

目 次

第 23 号 2013 年 12 月

研究ノート

Ti₂O 正方格子を有する新超伝導体 BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi) 矢島 健 ... 3

ハイブリッドポルフィリンテープの合成と物性 田中隆行, 大須賀篤弘 ... 11

サロン

工学部液体窒素貯蔵所の歴史 宮嶋直樹, 家原力太郎 ... 18

センターセミナー報告 22

運営委員会より

寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス 27

専任教員名簿 29

投稿案内 30

編集後記 31

Table of Contents

Research Reports

Novel Superconductors $BaTi_2Pn_2O$ ($Pn = Sb, Bi$) with Ti_2O square lattice
..... Takeshi Yajima ...3

Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes
..... Takayuki Tanaka and Atsuhiko Osuka ... 11

Salon

History of Liquid Nitrogen Storage Tank at Main Campus
..... Naoki Miyajima, Rikitaro Iehara ... 18

LTM Center Seminars.....22

From Organizing Committee

Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus.... 27

Research staffs of the LTM center..... 29

Call for Manuscript.....30

Editor's Note.....31

Ti₂O 正方格子を有する新超伝導体 BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi)

Novel Superconductors BaTi₂Pn₂O (Pn = Sb, Bi) with Ti₂O square lattice

矢島 健

東京大学 物性研究所

Takeshi Yajima

Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

We recently prepared a novel titanium oxyantimonide BaTi₂Sb₂O, showing a superconducting transition at 1.2 K. BaTi₂Sb₂O represents the first superconductivity in a system with Ti³⁺ (*d*¹) on a square lattice. *T*_c can be enhanced by isovalent substitution of Sb with Bi, resulting in an enhanced *T*_c of 4.6 K in BaTi₂Bi₂O. Most remarkably, the electronic phase diagram of the isovalent anionic solid solutions BaTi₂(As,Sb)₂O and BaTi₂(Sb,Bi)₂O revealed a two-dome structure in *T*_c, indicating the multiband nature at the Fermi surface.

1. はじめに

室温超伝導の実現は、固体物理の分野における1つの大きな目標である。長らく極低温に限られていた超伝導であるが、銅酸化物における高温超伝導の発見によって、室温超伝導があながち実現不可能ではないように思えてきた。以来、より高い *T*_c を有する超伝導体の発見を目指してさらなる物質探索が行われ、MgB₂ や鉄砒素系超伝導体などが発見されたが、銅酸化物を超える高温超伝導体は未だ発見されていない。結晶構造や元素の組み合わせは無数にあるため、物質探索においては何らかの手がかりをもとに探索範囲を絞り込むことが重要である。超伝導体探索の場合、1つの指針として既存の高 *T*_c を有する超伝導体と構造、電子状態が類似した物質を探索することが挙げられる。銅酸化物高温超伝導体の母体となる La₂CuO₄ は図 1(a) に示す Ruddlesden-Popper (RP) 型構造をとる。構造内に CuO₂ 正方格子(図 1(b))を含み、Cu²⁺(*d*⁹)の電子状態をとることから、同様に *d*⁹ 正方格子を含む化合物でも高温超伝導が実現するのではないかと探索が行われてきた。例えば、Ag²⁺(*d*⁹)を含む A₂AgF₄ (A = Na, K, Cs) [1] や Ni²⁺(*d*⁸)を含む LaNiO₂ [2] など、類似物質の合成が報告されたが、残念ながら超伝導は発現していない。一方で、Ti³⁺, V⁴⁺ など *d*¹ 電子状態をとる元素からなる正方格子を含む化合物も、電子状態が電子-ホール対称的となり、高温超伝導体の候補として有望であろう。例えば AE₂VO₄ (AE = アルカリ土類金属) は RP 型構造をとり、かつ銅酸化物の母体同様に反強磁性秩序を示すことから高温超伝導の発現が大いに期待された。しかし、残念ながらキャリアドーピングにより金属状態になるものの超伝導は発現しない[3,4]。 *d*⁹ 電子系とは異なり、*d*¹ 電子系には1つの大きな課題がある。それはカチオンの配位環境に由来する電子の占有状態である。理論的にも示されているが、Sr₂VO₄ のように単一アニオンからなる等価な配位環境を有する *d*¹ 電子系では、結合性軌道である *t*_{2g} 軌道の縮退が解けにくく、1/6 filling 電子状態となる[5]。一方銅酸化物における Cu²⁺ の電子状態(*d*⁹)は、Jahn-Teller 歪に由来して *e*_g 軌道が分裂し、*d*_{x²-y² 軌道の half-filling 状態となる。筆者らは、*d*¹ 電子系における銅酸化物類似の超伝導体探索に、混合アニオン系化合物特有の非等価な配位環境が有効であると考えた。混合アニオン系化合物とは、1つのカチオンに複数種のアニオンが配位した化合物である。このような化合物では、}

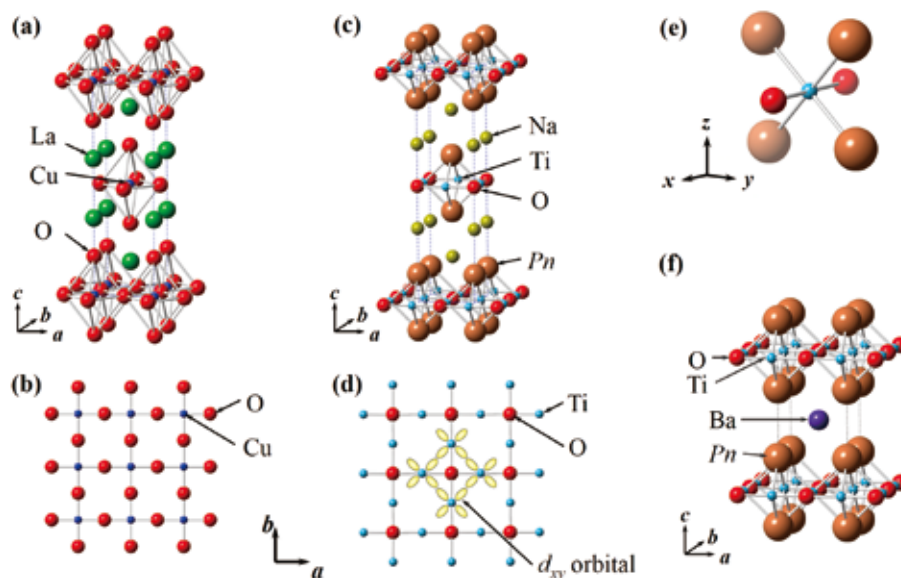


図1 (a) La_2CuO_4 の結晶構造. (b) La_2CuO_4 に含まれる CuO_2 平面. (c) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) の結晶構造. (d) $\text{ATi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($A = \text{Na}_2, (\text{SrF})_2, (\text{SmO})_2, \text{Ba}; \text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) に含まれる Ti_2O 平面. (e) $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層における Ti の配位環境. (f) $\text{BaTi}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) の結晶構造.

アニオン間の大きさ、価数、電気陰性度の違いによって、単一アニオン系化合物ではなし得ない電子状態や異方性などを作り出すことも可能となる。本稿では、混合アニオン配位という戦略のもと、我々が最近合成に成功した新規チタン系ニクタイト酸化物 ($\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{Bi}_2\text{O}$) の合成と超伝導について紹介したい[6-8].

2. チタン系ニクタイト酸化物

まずは探索の舞台としたチタン系ニクタイト酸化物について、 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) を例にとり結晶構造、電子状態の観点から説明しよう。 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$) は図 1(c) に示すように Na_2 層と $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層が交互に積層した層状構造をとる[9]。 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層には図 1(d) に示す Ti_2O 正方格子が含まれ、これは銅酸化物の CuO_2 平面とはカチオン、アニオンを反転させた格子 (anti- CuO_2 平面) である。また Ti は 3 価をとることから d^1 正方格子が実現しており、銅酸化物との構造類似性は高い。 $\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層において Ti の配位環境は、図 1(e) に示すように 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} に囲まれた混合アニオン配位である。この特殊な混合アニオン配位という非等価な配位環境に由来して Ti の t_{2g} 軌道縮退が解けることが期待される。さらに Ti_2O 平面はちょうど d_{xy} 軌道方向に Ti が並んでおり、 d_{xy} 軌道が最も安定化されると考えられる。よってこれまでの d^1 電子単一アニオン系化合物に比べ、より銅酸化物に近い超伝導体が期待できる。

$\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 層を含む化合物は、 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ が 1990 年に最初に発見されたが、その後 20 年あまりの間、類縁化合物の報告はなされなかった[10]。しかし 2008 年に鉄砒素系超伝導体が発見されると、にわかにニクタイト元素を含む化合物の探索が活発に行われ、チタン系ニクタイト酸化物は、 $(\text{SrF})_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}$), $(\text{SmO})_2\text{Ti}_2\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ と続々と発見された[11,12]。これらの物質はいずれも $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Pn}_2\text{O}$ 同様 A^{2+} 層と $(\text{Ti}^{3+}_2\text{Pn}^{3-}_2\text{O}^{2-})$ 層が積層した構造をとり、超伝導は示さないが、すべての物質に共通して低温で磁化や抵抗に異常を示すことが報告されている[11-13]。この異常は電荷密度波

(CDW) またはスピン密度波 (SDW) であると言われているが, CDW, SDW のどちらであるかを決定づける確たる実験的証拠は得られておらず, 実験・理論の両面から議論が続いている[14-16]. そのため本稿では以後この異常を

CDW/SDW 転移と呼ぶことにする. CDW や SDW は, NbS₂ や鉄砒素系超伝導体などに見られるように, しばしば超伝導と競合関係にある[17,18]. 多くの場合は CDW または SDW を示す化合物にキャリアドーピングや圧力印加を行うことで超伝導が発現しており, チタン系ニクタイト酸化物でも同様に, キャリアドーピングなどによる超伝導が発現が期待される. 実際に Liu らは Li⁺ イオンが interstitial に挿入された Li_xBaTi₂As₂O を合成し, 電子ドーピングによる CDW/SDW 転移の抑制を試みている. しかし, CDW/SDW 転移温度 T_a は $T_a = 200$ K ($x = 0$) から x の増加に従い連続的に抑制され, $x \sim 0.2$ 程度で CDW/SDW 転移は完全に消失するものの, 超伝導は発現しない[12].

3. 新物質 BaTi₂Sb₂O の合成と超伝導

物質例は少ないものの, ATi₂Pn₂O 系化合物の CDW/SDW 転移温度 T_a を比較してみると 1 つの傾向が見えてくる. それぞれの T_a を表 1 にまとめたが, 同じ A 層を有する場合 $Pn = As$ よりも $Pn = Sb$ の方が T_a は低く, Pn サイトの同価数置換が CDW/SDW の抑制, 超伝導発現に有効であると考えられる. そこで, $Pn = As$ の化合物中で最も T_a が低い $A = Ba$ 系がもっとも超伝導発現に有望であると考え, 未報告組成である BaTi₂Sb₂O の合成をまずは試みた. BaTi₂Sb₂O は BaO, Ti, Sb を 1: 2: 2 の割合で混合し Ta 箔で包んで石英封入, 1000 °C で 40 時間焼成後, 25 °C/h で徐冷することにより得た. 秤量・混合操作はすべて N₂ で満たされたグローブボックス内で行った. 得られた試料はやや大気不安定であった. 室温における放射光 X 線回折, および中性子回折のデータからリートベルト法による構造解析を行った結果, BaTi₂Sb₂O は図 1(f) に示すように BaTi₂As₂O と同じ構造をとり, 単相で得られていることが分かった (図 2) [6]. Ti₂O 正方格子内の Ti-Ti の距離は 2.906 Å であり, BaTi₂As₂O (2.862 Å) や Ti 単体 (2.87 Å) などと同程度であることから, Ti-Ti の金属結合が存在している. 鉄砒素系の 122 構造 (ThCr₂Si₂ 型構造) のように, ニクタイトアニオンが層間で向き合った層状物質の場合, 元素置換や温度変化によって層間のニクタイトアニオン間に結合が生じる Collapse 転移が生じやすいことが知られている. このとき, 層間をつなぐ Pn - Pn 結合が生じ, また $2Pn^{3-} \rightarrow Pn^{2-}_2$ というアニオン価数の変化が生じることから, 系全体の電子状態が変化し, 3 次元的になる[19,20]. Collapsed 相の Pn - Pn 距離は通常 3 Å 以下と短い, これらと異なり, BaTi₂Sb₂O は Sb-Sb 距離が 4.079 Å と十分に長く, BaTi₂As₂O など既知のニクタイト酸

表 1 ATi₂Pn₂O における CDW/SDW 転移温度 T_a . 赤字は筆者らが発見した新物質. ×印は CDW/SDW が消失している.

