

研究室で過ごした日々

Robert J. Marckwardt さん

ドイツのハイデルベルグ大学から大阪大学の Frontier Lab.制度を使って、Robert Julius Marckwardt さんが物性物理化学研究室に、留学生として滞在しました。ハイデルベルグ大学では、undergraduate の学生で研究室に配属され、量子化学計算の研究テーマをスタートしたところでしたが、1 年間、物理化学の研究も行いたいということで、2017 年の 10 月 1 日から 8 月の終わりまで滞在しました。分子性化合物で生じる超伝導や電子の相関がもたらす特殊な絶縁体状態である Mott 絶縁体に関する研究に興味があるとのこと、折角の機会なので、スピンの三角格子上に配列する電荷移動塩の合成、磁性測定、熱測定に関するテーマで研究を行うことにしました。結晶の化学的な合成は初めてだったようで、良い結晶を得るために何度も合成の仕込みを行いました。単結晶を用いた熱容量の測定も、チューターだった今城君に教わりながら良いデータをとることができました。驚いたのは日本語能力の向上で、文法、読み書きだけでなく相当数の漢字を学習し、日本語での会話だけでなく、メール等の連絡も英語が不要で日本語だけで可能になってしまいました。

滞在中は、学内の各種イベントにも参加するとともにダンスのサークルで練習にも励み、時折、廊下でステップの練習をしているところも見かけました。わずか 1 年の滞在ですが、6 月の構造熱科学若手シンポジウムでは、滞在中の研究成果も発表しました(写真)。7 月 31 日には Frontier Lab.の最終成果報告会があり、“Critical Features around the Phase Boundary between Fermi Liquid and Spin Liquid”というタイトルでプレゼンテーションを行いました。滞在中の研究室での活動報告のような発表も多い中で、サイエンスの内容を主体にした発表となり、1 年間の充実ぶりを感じる発表でした。冷静でマイペースですが、仕事を始めだすと、すごい集中力を発揮するのには、まわりの人も驚いていました。ドイツの友達やご家族との連絡が時差の関係でなかなか難しいのが問題だと言っていたのですが、時間を工夫しながら、日本の文化にすっかり馴染んだようです。8 月 22 日に送別会を行いました。また、機会があれば日本を訪れたいということですので、その際は、是非、大阪に足を運んでもらいたいと思います。



研究発表する Robert 氏

李妍博士

李妍博士は 2017 年 9 月に大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻にて学位を取得後、2017 年 10 月 1 日～2018 年 3 月 31 日までの期間、同じ専攻内の佐藤研究室所属の特任助教に着任されました。李博士の博士論文のテーマは、タンパク質と界面活性剤との複合体形成で、特任助教に着任後もその研究を継続して行いました。

タンパク質と界面活性剤との複合体形成は、たとえばタンパク質の標準的な分子量測定法である SDS-ゲル電気泳動法 (SDS-PAGE) の測定原理と関係し、また、食品工業においても重要な役割を演じています。そのため、古くより多数の研究がなされてきましたが、その複合体構造の詳細については、いまだによくわかっていません。その主な原因は、複合体の形成がタンパク質と界面活性剤の濃度に著しく依存し、また、複合体とともにタンパク質や界面活性剤の単独成分および界面活性剤のミセル成分が共存していて、複合体の構造情報を抽出するのが困難なためです。李博士は、キャピラリー電気泳動法、静的・動的光散乱法、小角 X 線散乱法、および円 2 色性測定を組み合わせ、複合体の構造を明らかにする実験法を確立し、何種類かのタンパク質と界面活性剤の組み合わせについてその実験法を適用して、各組合せにおける複合体の構造を明らかにしました。また、特任助教の期間中には、得られた研究成果をまとめた総説を執筆し、その総説は雑誌「高分子論文集」に掲載されました (<https://doi.org/10.1295/koron.2018-0003>)。

李博士は、特任助教の任期満了後、5 月 1 日より韓国の高麗大学の Department of Materials Science and Engineering におられる Jae-Seung Lee 教授の研究室の博士研究員として勤務されています。



