ferromagnetic metal monitored by electrical resistance measurement
K. Yamanoi, Y. Yokotani and T. Kimura
Appl. Phys. Lett. 107, 182410 (2015).
4. Stability of standing spin wave in Permalloy thin film studied by anisotropic magnetoresistance effect
K. Yamanoi, Y. Yokotani, X. Cui, S. Yakata and T. Kimura
J. Appl. Phys. 118, 23 (2015).
5. Sensitive detection of vortex-core resonance using amplitude-modulated magnetic field
X. Cui, S. Hu, M. Hidegara, and T. Kimura
Sci. Rep. 5, 17922 (2015).

理学研究院 化学部門

寺寄研究室

1. Reaction of aluminum cluster cations with a mixture of O_2 and H_2O gases: Formation of hydrated-alumina clusters
Masashi Arakawa, Kei Kohara, and Akira Terasaki

Journal of Physical Chemistry C 119, 10981–10986 (2015)

2. Reaction sites of CO on size-selected silicon oxide cluster anions: A model study of chemistry in the interstellar environment
Masashi Arakawa, Ryo Yamane, and Akira Terasaki
Journal of Physical Chemistry A, in press.
3. Exploring Sequential Reactions and Optical Absorption Processes of Metal Clusters by Employing an Ion Trap
理学府、化学専攻、博士課程 伊藤 智憲 (2015 年)

徳永研究室

1. Direct C–H Arene Homocoupling over Gold Nanoparticles Supported on Metal Oxides
Tamao Ishida, Shohei Aikawa, Yoshiyuki Mise, Ryota Akebi, Akiyuki Hamasaki, Tetsuo Honma, Hironori Ohashi, Tetsuro Tsuji, Yasushi Yamamoto, Mitsuru Miyasaka, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga
ChemSusChem, 8, 695–701 (2015)
2. Aerobic oxidation of cyclohexanones to phenols and aryl ethers over supported Pd catalysts
Zhenzhong Zhang, Taishin Hashiguchi, Tamao Ishida, Akiyuki Hamasaki, Tetsuo Honma, Hironori Ohashi, Takushi Yokoyama, Makoto Tokunaga
Org. Chem. Front., 2, 654–660 (2015)
3. Theoretical investigation for isomerization of allylic alcohols over Au₆ cluster
K. Sakata, H. Koga, T. Ishida, J. Aimoto, M. Tokunaga, M. Okumura
Gold. Bull., 48, 31–37 (2015)
4. Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide (δ -MnO₂): A model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust
Mamiko Yamashita Maeno, Hironori Ohashi, Kotaro Yonezu, Akane Miyazaki, Yoshihiro Okaue, Koichiro Watanabe, Tamao Ishida, Makoto Tokunaga, Takushi Yokoyama
Mineralium Deposita, 50, 1–8 (2015)
5. 日本酒の香りをナノテクノロジーで制御 —担持貴金属ナノ粒子による老香の選択的除去—
徳永 信、村山美乃、磯谷敦子
現代化学, 535, 23–26 (2015)

大場研究室

1. Lipophilic Ruthenium Salen Complexes: Incorporation into Liposome Bilayers and Photoinduced Release

- of Nitric Oxide,
Keita Nakanishi, Tomomi Koshiyama, Soichi Iba, Masaaki Ohba,
Dalton Trans., *44*, 14200-14203 (2015).
2. Proton Conduction Study on Water Confined in Channel or Layer Networks of $\text{La}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (M = Cr, Co, Ru, La),
Hisashi Ōkawa, Masaaki Sadakiyo, Kazuya Ohtsubo, Ko Yoneda, Teppei Yamada, Masaaki Ohba, Hiroshi Kitagawa,
Inorg. Chem., *54*, 8529-8535 (2015).
 3. Coordination Nano-Space as Stage of Hydrogen Ortho-Para Conversion,
Takashi Kosone, Akihiro Hori, Eiji Nishibori, Yoshiki Kubota, Akio Mishima, Masaaki Ohba, Hiroshi Tanaka, Kenichi Kato, Jungeun Kim, José A. Real, Susumu Kitagawa, Masaki Takata,
Royal Soc. Open. Sci., *2*, 15006 (2015).
 4. Regulation of Cerium(IV)-driven O_2 Evolution Reaction using Composites of Liposome and Lipophilic Ruthenium Complexes,
Tomomi Koshiyama, Nao Kanda, Koki Iwata, Masayuki Honjo, Sana Asada, Tatsuru Hatae, Yasuhiro Tsuji, Masaki Yoshida, Masaya Okamura, Reiko Kuga, Shigeyuki Masaoka, Masaaki Ohba,
Dalton Trans., *44*, 15126-15129 (2015).
 5. Impact of Halogen Ions on the Guest Dependent Spin Crossover Behaviour and Porosity of Co(II) One-dimensional Coordination Polymers [$\text{CoX}_2(4'-(4\text{-pyridyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridine})$] (X = Cl and Br),
Ryo Ohtani, Kodai Shimayama, Akio Mishima, Masaaki Ohba, Ryuta Ishikawa, Satoshi Kawata, Masaaki Nakamura, Leonard F. Lindoy, Shinya Hayami,
J. Mater. Chem. C, *3*, 7865-7869 (2015).