ATi ₂ Pn ₂ O	A = Ba	A = Na ₂	A = (SrF) ₂	A = (SmO) ₂
Pn = As	200 K ^[12]	320 K ^[13]	380 K ^[11]	-
Pn = Sb	50 K ^[6]	120 K ^[13]	200 K ^[11]	230 K ^[11]
Pn = Bi	× ^[7]	-	× ^[7]	-

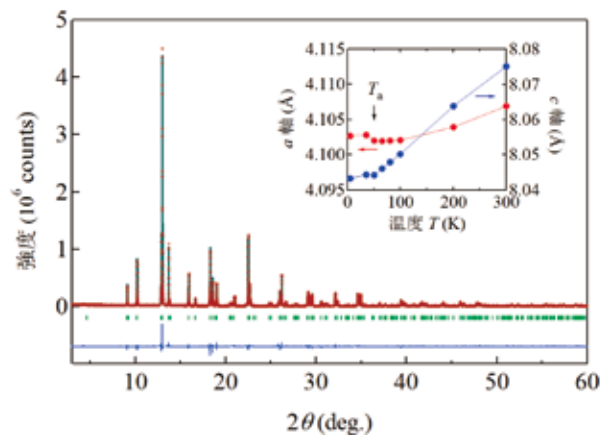


図 2 BaTi₂Sb₂O の放射光 X 線回折パターン. 挿入図は中性子回折で得られた格子定数の温度依存性[6].

化物同様，2次元な層状構造をとっている。

磁化率および抵抗率測定からは，それぞれパワリ常磁性，金属的な挙動が観測されたが，どちらも 50 K において異常を示した (図 3)．この異常は， ATi_2Pn_2O で普遍的に見られる CDW/SDW 転移と同様の振る舞いである．低温の中性子回折実験から得られた格子定数変化からもこの転移が類縁化合物同様の CDW/SDW 転移であることが示唆されている． $Na_2Ti_2Sb_2O$ では，温度を下げていくと CDW/SDW 転移前後でわずかな格子定数の増加が中性子回折実験から報告されているが[14]， $BaTi_2Sb_2O$ においても図 2 挿入図に示すように 50 K 付近で格子定数の増加が観測された． $Pn = As$ の $BaTi_2As_2O$ では $T_a = 200$ K であることから， $Pn = Sb$ では当初の予想通り CDW/SDW 転移の抑制が実現している． ATi_2Pn_2O 系でこれまで最も低い T_a は $Na_2Ti_2Sb_2O$ の 120 K であったが， $BaTi_2Sb_2O$ はそれを大幅に下回ることから超伝導発現が期待される． 3He を用いた抵抗率測定の結果，図 3 挿入図に示すように約 1.5 K においてゼロ抵抗が観測された． 3He を用いた低温の磁化測定からも，図 4(a)のように 1.2 K 付近から反磁性のシグナルが観測され，最低温の 0.5 K において約 100%の超伝導体積分率 (Shielding) が観測され， $BaTi_2Sb_2O$ で見られた超伝導転移がバルク超伝導であることが明らかとなった．また図 4(b)に示したように比熱測定からもバルク超伝導であることは確認され，抵抗・磁化と同じ温度領域において，超伝導転移に由来する大きな比熱のピークが観測された．このとき比熱のエントロピー収支から見積られる T_c は 1.2 K，電子比熱係数 γ は 13.5 mJ/mol K² であった．この比熱測定から見積られた γ ，磁化率測定 (図 3) から見積られた $T = 0$ K 極限の磁化率 $\chi_0 = 4.1 \times 10^{-4}$ emu/mol を用いて Wilson 比を求めると， $R_w = 2.21$ となる．これは自由電子近似の $R_w = 1$ よりも大きく，強相関極限の $R_w = 2$ に近い値である．この結果は， $BaTi_2Sb_2O$ の超伝導が強い電子相関に由来する可能性を示唆している．

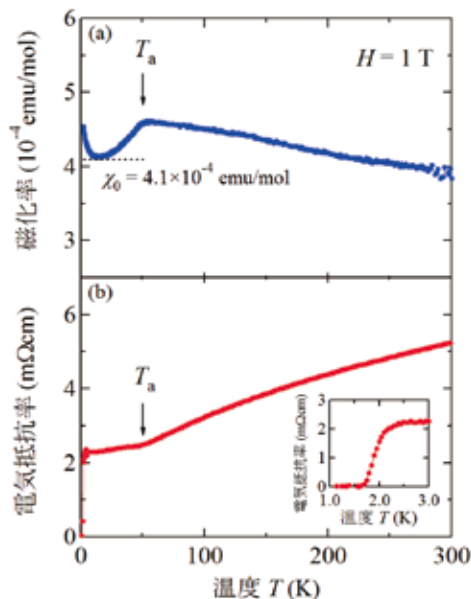


図 3 (a) $BaTi_2Sb_2O$ の磁化率温度依存性，および，(b) 電気抵抗率温度依存性．挿入図は低温部分の拡大図[6]．

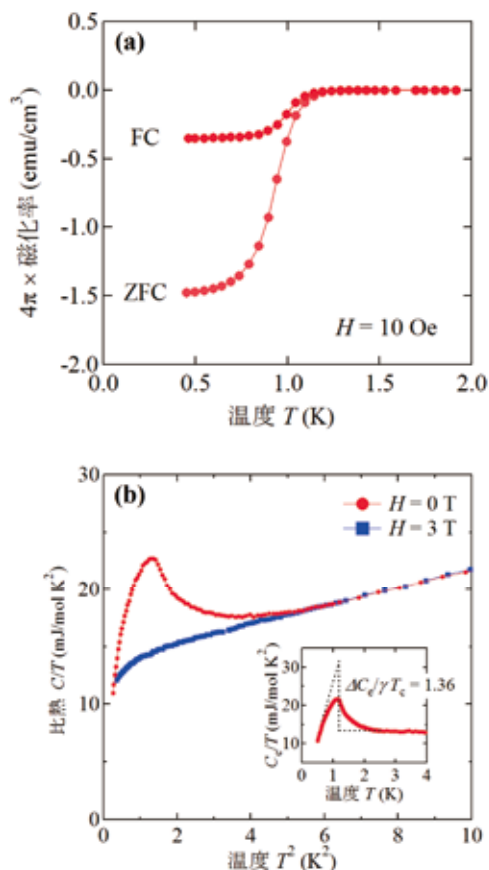


図 4 (a) 低温における $BaTi_2Sb_2O$ の磁化率の温度依存性．(b) $BaTi_2Sb_2O$ の比熱 C/T の T^2 依存性．挿入図は電子比熱の温度依存性[6]．

4. Bi 系化合物 BaTi₂Bi₂O への展開

d^1 正方格子系超伝導体 BaTi₂Sb₂O の発見には成功したものの、その超伝導転移温度は 1.2 K と低い。BaTi₂Sb₂O における CDW/SDW は、他の ATi₂Pn₂O 化合物に比べ $T_a = 50$ K と大きく抑制されたとはいえ完全には消失せず、超伝導と共存している。このとき超伝導と CDW/SDW が微視的に共存していることは NQR 測定から確かめられている[21]。

BaTi₂Sb₂O において超伝導と CDW/SDW が競合関係にあるのであれば、超伝導と共存する CDW/SDW 転移を抑制することで、 T_c の上昇が期待される。A = Ba においても他の

ATi₂Pn₂O 系化合物同様に Pn = Sb で Pn = As よりも T_a の抑制が見られた。単純に考えればイオン半径の違い (As³⁺: 1.98 Å, Sb³⁺: 2.25 Å) に由来する負の化学圧力効果と予想されるが、この傾向に従えば Sb³⁺ よりイオン半径が大きい Bi³⁺ (2.32 Å) を含む ATi₂Bi₂O では、さらなる T_a の抑制または消失が期待できる。しかし残念ながらこれまでの報告は Pn = As, Sb に限られており、Pn = Bi の化合物は報告されていない。そこで Pn = Bi の化合物を探索したところ、2つの新物質 BaTi₂Bi₂O, (SrF)₂Ti₂Bi₂O の合成に成功した[7]。(SrF)₂Ti₂Bi₂O は予想通り CDW/SDW が消失したものの、超伝導転移を示さなかったため、本稿では割愛し BaTi₂Bi₂O についてのみ述べることにする。

BaTi₂Bi₂O の基本的な合成プロセスは BaTi₂Sb₂O と同様とし、原料に BaO, Ti, Bi (モル比 1:2:2) を用い、焼成温度は、850 °C とした。BaTi₂Bi₂O は BaTi₂Sb₂O と比べて遥かに大気不安定であった。放射光 X 線回折パターンからリートベルト構造解析を行った結果、目的の BaTi₂Bi₂O が得られており、BaTi₂Pn₂O (Pn = As, Sb) と同じ構造をとることが分かった (図 5)。Ti-Ti 距離は BaTi₂Sb₂O の 2.906 Å とほぼ変わらない 2.915 Å であり、こちらも Ti-Ti 結合は存在する。磁化測定と抵抗測定を行ったところ、BaTi₂Sb₂O と同様に金属的な電気伝導性、およびパウリ常磁性を示すものの、当初の予想通り CDW/SDW 転移は消失した。さらに、低温では $T_c = 4.6$ K で完全反磁性およびゼロ抵抗が観測された (図 6)。Bi 系サンプルは極めて大気不安定であるために比熱測定を行なうことは出来なかったが、磁化率から見積られる体積分率は 60% を超えていることから、バルクの超伝導であると言えるだろう。

5. Pn サイトのアニオン固溶系

BaTi₂Pn₂O において、Pn サイトを Sb から Bi に置き換えることで $T_c = 1.2$ K から $T_c = 4.6$ K へと大幅

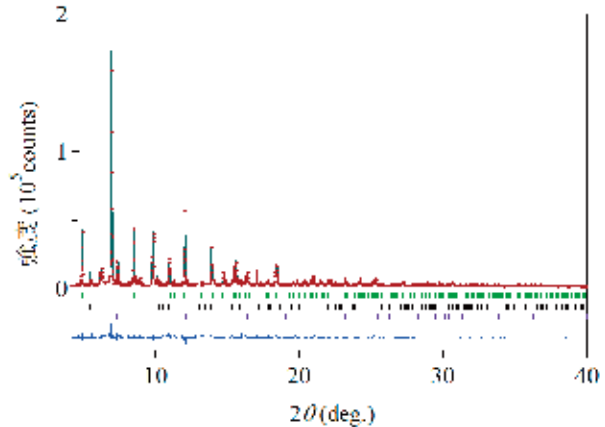


図 5 BaTi₂Bi₂O の放射光 X 線回折パターン。Tick は上から BaTi₂Bi₂O, Bi, BaO のブラッグ反射位置[7]。

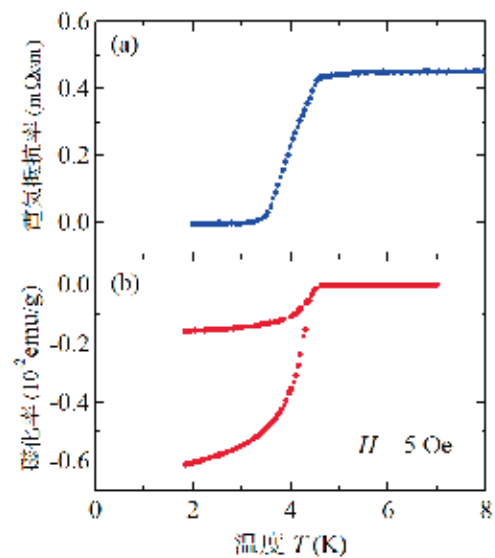


図 6 (a)低温における BaTi₂Bi₂O の抵抗率温度依存性、および、(b)磁化率温度依存性[7]。

な T_c 上昇が見られた。両者の構造解析の結果を比べると、この大きな物性変化は化学圧力に由来するという単純な状況ではないことが分かる。先に述べたように、 ATi_2Pn_2O 系に着目した理由は、本系の混合アニオン配位に由来して $Ti-3d_{xy}$ 軌道の half-filling が実現するのではないかと期待したからである。その場合 $Ti-Ti$ 距離の変化は d_{xy} 軌道の重なり具合の変化を意味することから、アニオンサイズを大きくすることで $Ti-Ti$ 距離が伸張り物性が変化すると考えられる。実際 $BaTi_2Pn_2O$ において、 $As \rightarrow Sb$ の置換による $Ti-Ti$ 距離の伸びは約 0.05 \AA と大きく CDW/SDW 転移の抑制 ($T_a = 200 \text{ K} \rightarrow 50 \text{ K}$) と超伝導の発現 ($T_c = 1.2 \text{ K}$) を見事に説明しているように見える。しかし $Sb \rightarrow Bi$ の置換では、 $Ti-Ti$ 距離の伸長は僅か 0.01 \AA にも満たず、CDW/SDW の消失、大幅な T_c の上昇の説明は付かない。そこで、より詳細に Pn アニオン置換と物性の関係を調べるべく、固溶体 $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$, $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ の合成を行った。