Sergei P. Kruchinin 教授

ウクライナの首都キエフにあるボゴリューゴフ理論研究所の Sergei Kruchinin 先生が、構造熱科学研究センターに 2018 年の 1 月 15 日から 2 月 28 日までの 1.5 カ月滞在されました。Sergei 先生とセンターとは 2014 年から継続的にマルチギャップの超伝導体や分子性超伝導体、ナノスケールの伝導現象に関する共同研究をしております。2016 年の 2 月から 3 月末までの 2 カ月間、日本学術振興会の短期滞在の外国人招聘研究員として滞在されていましたが、その際に進めていた分子性超伝導ギャップの面内異方性に関する研究を継続して進めており、その成果についても議論することになり、招聘が実現しました。センターでは、10 K の超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂X 系の構造をもつ多数の塩で、熱容量の詳細な温度依存性と、角度分解熱測定から磁場に対する面内異方性からノード方向を検出した実験の結果を蓄積しています。一方、Sergei 先生とウクライナの研究所におられる Zoltovski 博士は、Bogolyubov-de Gennes のモデルでギャップの異方性を理論解析することを目的とした研究を進めてきました。実験データとの対比検討や、より詳細な磁場角度依存性を計算することを目的としてもう一度、全体をまとめる議論を行いました。今回の招聘は、2017 年 8 月に中澤がウクライナを訪問し、Sergei 教授と打ち合わせをした後、学振の外国人研究員に応募すべく準備を進めていたところ、大阪大学の短期人件費支援のプロジェクトでの支援募集があり、申請したところ採択をして頂くことができました。1 月の寒さが厳しい中で、奥様の Iryna さんと来日され、豊中国際交流会館に滞在されました。2 月に入ると、アメリカで software 関係の仕事をしているご子息の Kyrylo さんも、休暇を取得して来日され、初めての日本滞在を楽しまれました。

来日されてから、早速、1 月中に実験データと理論モデルの信頼性について議論を行いました。 κ -(BEDT-TTF)₂X 型の超伝導体は、二次元の Fermi 面のまわりに d 波的なノードが形成され、そのノードの方向が塩によって、 d_{xy} と $d_{x^2-y^2}$ の方向に変化することが理論的にも示唆されており、熱容量の実験で超伝導転移温度が低い κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O と κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br で相違があることが見いだされました。さらに、熱容量からは完全な四回対称でなく、二回対称成分が加わった $s \pm d_{x^2-y^2}$ のようなギャップになる可能性も考えられます。特に、ダイマー性の強さによって決まるダイマー上でのクーロン反発 U と、ダイマーが正方格子から対角成分の相互作用によって三角格子性を増してきた場合のフラストレーションの効果など、多様なパラメーターが関係していることが判ってきました。また、振動成分の振幅の温度や磁場依存性も詳細に調べる必要があり、理論計算との対応が非常に重要になります。Sergei 先生と Zoltovski 博士の計算と相互にフィードバックをかけながら進めることが重要であることを再認識しました。

今回の訪問では、これまで進めてきた共同研究の成果を出版物のかたちでまとめることもありました。これまでの分子性超伝導体の研究成果を、実験、理論サイドから組み合わせた Review 論文として投稿することになりました。Sergei 先生は、前年の夏にウクライナのオデッサで開催した国際会議のプロシーディングを Word Scientific の Int. J. Mod. Phys. から Special Issue として出版する作業をウクライナと連絡をとりながら進められていました。また、研究室サイドでも学位審査や年度末の行事等で慌ただしい中でしたが、お互いに時間をみて議論しながら原稿を仕上げ、“Experimental and Theoretical Aspects of Thermodynamic Properties of Quasi-1D and Quasi-2D Organic Conductors and Superconductors”というタイトルで 38 ページの論文として投稿できました。

1.5 カ月の滞在でしたが、期間中、岡山大学の秋光純先生を訪問したり、大阪や関西エリアの

共同研究者と議論をされたりと非常にアクティブに活動されました。1 月 26 日には大阪大学理学研究科で“Thermoelectricity in Tunneling Nanostructures”というタイトルで構造熱科学セミナーとして講演を頂きました。また、関西エリアにおられる共同研究者の先生もお声がけして、2 月 19 日には構造熱科学国際シンポジウム (ISST2018) を理学研究科 D307 室で行いました。韓国から共同研究者である H.-T. Kim 先生もお越し頂き、超伝導に関する充実した議論もすることができました。