農学研究院 生命機能科学部門

松井研究室

1. Application of diffusion ordered- ^1H -nuclear magnetic resonance spectroscopy to quantify sucrose in beverages
Ruge Cao, Airi Nonaka, Fusae Komura, Toshiro Matsui
Food Chem., **171** (1), 8-12 (2015)
2. NMR Spectroscopic and Quantum Mechanical Analyses of Enhanced Solubilization of Hesperidin by Theasinensin A
Ruge Cao, Yutaro Kobayashi, Airi Nonaka, Yuji Miyata, Kazunari Tanaka, Takashi Tanaka, and Toshiro Matsui
Pharm. Res., *32*, 2301-2309 (2015)

3. Study on the application of NMR spectroscopies for the evaluation of food quality (食品品質評価のためのNMR法の適用に関する研究)
生物資源環境科学府、生物産業創成専攻、システムデザインコース、食品分析学分野
曹 汝鵬 (Ruge Cao) (2015 年)

九州大学 低温センターだより No.10

2016年3月発行

発行者：九州大学 低温センター
Tel/Fax (092)802-3940 (伊都地区)
Tel (092)642-2199 (箱崎地区)
Fax (092)642-2701 (箱崎地区)

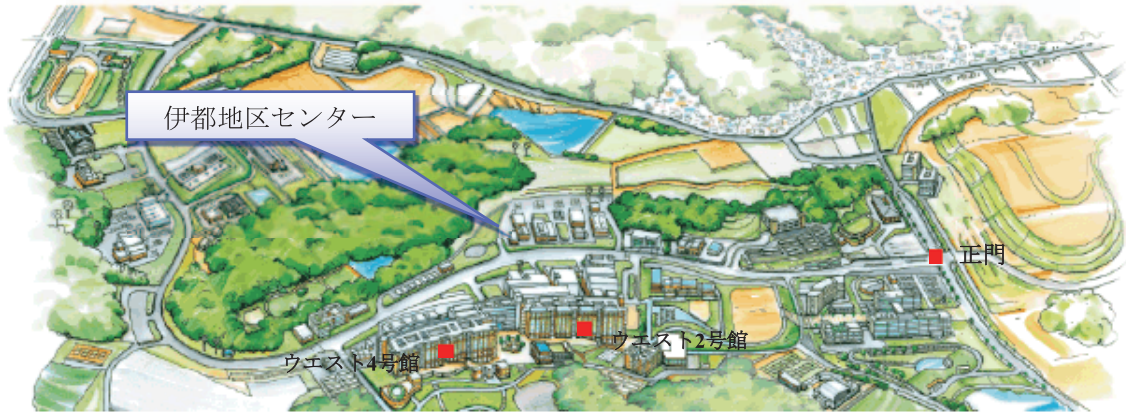
発行責任者：和田 裕文

編集責任者：大場 正昭

編集者：上田 雄也

印刷：(株)よしみ工産

伊都キャンパス



低温センター伊都地区センター
〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744
TEL (FAX) 092-802-3940
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>



箱崎キャンパス



低温センター箱崎地区センター
〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1
TEL 092-642-2199
FAX 092-642-2701
<http://www.ltc.kyushu-u.ac.jp/>