それぞれの試料の抵抗率、磁化率測定を行ったところ、図 7 に示す電子相図が得られた。まず $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$ 領域では x の増加とともに、CDW/SDW 転移が徐々に抑制され、超伝導相が現れる。この結果は予想通りであるが、 $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ 領域では、 $y = 0.4$ 付近で超伝導相がいったん消失し $y = 0.6$ 付近で再び超伝導相が現れるという「2 ドーム構造」が現れた。それぞれの固溶系において格子定数は組成に比例して直線的に変化するため、2 ドーム構造は電子状態に起因すると考えられる。当初は d_{xy} 軌道のシングルバンド系を期待していたが、D. J. Singh による $BaTi_2Sb_2O$ の第一原理計算によると、フェルミ面には d_{xy} 軌道だけでなく d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 軌道の寄与もあるとされている[22]。この「マルチバンド性」が複雑な電子相図の理解に重要と思われる。このような複数の d バンドが超伝導に関与する「マルチバンド超伝導体」としては、スピン 3 重項状態をとる Sr_2RuO_4 [23] や、鉄砒素系超伝導体[24]などが知られており、鉄砒素系超伝導体では $BaTi_2Pn_2O$ と同様に T_c の 2 ドーム構造が報告されている。カチオン周りの配位環境が等価な鉄砒素系の場合は、キャリアドーピングや $As-Fe-As$ 結合角の変化がバンド構造を変化させ、2 ドーム構造のような複雑な電子相図が現れる。一方 $BaTi_2Pn_2O$ は、同価数置換であるためキャリアドーピングは起こらず、電子相図は単純に配位環境の変化に起因すると考えられる。先述したように Ti の周囲には 2 つの O^{2-} と 4 つの Pn^{3-} が配位している。そのうち Pn^{3-} サイトだけを置換するという事は、配位の非等価性を制御していることに他ならない。 $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ の順に電気陰性度は低くなり、 $Ti-Pn$ 結合の共有結合性が強くなる。さらにこの順で $Pn-p$ 軌道の拡がりも大きくなる。配位の非等価性が変わった結果 $y = 0.4 \sim 0.6$ でバンド構造が変化した、つまり 2 つの超伝導相が異なる d バンドから生じているのではないかと考えている。

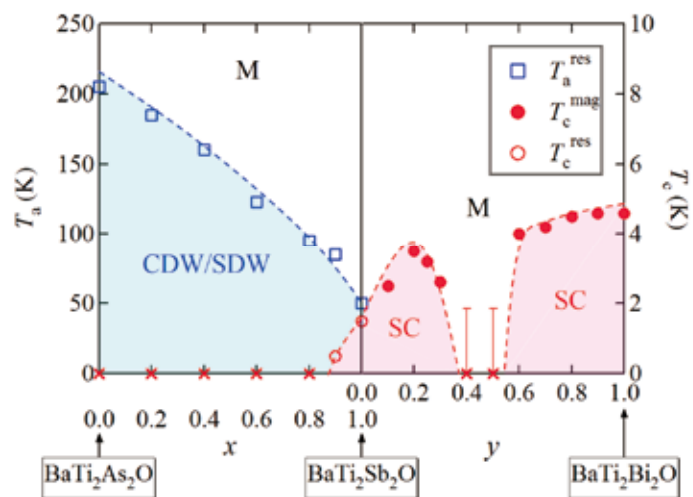


図 7 固溶体 $BaTi_2(As_{1-x}Sb_x)_2O$ および $BaTi_2(Sb_{1-y}Bi_y)_2O$ の電子状態相図[8]。M は通常金属相を示す。

6. おわりに

本稿では、 Ti_2O 正方格子を有する d^1 超伝導体 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ ($Pn = \text{Sb}, \text{Bi}$) の合成および超伝導について紹介した。現在、実験・理論双方から盛んに研究されており、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の Ba^{2+} サイトの Na^+ 置換 ($T_c \sim 5.5 \text{ K}$) や K^+ 置換 ($T_c \sim 6.1 \text{ K}$)、 Pn^{3-} サイトの Sn^{4-} 置換 ($T_c \sim 2.5 \text{ K}$) などホールドープによって T_c が上昇することが報告されている[25-27]。また $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ の超伝導は $s\pm$ 波 であるという理論も報告されている[28]。 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ は、構造的には銅酸化物に類似するが、マルチバンド性や2ドーム構造など電子的には銅酸化物よりも、むしろ鉄砒素系超伝導体と近いといえよう。ブロック層として、 Ba , Na_2 , $(\text{SrF})_2$ など様々な選択肢を有している点も鉄砒素系と類似している[29,30]。 $\text{BaTi}_2Pn_2\text{O}$ では、チタンに O^{2-} と Pn^{3-} の2種類のアニオンが配位しており、その混合アニオン配位が物性に与える影響は極めて大きい。このように混合アニオン配位をもつ物質と、その配位環境制御は新機能性開拓には非常に有効なアプローチである。

謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学工学研究科で行われたものであり、陰山研究室の中野 晃佑氏、竹入 史隆氏、野崎 保将氏、小林 洋治氏、山本 隆文氏、陰山 洋氏、大阪府立大学の小野 俊雄氏、細越 裕子氏、物質材料開発機構の松下 能孝氏、Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) の James Hester 氏、高輝度光科学研究センターの金 廷恩氏、辻 成希氏、藤原 明比古氏との共同研究の成果である。また、京都大学理学研究科の石田 憲二教授、北川 俊作氏、京都大学基礎物理学研究所の遠山 貴巳教授には、有益な議論をして頂いた。各氏の協力に対してここに感謝を申し上げる。本研究成果は世界最先端研究 (FIRST) プログラム「新超電導および関連機能物質の探索と産業用超電導線材の応用」(中心研究者 細野秀雄) の支援のもとで得られたものである。

参考文献

- [1] D. Kasinathan, B. Kyker and D. J. Singh: Phys. Rev. B **73**, 214420 (2006).
- [2] M. A. Hayward, M. A. Green, M. J. Rosseinsky and J. Sloan: J. Am. Chem. Soc. **121**, 8843 (1999).
- [3] A. Nozaki, H. Yoshikawa, T. Wada, H. Yamauchi and S. Tanaka: Phys. Rev. B **43**, 181 (1991).
- [4] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **82**, 194 (2003).
- [5] R. Arita, A. Yamasaki, K. Held, J. Matsuno and K. Kuroki: Phys. Rev. B **75**, 174521 (2007).
- [6] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, T. Ono, Y. Hosokoshi, Y. Matsushita, J. Hester, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 103706 (2012).
- [7] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, J. Hester, T. Yamamoto, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 013703 (2013).
- [8] T. Yajima, K. Nakano, F. Takeiri, Y. Nozaki, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 033705 (2013).
- [9] E. A. Axtell III, T. Ozawa, S. M. Kauzlarich and R. R. P. Singh: J. Solid State Chem. **134**, 423 (1997).
- [10] A. Adam and H. U. Schuster: Z. Anorg. Allg. Chem. **584**, 150 (1990).
- [11] R. H. Liu, Y. A. Song, Q. J. Li, J. J. Ying, Y. J. Yan, Y. He and X. H. Chen: Chem. Mater. **22**, 1503 (2010).
- [12] X. F. Wang, Y. J. Yan, J. J. Ying, Q. J. Li, M. Zhang, N. Xu and X. H. Chen: J. Phys.: Condens. Matter **22**, 075702 (2010).
- [13] R. H. Liu, D. Tan, Y. A. Song, Q. J. Li, Y. J. Yan, J. J. Ying, Y. L. Xie, X. F. Wang and X. H. Chen: Phys. Rev. B **80**, 144516 (2009).

- [14] T. C. Ozawa, R. Pantoja, E. A. Axtell III, S. M. Kauzlarich, J. E. Greedan, M. Bieringer and J. W. Richardson Jr: J. Solid State Chem. **153**, 275 (2000).
- [15] W. E. Picket: Phys. Rev. B **58**, 4335 (1998).
- [16] X. W. Yan and Z. Y. Lu: J. Phys.: Condens. Matter **25**, 365501 (2013).
- [17] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo and S. Mahajan: Phys. Rev. Lett. **32**, 882 (1974).
- [18] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [19] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, Y. Nakai, H. Ikeda, T. Terashima and Y. Matsuda: Phys. Rev. B **83**, 060505 (2011).
- [20] M. Danura, K. Kudo, Y. Oshiro, S. Araki, T. C. Kobayashi and M. Nohara: J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 103701 (2011).
- [21] S. Kitagawa, K. Ishida, K. Nakano, T. Yajima and H. Kageyama: Phys. Rev. B **87**, 060510 (2013).
- [22] D. J. Singh: New J. Phys. **14**, 123003 (2012).
- [23] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa and K. Ishida: J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 011009 (2012).
- [24] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. **101**, 087004 (2008).
- [25] P. Doan, M. Gooch, Z. Tang, B. Lorenz, A. Möller, J. Tapp, P. C. W. Chu and A. M. Guloy: J. Am. Chem. Soc. **134**, 16520 (2012).
- [26] U. Pachmayr and D. Johrendt: arXiv:1308.5660
- [27] K. Nakano, T. Yajima, F. Takeiri, M. A. Green, J. Hester, Y. Kobayashi and H. Kageyama: J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074707 (2013).
- [28] A. Subedi: arXiv: Phys. Rev. B **87**, 054506 (2013).
- [29] T. C. Ozawa and S. M. Kauzlarich: Sci. Technol. Adv. Mater. **9**, 033003 (2008).
- [30] D. Johrendt, H. Hosono, R. D. Hoffmann and R. Pöttgen: Z. Kristallogr. **226**, 435-446 (2011).

著者略歴



矢島 健 (Takeshi YAJIMA) 東京大学 物性研究所 助教

2005年 東京大学工学部 応用化学科 卒業

2010年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 博士後期課程修了

2010年 京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻 博士研究員

2012年 同 特定助教

2013年より現職

ハイブリッドポルフィリンテープの合成と物性

Synthesis and Properties of Hybrid Porphyrin Tapes

田中隆行, 大須賀篤弘

京都大学大学院理学研究科化学専攻

T. Tanaka and A. Osuka

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,

meso-meso, β - β , β - β Triply linked porphyrin arrays (porphyrin tapes) have been extensively studied in the last decade owing to their remarkable physical properties such as extremely red-shifted absorption bands reaching up to IR region and large two-photon absorption cross-section values. Recently, hybrid porphyrin tapes have emerged as novel promising molecular motifs by realizing ample chemical stabilities, good solubilities in common organic solvents, and synthesis of porphyrin-hexaphyrin hybrid tapes.