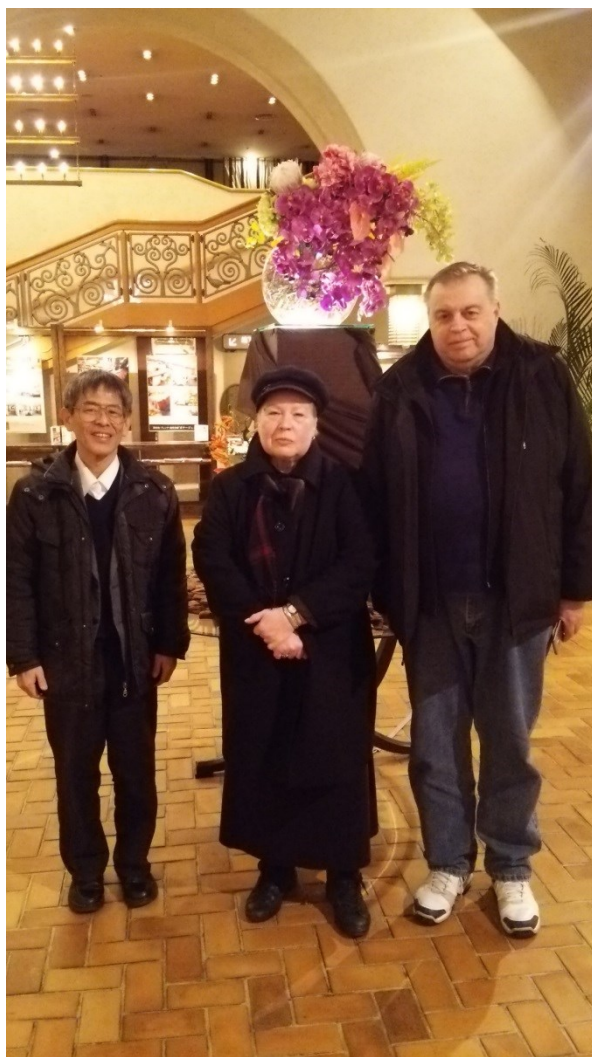


Photo picture with Prof. S. Kruchinin and Mrs. I. Kruchinina.

Wade J. Harumi さん

アメリカ・フロリダ大学から大阪大学のインターンシップ制度を利用して、Wade Jean Harumi さんが 6 月 1 日から 7 月 31 日まで物性物理化学研究室に滞在しました。学部で学生さんで、オーナーコースなどで研究室でのテーマ型での研究活動の経験はしていますが、正式な研究室の配属などはまだという状況でしたが、大学の夏休み期間での日本滞在中に研究室で研修活動、セミナーなどに参加したいということで本プログラムに申請しました。小さい頃は大阪に住んでおられ、阪大の近くに親戚のお宅もあり、そこに滞在しながら研究室に通うという毎日でした。英語はもちろん、日本語もコミュニケーションでは全く問題なく、研究室でも日本語、英語双方を使いながら殆ど不自由なく研究活動を進めることができました。分子性導体の TMTSF と対称性の落ちた構造をもつため、乱れた配向を起こしやすいカウンターイオンの電荷移動塩をつくることを目的に試料合成を行い、出来た結晶の X 線構造解析、伝導度の測定などを進めました。坪先生と修士課程 2 年の河野さんに非常にお世話になりながら、合成、構造解析の技術を身につけました。この結晶、文献に従って、何度か仕込みを行いましたが、想定ドナーとアニオンの 2:1 塩の物質は出来ず、結晶の全構造の解析を苦労しながら進めていくと、1:1 塩が出来ていることが判りました。文献にない新物質であることがわかり、物性の評価を進めたいと思っていましたが、研修期間の 2 カ月では、伝導度を測定するところまでとなりました。殆ど初めての細かい作業ばかりでしたが、Wade さんの場合には、全く苦にならないようで、微結晶を器用にハンドリングしながら少量の試料で研究を進めることができました。論文を読む速さと、高い理解力、実験に対する器用さは、今後、どのような分野に進むかわかりませんが、大きな力になるのではないかと思います。

滞在期間中は、6 月 18 日の地震に始まり、豪雨、その後の記録的な猛暑と様々な自然災害もありました。予想外のことが多い滞在でしたが、研究の合間をぬって友達と旅行に出かけたりと、日本滞在を楽しんでおられました。