1. はじめに

ポルフィリンはピロール4分子が組み合わさって形成される大環状化合物である。ポルフィリン中では4個のピロール環の内、2個が窒素上の水素を失っている。さらに残る2個の水素をプロトンとして放出することにより、ポルフィリンはその中心に金属イオンを組み込むことができ、中心金属が+2価の場合、分子全体としては中性となり、窒素原子を含む環状共役系の電子数は元のポルフィリンと一致する。また、環状共役系は $4n+2$ 個 (n は整数)の電子を含む時に安定化し、 $4n$ 個の電子を含む場合は不安定化することがヒュッケル則として知られている。前者は芳香族性、後者は反芳香族性と呼ばれ、ポルフィリンの場合、18個の電子を含む環を含んでおり安定な化合物(ヒュッケル芳香族性を持つ化合物)である。ポルフィリンは可視光領域に鋭い吸収を持ち、色素としての性質を有する。

ポルフィリンテープ(図1)は、ポルフィリン環がメゾ位及び2つの β 位で三重に架橋した構造を有するポルフィリン多量体であり、2001年に初めて合成された[1,2]。当初からその物性に興味もたれ、特に赤外領域にまで及ぶ吸収長波長シフトや巨大な二光子吸収断面積は大きな注目を浴びた[3-6]。このような特徴から、ポルフィリンテープは分子エレクトロニクスや非線形光学素子への応用が期待されている[7-9]。しかしながら、巨大平面状構造に起因する溶解性の低下や、HOMO-LUMOギャップの減少、特にHOMOの準位の上昇にともなう不安定性のために、ポルフィリンテープ類縁体の開発は困難であった。

近年我々は、こうした問題を解決するべく、新たなポルフィリン多量体合成法を開発し、電子求引性置換基を適切に配置したハイブリッドポルフィリンテープや、環拡張ポルフィリン^(注1)骨格を組み込んだ新しい化合物を開発した。

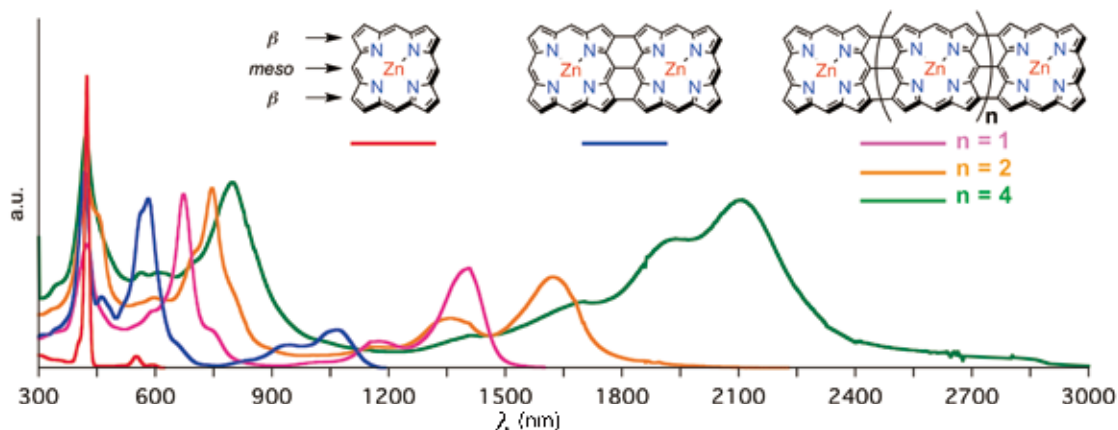


図1 ポルフィリンテープの吸収スペクトル

2. ハイブリッドポルフィリンテープ

ポルフィリンテープの溶解性を向上させる戦略として、分子間のスタッキングを阻害する嵩高い置換基の導入が考えられる。2009年にはその戦略を用いてこれまでで最長のポルフィリンテープ 24 量体が合成された[10]。一方で、電子求引性置換基の導入は、HOMOの準位を下げ化学的安定性を高める有効な手法であるにも拘らず、合成上の困難のため、これまで検討されていなかった。そこで、図2に示す合成法により、ペンタフルオロフェニル基をメゾ位に持つポルフィリンアレイを合成し、亜鉛ポルフィリンへと変換した後、縮環反応によりハイブリッドポルフィリンテープ **1** 及び **2** を合成した[11]。狙い通りこれらの分子の酸化電位が低下し、安定性が向上していることがサイクリックボルタメトリー (CV) (図3) から明らかとなった。幸運なことに、溶解性も従来のものより向上していることがわかった。これらの長所を活かし、初めてポルフィリンテープ三量体のX線結晶構造解析にも成功した (図4)。

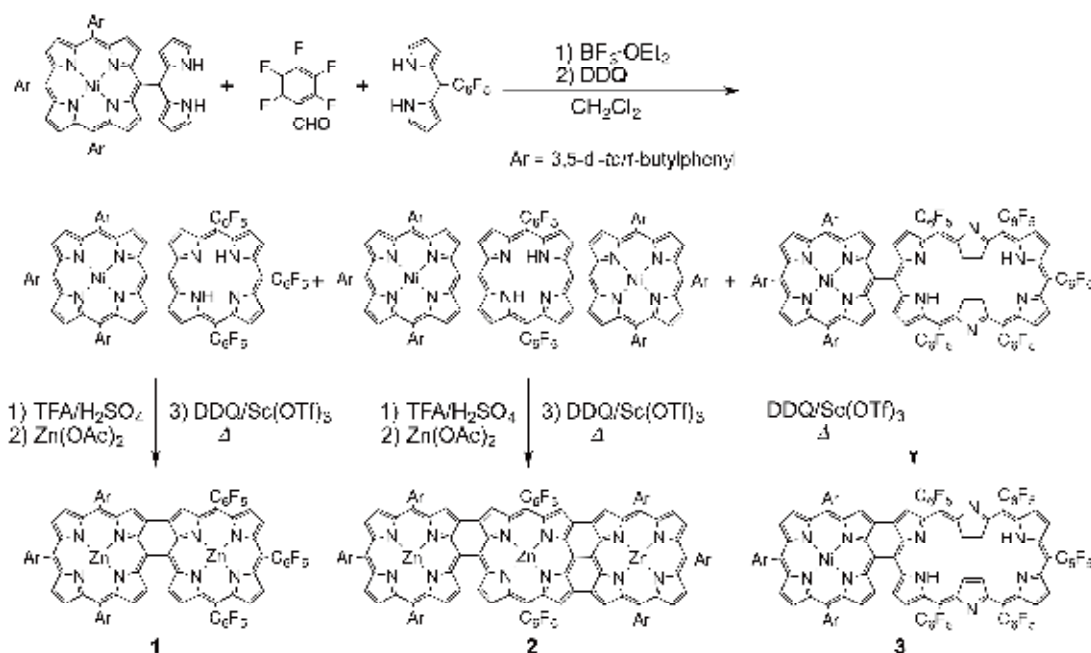


図2 ハイブリッドポルフィリンアレイの合成及び縮環反応

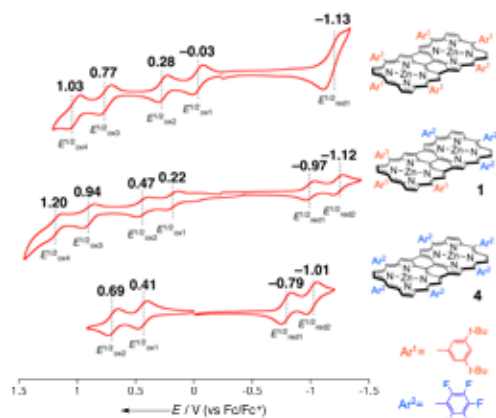


図3 ハイブリッドポルフィリンテープのCV

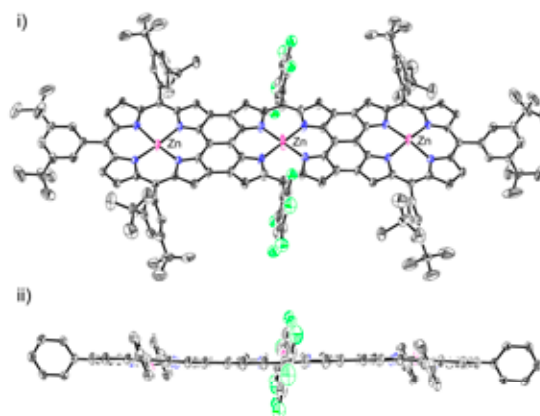


図4 2のX線結晶構造 (i 全体図 ii 側面図)

また、ペンタフルオロフェニル基の数と物性の相関も興味深い[12]. その酸化電位は、ペンタフルオロフェニル置換基の数が増えるほど低下したが、二光子吸収断面積の値はハイブリッド型 **1** が最大であった. 三量体でも、中央のポルフィリンが電子不足のドナー(D)—アクセプター(A)—ドナー(D)タイプが最大となり、ハイブリッド型の分子設計が非線形光学特性の向上に重要であることが示唆された.

3. ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブリッドテープ

環拡張ポルフィリンは、ポルフィリンよりも大きな環構造を有する類縁体であり、柔軟な構造・豊富かつユニークな錯化挙動・ π 電子系の酸化還元特性といった特徴を有することが知られている[13-18]. この環拡張ポルフィリンの性質をポルフィリンテープに組み込めば、新たな電子系の発現が期待できるばかりでなく、縮環構造が環拡張ポルフィリン類の性質に与える影響を芳香族性や分子ダイナミクスの観点から評価できる. しかしながら、これまでにその合成例はなかった. その理由として、環拡張ポルフィリン類の合成にメゾ位の置換基が必須であり、外部に別のポルフィリンユニットをカップリングさせることが不可能であったためである. 今回、図2に示す合成法により、一気にポルフィリンとヘキサフィリンがメゾ—メゾ結合した化合物を合成し、続く縮環反応により三重縮環ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブリッドテープ **3_{ox}** の合成を達成した[19]. ハイブリッドテープ **3_{ox}** の吸収スペクトルは約 1600 nm に達し、単純なポルフィリンテープ二量体よりも吸収長波長シフトがかなり大きいことがわかった (図5). このことから、ポルフィリンとヘキサフィリンという異なるサイズの π 電子系においても、三重縮環によって有効に π 共役系が拡張していることが明らかとなった.

そこで、ヘキサフィリン側の電子系の変化が全体の物性にどのように影響するかを検討するため、二電子還元反応によりヘキサフィリンの電子系を 28π 系へと変換した. ヘキサフィリンは、 26π 系であればヒュッケル芳香族性を示し、安定な平面構造を有するが、 28π 系へと還元すると、平面構造のヒュッケル反芳香族性の状態とねじれたメビウス芳香族性^(注2)の状態が平衡状態にあることが近年の研究からわかっていた[20]. 今回合成に成功した還元体 **3_{red}** の場合には、三重縮環構造による剛直性のために、メビウス芳香族性の寄与はある程度軽減されることが予想される. 実際に NMR や吸収スペクトル測定の結果から、この分子のメビウス芳香族性の寄与は弱く、全体として反芳香族性を有していることが確認できた. またこの反芳香族性の大きさは溶媒の極性に依存し、より水素結合能の強い極性溶媒中で反芳香族性が大きくなることがわかった. このような芳香族性の変化と分子ダイナミクスは、従来のポルフィリンテープでは実現不可能であり、ポルフィリン—ヘキサフィリンハイブ

リッドテープで初めて実現できたことから、環拡張ポルフィリンの化学とうまく融合した結果であるといえる。

ヘキサフィリン骨格の錯形成反応を利用して、完全平面構造を有する金属錯体の合成にも成功した。3 に対してロジウム塩を作用させることで、温和な条件でロジウム錯体 5 を合成した[21]。既に報告されているヘキサフィリンロジウム二核錯体と同様に[22]、2 つのピロールユニットにロジウムジカルボニルが二座配位することでヘキサフィリンの平面構造が保たれていることがX線結晶構造から明らかとなった(図6)。ここで酸化体 5_{ox} はポルフィリンと 26πヘキサフィリンとが縮環した電子系であるのに対し、還元体 5_{red} は 28πヘキサフィリン骨格が完全に平面固定化されるため、強い反芳香族性を示すことがNMR スペクトルから示された(図8)。一方で、三重縮環により架橋された

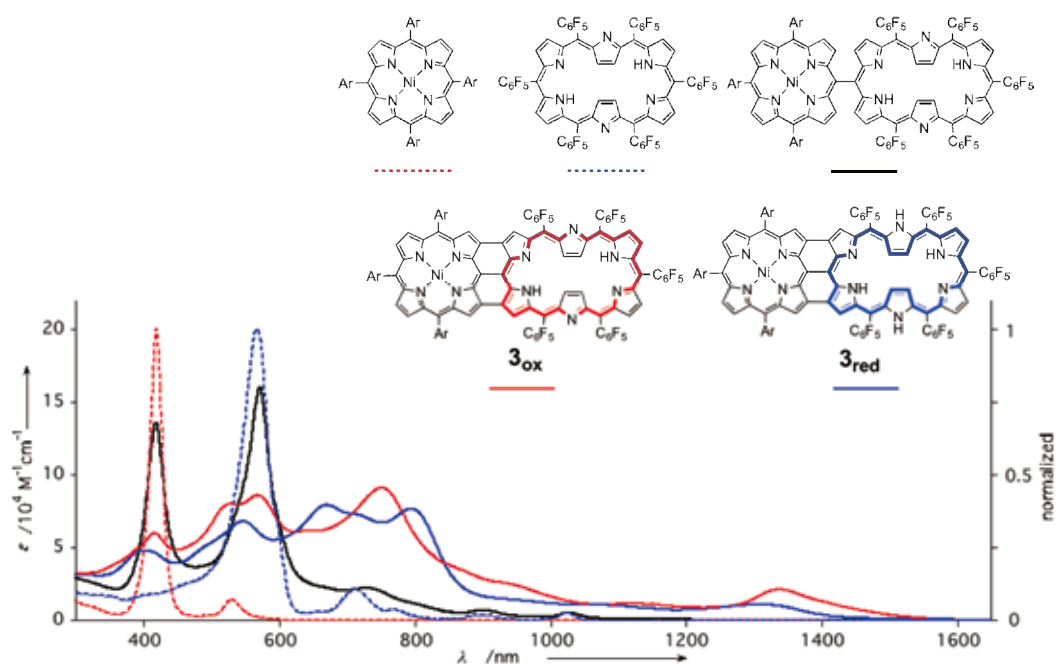


図5 ハイブリッドポルフィリンテープの吸収スペクトル (赤実線 酸化体, 青実線 還元体)

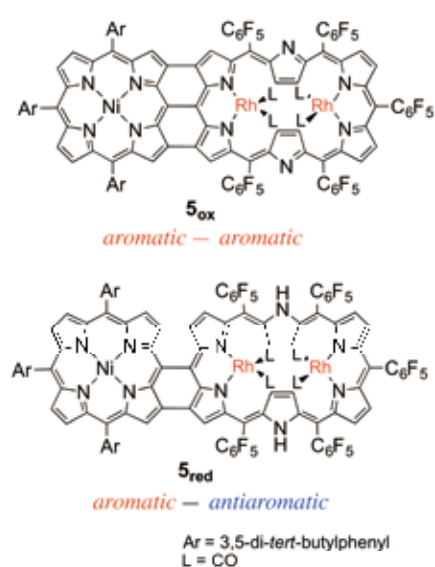


図6 ロジウム錯体 5

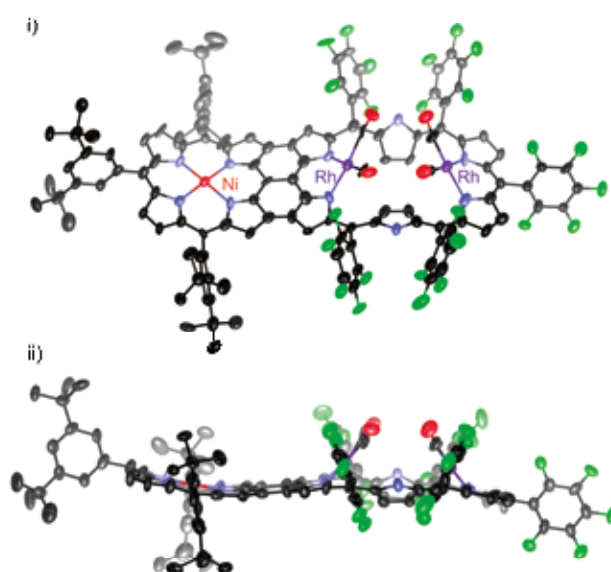


図7 5_{ox} の X 線結晶構造 (i 全体図 ii 側面図)

ポルフィリン側の NMR シグナルは、ベイエリアに位置する H^c がやや高磁場シフトしているものの、全体としてその芳香族性を保持していることがわかった。以上の結果から三重縮環により強く共役した場合でも、その芳香族性は個々の芳香環の性質を強く反映することがわかった。

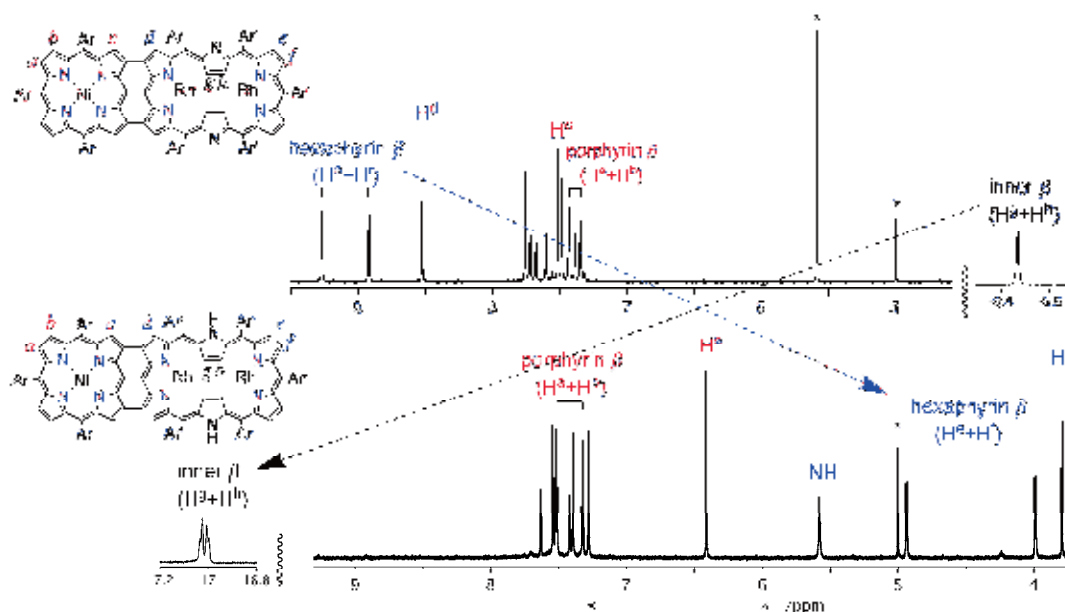


図8 ロジウム錯体の NMR スペクトル

4. アントラセン縮環ヘキサフィリン

ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープに見られた大きな吸収長波長シフトは、ヘキサフィリンを三重縮環により π 拡張させる戦略の有効性を物語っている。そこで、Anderson らによって報告されているアントラセン縮環ポルフィリン類の合成と同様の手法により、メシチロキシ基を修飾したアントラセンとヘキサフィリンの縮環反応を試みた[23-25]。検討の結果、ヘキサフィリンの金二核錯体の場合にのみ合成が達成され、アントラセン縮環ヘキサフィリン **6** を得た (図 9) [26]。構造はやや湾曲した平面構造であり、その吸収スペクトルは、期待したとおり大きく長波長シフトし、1467 nm 付近に鋭く強い吸収帯 (モル吸光係数 $110000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, 半値幅 223 cm^{-1}) を示した。電気化学測定から求めた HOMO-LUMO ギャップの値は、0.79 eV と小さく、二光子吸収断面積の値は 7600 GM と大きな値を示した。以上の結果から、環拡張ポルフィリンの1つであるヘキサフィリンは、ポルフィリンテープと同様に周辺部修飾により π 電子系を拡張でき、新規エレクトロニクス材料、非線形光学材料として大きなポテンシャルを有していることが示された。

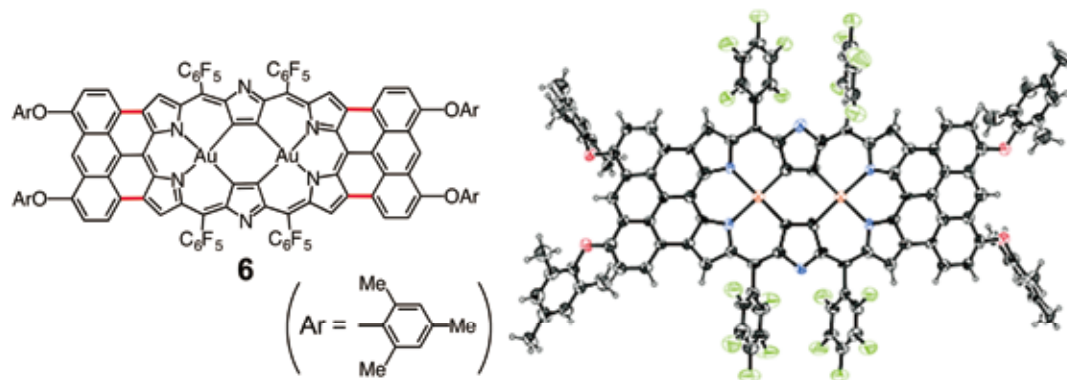


図9 アントラセン縮環ヘキサフィリン金二核錯体の構造と X 線結晶構造

5. まとめ

ポルフィリンテープの母核の構造を電子不足ポルフィリンや環拡張ポルフィリンに変換した、新規ハイブリッドポルフィリンテープを開発し、電子系のスイッチングや反芳香族性の発現などこれまでには実現できなかった機能を見出すことができた。π 拡張型ヘキサフィリンの物性も興味深く、環拡張ポルフィリン類の新たなポテンシャルが示された。ポルフィリンテープの化学と環拡張ポルフィリンの化学が融合したという点においても重要であり、今後このモチーフを利用した更なる展開に期待したい。

謝辞

本研究における荒谷直樹先生（現奈良先端大学院大学准教授）の御助言に、深く感謝します。また、共に研究をおこなった森裕貴氏、直田耕治氏の献身に感謝します。また、二光子吸収測定に関しては、Dongho Kim 先生（韓国延世大学）のご協力に深謝します。化合物の同定に必要な NMR の維持には、低温物質科学研究センターによる寒剤供給が必須であります。この場を借りて篤く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. Tsuda, A. Osuka, *Science* 293, 79 (2001).
- [2] A. Tsuda, H. Furuta, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 10304 (2001).
- [3] N. Aratani, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 4, 1172 (2009).
- [4] H. Mori, T. Tanaka, A. Osuka, *J. Mat. Chem. C* 1, 2500 (2013).
- [5] C. Jiao, J. Wu, *Synlett* 23, 171. (2012).
- [6] J. P. Lewtak, D. T. Gryko, *Chem. Commun.* 48, 10069 (2012).
- [7] G. Sedghi, L. J. Esdaile, H. L. Anderson, S. Martin, D. Bethell, S. J. Higgins, R. J. Nichols, *Adv. Mater.* 24, 653 (2012).
- [8] T. K. Ahn, K. S. Kim, D. Y. Kim, S. B. Noh, N. Aratani, C. Ikeda, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 1700 (2006).
- [9] Y. Nakamura, S. Y. Jang, T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* 14, 8279 (2008).
- [10] T. Ikeda, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 4, 1248 (2009).
- [11] T. Tanaka, B. S. Lee, N. Aratani, M.-C. Yoon, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* 17, 14400. (2011).
- [12] H. Mori, T. Tanaka, N. Aratani, B. S. Lee, P. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 7, 1811. (2012)
- [13] J.-Y. Shin, H. Furuta, K. Yoza, S. Igarahi, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7190 (2001).
- [14] M. G. P. M. S. Neves, R. M. Martins, A. C. Tomé, A. J. D. Silvestre, A. M. S. Silva, V. Félix, M. G. B. Drew, J. A. S. Cavaleiro, *Chem. Commun.* 385 (1999).
- [15] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5134 (2003).
- [16] R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* 41, 265. (2008).
- [17] M. Stępień, N. Sprutta and L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4288 (2011).
- [18] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 4341 (2011).
- [19] T. Tanaka, N. Aratani, J. M. Lim, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Sci.* 2, 1414 (2011).
- [20] J. Sankar, S. Mori, S. Saito, H. Rath, M. Suzuki, Y. Inokuma, H. Shinokubo, K. S. Kim, Z. S. Yoon, J.-Y. Shin, J. M. Lim, Y. Matsuzaki, O. Matsushita, A. Muranaka, N. Kobayashi, D. Kim and A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13568 (2008).
- [21] T. Tanaka, N. Aratani, A. Osuka, *Chem. Asian J.* 7, 889 (2012).
- [22] H. Rath, N. Aratani, J. M. Lim, J. S. Lee, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Commun.* 3762 (2009).

- [23] N. K. S. Davis, M. Pawlicki, H. L. Anderson, *Org. Lett.* 10, 3945 (2008).
[24] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Org. Lett.* 12, 2124 (2010).
[25] N. K. S. Davis, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 30 (2011).
[26] K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 9856 (2012).

(注 1) 5 つ以上のピロール環から構成されるポルフィリン類を環拡張ポルフィリンと呼び, そのピロール環が 6 つのものをヘキサフィリン, 7 つのものをヘプタフィリンなどと呼ぶ.

(注 2) 分子の π 電子系がメビウスの輪のようになめらかにねじれた構造を有する場合に発現する芳香族性をメビウス芳香族性と呼ぶ. メビウス芳香族性の化合物では, 通常のヒュッケル芳香族性の場合と真逆で, $4n\pi$ 電子系において芳香族性を示すことがわかっている.

著者略歴



田中 隆行 (Takayuki Tanaka) 京都大学大学院理学研究科 助教
2012 京都大学博士 (理学)
2012~2013 Boston College (USA) JSPS海外特別研究員
2013~現在 現職



大須賀 篤弘 (Atsuhiko Osuka) 京都大学大学院理学研究科 教授
1979 京都大学大学院理学研究科退学
1979~1984 愛媛大学理学部助手
1982 京都大学理学博士
1984~1987 京都大学理学部助手
1987~1996 京都大学理学部 (大学院理学研究科) 助教授
1996~現在 現職

工学部液体窒素貯蔵所の歴史

History of Liquid Nitrogen Storage Tank at Main Campus

宮嶋 直樹, 家原 力太郎
京都大学大学院工学研究科

N. Miyajima, R. Iehara
Graduate School of Engineering, Kyoto University

The storage tank for liquid nitrogen installed in Main Campus has been closed on April, 2013. We review its history of more than 30 years since the construction.

1. はじめに

本部キャンパスの南端，工学部総合校舎の南側に白塗り大きなタンクがちょうど吉田神社の鳥居と並ぶ位置に（少なくとも本稿執筆時点では）立っている。キャンパス外側からだの木立に阻まれ見えないことが多いが，図 1 ではちょうどタンクの後ろに鳥居が見えている。これが，工学部液体窒素貯蔵所の液体窒素タンク（以後，工学部タンク）である。この施設は「工学部」という名前がついていることからわかるように，その設立の経緯を見ると工学部との関連が深い（工学部寒剤ユーザーのボトムアップ的要求で設置された）が，運営上は極低温研究室・LTM センターの管理下にあり，その分室的な役割として，全学，特に吉田地区本部以南のキャンパス（本部，吉田南，医学部等）に属する寒剤ユーザーの便宜に供されてきた。しかし一方で，実務の多くは工学部金属系教室（現工学研究科材料工学専攻）が負担し，そこが中心となり工学部の教職員のボランティアが運営してきたという事実もある。実際，工学研究科のある年代以上の研究者の中には大型タンクローリーの通行場所を確保するための縄張りや，早朝のタンク充填立会いにかり出された記憶がある人も多いのではないかと思われる。前夜から縄張りをしたのにもかかわらず，ローリーの停車位置に自家用車が停められており，数人でジャッキ移動をしたこともあった。その後，工学研究科の桂移転に伴い，次第に利用量も減少し，管理の形態も一部変化したため，最近ではその役割や運営形態が外からは見えにくくなっていったように思う。



図1 タンクローリーから貯蔵タンクへ液体窒素充填の様子

この工学部タンクは，後述のようにいくつかの事情が重なり，この春をもってその役目を終えることとなった。長くユーザーの善意でユーザーの便宜のために運営されてきた設備が消滅することは残念でもあ

り、社会や大学の変化に呼応した、一つの時代の終わりを象徴しているようにも思える。著者は工学部金属系教室・工学研究科材料工学専攻の技術系職員としてその保守に当たってきたが、これまで工学部タンクのその特徴ある運営に関する記事等は見当たらない。そこで本稿では、廃止を機に建設以来の約 30 年間の歴史を振り返る。

2. 建設

昭和 40 年（1965）の極低温研究室の設立以降、寒剤である液体ヘリウム・液体窒素の需要は急速に増大しつつあった。液体ヘリウムを用いるためには、当初は、ガスバックでガスを回収し極低温研究室までリヤカーなどで運んでいたが、徐々にヘリウム回収配管の敷設が進み、工学部がある本部構内からの配管も昭和 57 年（1982）4 月に完成した。これと平行して、昭和 54 年（1979）頃より工学部金属系の中村陽二教授（当時）が中心となって金属系・電気系・機械系・化学系など関連 13 教室が共同で、工学部における低温工学の研究環境を充実させるために、液体窒素貯蔵タンクの設置を要求していた。結局、昭和 56 年度（1981）の工学部特別設備として認められ、昭和 57 年（1982）4 月に「工学部液体窒素貯蔵所」という名称で本部キャンパス南端に貯蔵タンクが建設された。その年 9 月には第二種高圧ガス貯蔵所として京都府に届けられた。建設に当たり、この場所は埋蔵文化財が地中にあることから建物の制限がかけられていたり、住宅までの距離が近いことから町内会に設置の説明会が行われたりした。

液体窒素貯槽は旧大阪酸素工業(株)製 C10 型であり、内容積 9873 L、充填重量約 7.2 t（充填容積約 8.9 kL）で、用途及び運用面の都合を考慮して加圧及び送ガス蒸発器は備えていない。当初は、汲み出し小屋と金網フェンスだけだったが、雨対策もあって波板屋根とスロープが拡張された。また、保安管理関係では粉末消火器や換気扇、懐中電灯、ハンドマイクなども設置された。

工学部タンクは、主に工学部金属系教室の教職員がボランティアで保安・管理業務に当たることになったが、経理面などは理学部極低温研究室の分室として運営されることとなった。

3. 運営

昭和 57 年（1982）4 月に「工学部液体窒素貯蔵所利用規定」が定められ、保安管理組織には保安責任者、保安担当者が置かれ、それぞれ工学部金属系教室の教職員がボランティアで担当した。工学部タンクを利用する関係部局専攻には利用管理責任者を置き、利用管理責任者は、学生・院生などユーザーへの教育と液体窒素汲み出し室の鍵を保管管理する役目があった。また、ユーザーには毎年 1 回行われる高圧ガス保安講習会への受講を義務づけ、法的にも安全が確保された。

液体窒素は製造業者のタンクローリーによって運ばれタンクに充填される(図 1)。発注の連絡や日常の液量、圧力の記録、利用量の集計、安全点検や汲み出し設備のメンテナンスなどは、工学部金属系教室の教職員によって行われた。タンクローリーからの受け入れ監視は、初めのうちは金属系と電気系の教職員が交代で担当していたが、後に化学系の教職員も加わった。基本的には 9 時半から 17 時を利用時間と定めたが、実際には時間外の汲み出しにも寛大であった。ただし、年末年始や長期休暇時には元栓を閉めて利用を中止することもあった。

汲み出し口は大型容器と小型容器にそれぞれ対応できるように 15 mmφ と 10 mmφ の銅管にして、多くのユーザーの要望にも応え、かつ安全に利用できるよう考えられた。汲み出し設備の入口の鍵は、度重なる利用のため摩耗するほどであり、鍵一式を取り替えたこともある。また、保安担当者が常駐していないので、蛇口をひねれば自由に汲み出すことが可能となっていて、液量の記録なども利用者まかせだった。液体が出てこないとか蛇口やベッセル昇降用のリフターが壊れているなどの苦情が保安担当者（や保安責

任者)に寄せられることも多々あり、その対応には苦慮した。

屋外に設置されたタンクは風雨にさらされるため、何回かペンキの塗り替え工事が行われた。一方、タンクの貯蔵性能は建設当時のまま問題が生じることはなかった。平成 21 年 (2009) には、タンク内圧力上昇時の自動ガス放出弁が不調となり、特に夏季はタンクの内圧が急激に上昇し、注意深く監視を続ける日が続いた。結局、自動放出弁の修理が必要になり、部品を取り寄せて分解・取替・組立を行った。

4. 利用量の減少と廃止の決定

昭和 57 年 (1982) から液体窒素の汲み出し利用が始まり、寒剤を必要とする実験装置が増えたこともあって、年々汲み出し利用量は増加した (図 2)。平成 7 年 (1995) に汲み出し利用量はピークを迎え、月平均 2 万 L (蒸発量 28%) を超えた。しかし、平成 8 年 (1996) に利用量は減少に転じた。この原因は使用記録からは読み取れないが、断熱の技術が進歩し、装置の冷却や二次冷却用の寒剤の使用が減ったことが 1 つの原因として考えられる。さらに平成 14 年度 (2002) から、工学研究科の桂キャンパス移転が始まり、大口ユーザーであった電気系に続き化学系も移転し、利用量は大きく減少した。平成 21 年 (2009) からは LTM センターで寒剤配送システムが導入されたが、工学部タンクの利用量に目立った変化は見られず、それ以降も本部以南の寒剤ユーザーは工学部タンクを変わらず利用し続けていたことがうかがえる。ただし、平成 16 年 (2004) 頃以降は小口利用が大半で、利用量は月 2 千 L (蒸発量 54%) 程度であった。

利用量の減少は、利用できずに蒸発する割合が高くなること、すなわち供給コストの上昇を意味する。また、高圧ガス設備としての検査料をはじめとするメンテナンス費用の負担もばかにならない。このような状況を受けて、最近では工学部液体窒素貯蔵所の廃止が取りざたされるようになっていた。しかし一方で、総利用量は減ったものの、大型のベッセルを所有せず配送システムに馴染まない小口ユーザーが多数存在し、汲みたいときにすぐ汲めるタンクを継続して欲しいという強い要望もあった。保守・管理する側としては、いずれは廃止しなければならない時期が来ることを覚悟しつつ、廃止のタイミングを図っていたというのが実情かもしれない。そのような状況の中、昨年度末に工学部タンクにとって無視できない重要な変化がいくつかあった。1 つ目は工学研究科の桂移転が (材料工学専攻を除いて) 完了したことである。このことは「工学部」タンクを維持することのインセンティブが減少したことを意味する。2 つ目は、外的要因であるが、本部構内の新たな交通規制のためゲートが設けられたことである。このことは、液体窒素充填にやってくる大型タンクローリーが液体窒素タンクにアクセスすることが今まで以上に困難になることを意味する。さらに 3 つ目は、保守を担当していた宮嶋が材料工学専攻を離れ、桂の環境安全衛生センターに突然異動になり、それに変わる人員が用意されなかったことである。これらの事態を受けて、廃止の流れは抗えないものとなっていた。平成 25 年 (2013) 2 月 26 日には LTM センターの澤田副センター長 (当時) からユーザーに向けて廃止の是非を問うアンケートメールが送付された。一方、それに先立って、これまで事実上の保守管理を担当してきた材料工学専攻内で今後の対応を含めた議論が行われ、LTM センターの配送システムに馴染まない小口ユーザーに対して新たに独自の方策がとられることになり、廃止に反対しないことが確認された。結局 LTM センターからのアンケートに反対意見はなく、残量が消費された段階で廃止されることが決まった。

さて、図 2 を見ても明らかのように、工学部液体窒素貯蔵所が建築以来およそ 30 年を経て、その役目を終えることは自然の流れと思えるが、工学部タンクが京都大学の寒剤供給に大きな役割を果たしたのは疑いようのない事実である。設置や運営に関わった数世代の教職員と共に、我々も寒剤を利用する研究分野の進展に役立てたのであれば望外の喜びである。

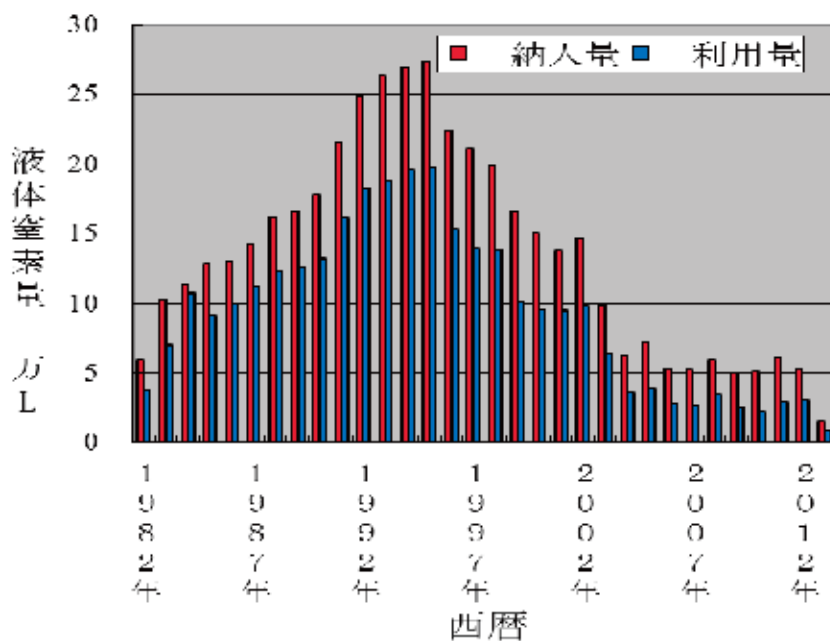


図2 液体窒素納入量(左側)および利用量(右側)の推移

謝 辞

貯蔵所建設に当初から尽力された工学部金属加工学教室(故)中村陽二教授, 志賀正幸助教授(現名誉教授)並びにその後の保守管理担当教職員, 各寒剤ユーザー組織の管理責任者, 極低温研究室・LTMセンターのスタッフに感謝します。特にLTMセンターの大塚晃弘助教にはこれまで円滑な運営にご協力いただきました。また, 事故なく安全に利用していただいた教職員・院生・学生に感謝いたします。

著者略歴



宮嶋 直樹

2002年3月 広島大学理学研究科博士課程修了 博士(理学)
 2002年4月 京都大学工学研究科技術職員採用
 2003年4月 京都大学工学研究科材料工学専攻
 2013年3月 京都大学工学研究科附属環境安全衛生センター



家原 力太郎

1963年3月15日 京都大学工学部金属加工学教室に技術職員として採用(1982年度より定年まで工学部液体窒素貯蔵所の保安担当者を担当)
 2005年3月31日 工学部を定年退職
 2005年4月1日 京都大学VBLに用務補佐員として再就職
 2005年5月1日 理学部化学教室に用務補佐員として併任
 2010年4月1日 京都大学施設部供用施設(VBL)に再就職
 派遣職員として現在に至る

ノーベル物理学賞受賞者

アンソニー・レゲット教授

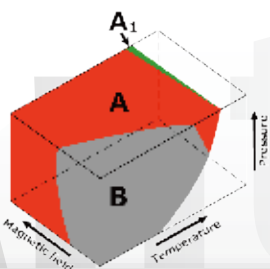
京大 特別講義

Sir Anthony James Leggett
(Univ. of Illinois, Urbana-Champaign)



"Superfluid 3-He: the early days as seen by a theorist" I present a very personal account of the theoretical understanding of this phenomenon, which we came to now know as superfluid 3-He. I emphasize the concept of "spontaneously broken gauge symmetry" which turned out to be a key ingredient in understanding the NMR behavior. (The Nobel lecture, Stockholm, slightly expanded)

"Why can't time run backwards?" We can all tell when a kettle is boiling or a glass shatters, but we can't remember the past as clearly as we can remember the future. So there is a very clear "arrow" (direction) of time built into our interpretation of the laws of physics. This is one of the deepest questions in physics.



超流動ヘリウム3： パズルは如何に 解き明かされたか？

【 Superfluid 3-He: the early days
as seen by a theorist 】

日時：2013年5月14日(火)
10:30 - 12:00

場所：京都大学 基礎物理学研究所
湯川記念館

(Yukawa Memorial Hall, Yukawa Institute
for Theoretical Physics)

パナソニック国際交流ホール

※主に物理学・宇宙物理学専攻
大学院生向け
(講演は英語で行います)

参考：2003年ノーベル賞
受賞講演(ノーベル財団)



時間の矢

【 Why can't time run
backwards? 】

日時：2013年5月14日(火)
14:45 - 16:15

場所：京都大学北部総合教育研究棟
(Maskawa Building)
1F 益川ホール

※主に学部・大学院生向け
(講演は英語で行います)

● 特別講義に対する問い合わせ先：京都大学理学研究科 物理学第一分野 / 内線 3783 (075-753-3783)

● 主催：京都大学低温物質科学研究センターおよび

文部科学省新学術領域研究「対称性の破れた凝縮系におけるトポロジカル量子現象」<http://www.topological-qp.jp/>



対称性の破れた凝縮系における
トポロジカル量子現象



京都大学低温物質科学研究センター



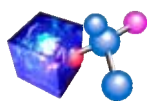
京都大学
KYOTO UNIVERSITY



JSPS

本滞在プログラムは、日本学術振興会外国人著名研究者招へい事業(平成23～25年度)の援助の下に行われています。

低温物質科学研究センター セミナー(平成 25 年度 第 2 回)報告書



Multiband Superconductivity of Heavy Electrons in $\text{TiNi}_2\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ system

講師: **Professor Minghu Fang** (方明虎教授) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, China)

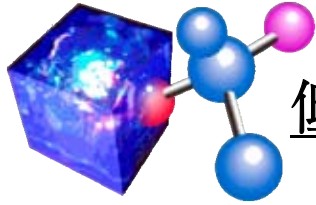
日時: 2013年8月5日(月) 13:30 -

場所: 理学部6号館(北棟)2階 セミナー室(272号室)

世話人 吉村一良 (内線 3989)

鉄系の層状化合物超伝導体の関連化合物である、Niの122系超伝導体に関する講演が中国の超伝導研究の第一人者である浙江大学方明虎教授によって行われた。聴衆も、30-40人程度で非常に盛況であった。聴衆としては、大学院生の他、教授、准教授、助教の教員も多数参加した。講演後の質疑応答も非常に活発に行われ、聴衆の関心の高さが感じられた。この超伝導体は、鉄系超伝導とは振る舞いが違い、強磁性的な磁気相関が関与している可能性も高いが、方教授から重い電子系に類似の振る舞いを示すとの報告がなされた。今後は、鉄系の高温度超伝導、Co系の遍歴電子強磁性、Ni系の超伝導の系統的な理解が重要であろうと締めくくられた、非常に刺激的な講演会であった。(文責: 理学研究科科学教室 吉村一良)





低温物質科学研究センター セミナー

(平成 25 年度 第 3 回)

Quantum crystals: How the supersolid fever led to the discovery of a giant plasticity

講演者 Sébastien BALIBAR 博士

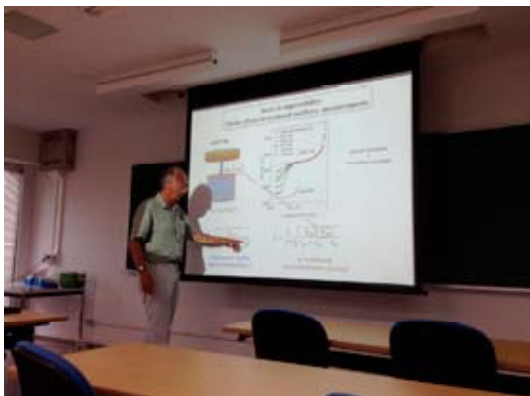
(Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS, Paris, France)

日時 : 2013 年 8 月 7 日 (水曜) 16:00-

場所 : 理学研究科 5 号館 401 号室

盛夏らしからぬ気候の中、パリの ENS より訪日中の Balibar 博士に講演をしていただきました。強相関物質関連の会議日程と重なったためか、広範囲な参加者を得られませんでした。一世を風靡したスーパーソリッド現象の正体が何であったのか解明していく過程をネタに、研究者にとって重要な視点などをわかりやすく解説していただきました。講演中の活発な質問により大幅な時間延長となりましたが、若手研究者にとっても有益なセミナーとなりました。

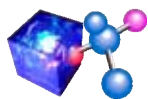
要旨 : Sometimes one looks for something and one finds something else. The 2004 experiments by Kim and Chan triggered an intense activity on a paradoxical question: could solid helium-4 be elastic and superfluid at the same time? 9 years later, we have discovered that helium-4 crystals present a giant plasticity in the zero temperature limit if all their impurities are suppressed. Ultrapure helium crystals do not resist to an applied shear stress in one particular direction, like a pile of paper sheets that can glide over each other when submitted to a horizontal shear. This phenomenon is a spectacular example of "plasticity" because it is a consequence of the motion of crystalline defects called dislocations. It is "giant" because these dislocations move without friction like little violin strings. It disappears if traces of impurities bind to dislocations or if the temperature increases above 0.2 Kelvin and introduces disorder. Plasticity is of great importance in Materials Science. In solid helium where quantum fluctuations are large, it has unprecedented properties: it occurs with very large amplitude even under the application of extremely small stresses (nanobars), and it is reversible. In classical crystals, rather large stresses are necessary to produce small irreversible strains. Measurements of the damping of the dislocation motion also allowed us to measure the dislocation density and their typical length so that we could rule out the few existing models of supersolidity in solid helium 4. Finally we have understood how our results explain the original experiments by Kim and Chan without invoking supersolidity.



世話人 佐々木豊 (内線 3755)

低温物質科学研究センター セミナー(平成 25 年度 第 4 回)報告書

Recent Efforts Toward New Spin-Crossover Materials and High Spin Ground State Transition Metal Complexes

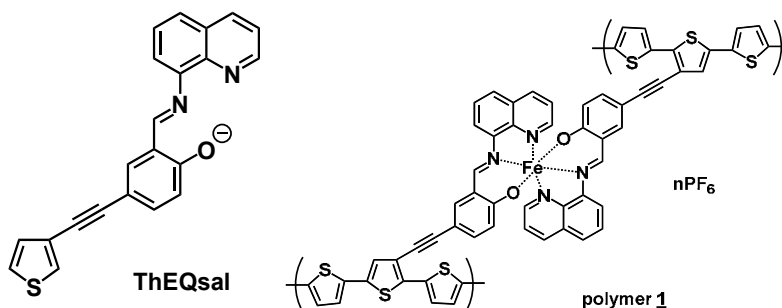


講師: Dr. **Martin Lemaire** (Associate Professor, Department of Chemistry, Brandon University, Canada)

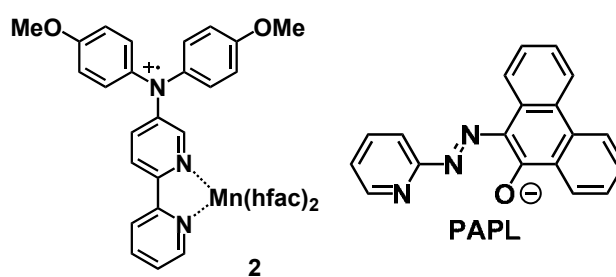
日時: 2013 年 8 月 8 日 (木) 11:00 場所: 総合研究 5 号館 302 号室

北米での分子性磁性物質研究を先導する Lemaire 准教授を招き、電気に応答する分子磁性体、ならびに、高スピン状態を持つ分子について話題を提供していただいた。

酸化還元によりスピン状態を変化させる物質を開拓する研究において、種々の遷移金属-配位子化合物を合成した。その中で $[\text{Fe}(\text{ThEQsal})_2]\text{X}$, $\text{X} = \text{SCN}$ が $\text{Fe}(\text{III})$ の単核錯体としては極めて稀な中間スピン状態 ($s = 3/2$) を持つことや、 $\text{X} = \text{ClO}_4$ の場合にアセトンからの再結晶により鉄が +3 価から +2 価に還元される事が紹介された。さらに、 $\text{Fe}(\text{ThEQsal})_2$ をポリチオフェン鎖に組み込んだ形のポリマー **1** の導電率の温度変化にヒステリシスが見られ、これが $\text{Fe}(\text{III})$ のスピנקロスオーバー転移と関連していると考えられる事が報告された。



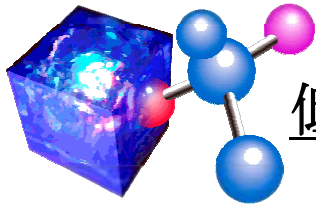
また、高スピン基底状態を持つ物質の開拓研究について、既報告のアミニウム型の配位子を遷移金属に配位させた **2** やその関連化合物に加え、PAPL やその類縁配位子を用いた実験に関する最新情報(論文投稿中)まで紹介があった。



発表後には、多数の質疑応答が行われ、例えば、スピנקロスオーバー現象のヒステリシス幅を大きくするための指針など、暑い夏の日々の熱い議論が交わされた。



世話人 矢持 秀起 (4069)



低温物質科学研究センター セミナー

(平成 25 年度 番外編)

Leidsche Flesch Tour 2013

日時 : 2013 年 5 月 9 日 (木曜) 10:00-

場所: 理学研究科セミナーハウス & 低温物質科学研究センター研究棟 (総合研究 5 号館)

オランダのライデン大学より訪日中の学生研修旅行団 Leidsche Flesche 20 余名が低温物質科学研究センターを訪問して、低温科学研究の意義を学習し、また最先端研究施設の見学を行いました。昼食時には理学研究科国際教育室の鈴木あるの講師との共催で、京都大学学部生大学院生 20 名との昼食懇談会を開き、お互いの国での学生生活や暮らし文化についてのおしゃべりをしながらの食事会を楽しみました。

世話人 佐々木豊

Mission of Research Center for Low Temperature and Materials Sciences (LTM center): founded 2002.4.1

(A) Research

Divisions of

- Low Temperature Physics
- Research & Development of Low Temperature Functions
- Molecular Materials Science
- Interdisciplinary Application of Low Temperature

8 Professors, 5 Staff Scientist, Grad. Students

(B) Supply cryogen (Liq. N₂, He)
225,000L / year & 6.5km Line

User: 339 Laboratories

(C) Shared Research Facilities

Shared use of advanced facilities
User: 20 Laboratories

(D) Education

- Safety training course for cryogen
Attendee: 3,000 per year
- Lectures on Low Temperature Science

Lunch Time with Kyoto University Students
Science Seminar House, North Campus
Time: 12:10 – 12:50

Arranged by Yutaka Sasaki and Arno Suzuki

Kyoto Students: Seat without lunch box
No fee will be collected.
Bring your own lunch.
Bring back your garbage.

Leiden Students: Seat with lunch box
Staff will collect 500 yen during lunch.
Garbage will be collected at the end.

Important Rules:
Enjoy chatting with other party!

Why we study physics near absolute zero.

Prof. Yutaka Sasaki

A lecture telling why people study physics at a temperature much lower than that of the ordinary world is given.

In our standard knowledge, lives loose their activity in the freezing world. Is the world near absolute zero a world of death?

No, it is not the case. Due to quantum mechanics, there are different and exciting activities even near absolute zero.

Some of the interesting quantum phenomena will be introduced in this lecture.



運営委員会より

寒剤供給状況

吉田キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成25年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学	1,068	903	1,728	1,603	748	1,313	7,363
理学研究科・物理学第一	5,012	7,715	4,948	6,467	5,483	5,983	35,608
理学研究科・共同利用装置	0	0	0	213	0	0	213
人間・環境学研究科	86	255	527	1,081	1,316	821	4,086
工学研究科	0	370	613	614	432	506	2,535
医学研究科	607	665	438	454	462	437	3,063
農学研究科	88	17	0	104	17	157	383
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	59	0	59
物質－細胞統合システム拠点	150	158	46	206	125	79	764
低温物質科学研究センター・研究部門	1,037	1,546	2,597	3,341	3,669	5,023	17,213
同センター・共同利用装置	981	1,018	1,291	752	1,138	899	6,079
合計	9,029	12,647	12,188	14,835	13,449	15,218	77,366

液体窒素供給量

平成25年度

単位：リットル

	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
理学研究科・化学(含窒素ガス利用分)	5,618	4,346	4,876	4,789	4,153	5,057	28,839
理学研究科・物理学第一	1,995	1,359	1,759	2,214	1,290	2,247	10,864
理学研究科・その他	889	719	642	937	943	1,061	5,191
人間・環境学研究科	624	611	827	798	605	726	4,191
工学研究科	1,851	1,543	1,360	1,467	1,648	1,526	9,395
医学研究科	994	891	990	1,190	651	1,057	5,773
農学研究科	2,552	2,586	2,567	3,051	2,370	2,438	15,564
エネルギー科学研究科	477	255	363	667	370	768	2,900
情報学研究科	10	11	9	10	0	10	50
生命科学研究科	987	861	1,126	1,076	1,045	941	6,036
地球環境学堂	20	20	28	20	29	38	155
再生医科学研究所	309	160	307	246	208	200	1,430
ウイルス研究所	1,192	1,149	1,569	1,581	1,099	1,533	8,123
国際高等研究院	113	110	0	113	103	98	537
環境科学センター	5	0	5	9	5	4	28
放射性同位元素総合センター	283	256	261	258	274	238	1,570
物質－細胞統合システム拠点	794	1,137	1,068	869	1,173	718	5,759
低温物質科学研究センター・研究部門	267	442	1,036	978	401	530	3,654
合計	18,980	16,456	18,793	20,273	16,367	19,195	110,064

宇治キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成25年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	1,420	1,385	1,160	1,354	1,423	1,380	8,122
エネルギー理工学研究所	272	83	307	134	199	263	1,258
生存圏研究所	0	0	62	0	0	0	62
農学研究科	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	0	0	0	0	0	0	0
エネルギー科学研究科	0	0	0	0	0	0	0
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携本部	69	134	74	0	75	73	425
合計	1,761	1,602	1,603	1,488	1,697	1,716	9,867

液体窒素供給量

平成25年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
化学研究所	2,865	3,384	3,089	3,803	2,920	3,304	19,365
エネルギー理工学研究所	1,091	1,183	1,115	1,122	1,264	1,070	6,845
生存圏研究所	443	412	680	589	372	313	2,809
農学研究科	228	306	312	343	292	463	1,944
防災研究所	0	0	0	0	0	0	0
理学研究科	0	0	0	0	0	0	0
工学研究科	241	555	315	430	109	484	2,134
エネルギー科学研究科	234	358	472	336	0	0	1,400
低温物質科学研究センター	0	0	0	0	0	0	0
産官学連携センター	19	17	58	45	63		202
合計	5,121	6,215	6,041	6,668	5,020	5,634	34,699

桂キャンパス

液体ヘリウム供給量

平成25年度

単位：リットル

液体ヘリウム供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・原子核工学専攻	0	0	38	142	66	84	330
工学研究科・電子工学	334	771	561	425	608	278	2,977
工学研究科・材料化学	95	53	15	82	49	65	359
工学研究科・物質エネルギー化学	459	332	288	394	350	313	2,136
工学研究科・分子工学	79	54	0	87	0	62	282
工学研究科・高分子化学	51	59	0	125	0	54	289
工学研究科・合成・生物化学	37	226	106	0	206	44	619
工学研究科・化学工学	40	0	0	76	0	0	116
物質-細胞統合システム拠点	0	0	125	0	0	32	157
合計	1,095	1,495	1,133	1,331	1,279	932	7,265

液体窒素供給量

平成25年度

単位：リットル

液体窒素供給量	4月	5月	6月	7月	8月	9月	合計
工学研究科・都市環境工学	108	67	123	92	102	89	581
工学研究科・機械理工学専攻	14	82	69	52	208	143	568
工学研究科・マイクロエンジニアリング専攻	47	61	79	58	62	52	359
工学研究科・原子核工学専攻	98	95	112	125	120	256	806
工学研究科・電気工学	1,136	1,136	1,544	359	244	442	4,861
工学研究科・電子工学	6,548	12,792	10,958	10,402	9,532	9,846	60,078
工学研究科・材料化学	1,755	1,632	2,671	2,289	1,798	1,580	11,725
工学研究科・物質エネルギー化学	969	1,091	1,190	884	1,195	954	6,283
工学研究科・分子工学	331	357	401	429	247	233	1,998
工学研究科・高分子化学	963	879	1,142	1,114	935	943	5,976
工学研究科・合成・生物化学	2,161	2,624	2,123	1,964	1,588	1,925	12,385
工学研究科・化学工学	216	163	217	547	191	325	1,659
工学研究科・光・電子理工学教育研究センター	77	310	428	278	204	134	1,431
学際融合教育研究推進センター・先端理工学研究ユニット	114	115	162	50	170	163	774
物質-細胞統合システム拠点	5	0	88	0	0	10	103
地球環境学堂	153	190	153	187	150	152	985
合計	14,695	21,594	21,460	18,830	16,746	17,247	110,572

低温物質科学研究センター 専任教員名簿

平成25年4月1日

氏名	職	部屋番号	連絡先
佐々木 豊	教授	総合研究5号館307	T E L 3755 sasaki@scphys.kyoto-u.ac.jp
矢持 秀起	教授	総合研究5号館410	T E L 4069 yamochi@kuchem.kyoto-u.ac.jp
寺嶋 孝仁	教授	総合研究5号館407	T E L 9521 terashim@scl.kyoto-u.ac.jp
松原 明	准教授	ダークマター実験棟	T E L 3787 akirai@scphys.kyoto-u.ac.jp
佐藤 智	准教授	総合研究5号館303	T E L 7755 sbsato@ltm.kyoto-u.ac.jp
大塚 晃弘	助教	総合研究5号館403	T E L 4062 otsuka@kuchem.kyoto-u.ac.jp
中野 義明	助教	総合研究5号館310	T E L 4061 nakano@kuchem.kyoto-u.ac.jp
春日井 昇	助手	総合研究5号館311	T E L 4068 kasugain@scphys.kyoto-u.ac.jp

「京都大学低温物質科学研究センター誌（LTMセンター誌）」への投稿の
お誘い並びに原稿の作成要領

Call for Manuscripts for
"Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)"

吉村一良^{1,2}, 編集委員会²

¹京都大学大学院理学研究科, ²京都大学低温物質科学研究センター

K. Yoshimura^{1,2} and Editorial Committee²

¹Graduate School of Science, Kyoto University,

²Research Center for Low Temperature and Materials Sciences, Kyoto University

所属の後にAbstractを数行、英文で書いてください。

1. はじめに

「京都大学低温物質科学研究センター誌（通称：LTMセンター誌，英文名：Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University)）では，低温物質科学研究センターが提供する寒剤・共通機器の利用者の皆様や関係者の皆様より「研究ノート」，「技術ノート」，「サロン」への投稿を歓迎いたします。投稿されました原稿は，編集委員会で審議のうえ掲載の可否を決定いたします。投稿にあたっては，電子ファイルを下記†宛にお送りください。また，併せて印刷原稿も†宛に郵送または持参いただきますようお願いいたします。初校刷りは電子ファイルより作成しますので，以下第2章を御参照のうえ MS-Word を用いて作成してください。 InDesign または QuarkXPress のファイルでも結構です。また，pdf ファイルも併せてお送りください。なお，編集委員会からの原稿依頼も行いますので，依頼させていただいた際にはよろしくお願い申し上げます。

2. 原稿の作成要領

A4用紙（レターサイズではありません）の上下左右に25 mm ずつマージンをとって，和文表題，英文表題，和文著者・所属，英文著者・所属，アブストラクト（英文），本文，参考文献，著者写真（35mm（幅）×40mm（高さ）），著者略歴の順に記述してください。1 ページ目は，必ず上から5 cm程度余白を空けて表題を書いてください。本文1行あたり全角45文字，1ページあたり40行を基準にしてください。漢字・かな・カナにはMS明朝，英字・数字には必ずTimes New Roman，本文中の見出しにはMSゴシック（またはこれらに準じる書体にしてください。ボールドは避けてください。）を使用してください。表題は14 point，著者・所属は12 point，本文は10.5 point，図・表のキャプションは10 point の文字を用いてください。本文中，物理記号を表す記号は斜体（イタリック），単位記号は立体（ローマン）で表記し，物理量と単位の間や数字と記号の間にはスペースを1個入れてください。また，章の間にもスペースを1行設けてください。句読点は「.,」に統一してください。

図は高解像度のものを本文中に貼り付けてください。カラー印刷が可能ですので，できるだけカラーの図を使用してください。印刷原稿の右下に鉛筆でページ番号を振ってください。その他の細部については，本稿ならびに下記Ref. [1,2] のスタイルを参考にしてください。

参考文献

[引用番号] 著者名，雑誌名，巻数，最初のページ番号，年の順でお願いします。
例)

[1] 寺嶋孝仁，京都大学低温物質科学研究センター誌 **8**, 26 (2005).

[2] K. Mibu, Low Temperature and Materials Sciences (Kyoto University) **1**, 13 (2003).

† 京都大学低温物質科学研究センター誌編集委員会，〒606-8501京都市左京区吉田本町，
TEL：075-753-9521, FAX: 075-753-9521, E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp（寺嶋孝仁）。

低温物質科学研究センターは学内共同教育研究施設として 11 回目の年末・年始を迎えようとしています。独自研究と学内支援(寒剤供給・共同利用機器の提供)が本センターの使命であり、特に後者については、センター長ならびに本センター各委員会の委員、さらには、共同利用機器の運用等についてボランティア的に御協力下さっている皆様の御援助により円滑に遂行されています。

センターに関わる人々の流れを振り返ると、現在の吉村先生を 4 代目としてセンター外の先生方にセンター長をお努めいただいております。また、専任教員についてもセンター設立以降 7 名の転出や定年退職がありました。定員 9 名の小部局としては相当な割合の異動があったこととなります(本稿著者自身も、所属研究グループの教員としては 2 代目となります)。センター内での独自研究の方向性は、特に専任教員の交代に伴い変化して来ました。一方で、これだけの人の出入りがありながら学内支援についての方向性は変わることはありませんでした。安定した寒剤供給システムの維持・発展、および、研究者どうしが直接に接しあう計測機器の共同利用が行われてきました。この一貫性は、センター外からの御援助に支えられながら、真に必要な学内支援を最適な方法で本センターが実践して来たことの証であると自負しております。

本誌前号と前々号の編集後記にもありました通り、昨今の学内組織改革の流れの中で本センターにも改組の要求が突き付けられております。改善すべき状態にあるものに対して、私利私欲をもって逆らうつもりは毛頭ありませんが、本学の教育研究環境を劣化させる様な選択を行う事は現状維持よりも愚かなことは明らかです。本センターは学内の要望に応じてボトムアップ的に、かつ、小規模とは言え理想に近い組織形態で発足しました。その機能を低下させる様な形への変化は、本センターを利用し同時に支えて下さっている学内の教職員や学生の皆様への裏切りとなるのみならず、センター発足時にその趣旨を御理解下さり純増定員を配して下さった文部科学省に対する詐欺行為に他なりません。今後、本センターの組織と運営形態がどのように『改善』されて行くか未だ不透明な段階ですが、血税からの御援助をいただきながら学問を行う機関としての本学の機能を『少なくとも低下させない』方向に向かわなくてはなりません。

低温物質科学研究センターが本学の一部局として、全学により益する活動方向を見極め、実践して行くため、本稿の場をお借りし、今後とも皆様の御指導と御援助をお願い申し上げます。

矢持 秀起

京都大学 低温物質科学研究センター誌

Low Temperature and Materials Sciences

(Kyoto University)

第23号 2013 年 12 月 Volume 23, December 2013

編集委員会：寺嶋 孝仁 (編集委員長)、吉村一良、

矢持 秀起、石田 憲二、中村 裕之、

芝内 孝禎、藤原 直樹、前里 光彦

事務局：〒606-8501京都市左京区吉田本町

京都大学 低温物質科学研究センター

Tel:075-753-9521 Fax:075-753-9521

E-mail: terashim@scl.kyoto-u.ac.jp(寺嶋孝仁)

印 刷：創文堂印刷