Alexander I. Krivchikov 教授

2017 年にセンターの外国人研究員として滞在された、ウクライナのハリコフにある B. Verkin Institute of Low Temperature Physics and Engineering の分子性化合物の熱物性部門をされている Alexander I. Krivchikov 先生が共同研究のため、9 日間大阪大学の理学研究科に滞在されました。前年の滞在の際に、極微結晶を用いた熱伝導測定装置の開発と、その装置を用いた電荷ガラス系の低エネルギー励起に関する研究を大学院学生の野本君と進めて頂き、今回はその継続的な議論を行うための訪問になります。6 月 6 日に関西空港に到着され、6 月 15 日までの短い滞在でしたが、ガラス状態、特に熱容量のボソンプークと熱伝導の特徴的な温度依存性についてモデル計算の結果を示して頂き、充実した議論になりました。滞在期間中の 6 月 8-9 日には、理学研究科 J 棟 2F の南部陽一郎ホールで行われた構造熱科学研究センターの若手国際シンポジウム (International Symposium of Structural Thermodynamics for Young Thermodynamicists) ISST-YT2018 が開催され、Krivchikov 先生には、“A New Paradigm of Glassy Thermal Anomaly of Molecular Solid”というタイトルで Keynote 講演をして頂きました。ここでは、ガラスの特徴を説明するために先生が考えておられる低エネルギーでの光学フォノンの混成効果や、局所的な分子運動が熱伝導に及ぼす影響等についてのまとまった講演をして頂きました。ガラスの熱力学的性質について研究されている参加者も多く、様々な質問が出ました。若手研究者の皆さんの各種発表にも建設的なコメントを頂き、シンポジウムを非常に有意義なものにして頂きました。写真は、シンポジウムでの講演の時のものです。

分子性電荷移動塩の電荷の秩序化やガラス化の効果は、格子振動に大きな影響を及ぼし、分子配列の周期性の中で様々な低エネルギー励起を引き起こす特徴があります。今後も、熱伝導、熱容量研究を通じた共同研究が継続できることを期待しています。

Krivchikov 先生が関西空港から出発された後、翌週の 6 月 18 日(月)に大阪北部地震が起きました。その後の西日本豪雨などもあり、心配されているというメールも頂きました。



Lecture by Prof. Krivchikov in ISST-YT2018.



Welcome party of Prof. Krivchikov in Shiomi memorial room.

Joel S. Miller 教授

機能性分子化合物の開発、特に、分子スピンの関与する分子磁性体の開発と物性研究の分野の世界的な牽引者で、アメリカ合衆国・ユタ大学化学専攻の特別教授である Joel Steven Miller 教授が 7 月 9 日から 8 月 10 日まで構造熱科学研究センターの特任教授として滞在されました。6 月 18 日の大阪北部地震の後、西日本の豪雨があり、建物の被害や、休講等で講義のスケジュールが変更になったりと、非常に慌ただしい 7 月の初めでしたが、Miller 先生の到着した 7 月 8 日の夕方は、久々にきれいな夕焼けが出ており、空港からのリムジンバスで蜷池に向かわれている途中で beautiful sunset というタイトルのメールを頂きました。

Miller 先生は 2017 年の 11 月半ばから 12 月の末までもご滞在頂き、関西や西日本の分子磁性の研究者と積極的な交流をもつとともに、構造熱科学シンポジウムや SISC の留学生コース向けの集中講義をご担当頂きました。本年の 8 月に錯体化学の国際会議 International Conference of Coordination Chemistry (ICCC2018) が仙台であり、セッションオーガナイザーや招待講演者として参加されることを伺っていましたので、夏の期間に再度、大阪に滞在して頂き、新しくスタートした Ru の金属錯体の磁性研究を共同研究として進めることを目的として今回の招聘計画をたてました。ご滞在期間中に、前回の集中講義とは異なるテーマで新たな 1 単位講義を開講して頂きました。留学生向けの英語コースである統合理学特別コース (SISC コース) 向けの講義になり、テーマは Current Topics V “Recent Topics of Molecule-Based Magnets” というタイトルになります。7 月 11 日、18 日、25 日の水曜日の朝に、分子磁石の基本的な考え方から、Miller 先生ご自身が研究されているシアノ架橋系や TCNE との電荷移動塩でできる特殊な構造とデザイン性の高い多様な磁性の出現形態について幅広くご講義をして頂きました。8 月 7 日には、“Organic Magnonics Based upon V(TCNE)_x Thin Films” というタイトルで構造熱科学セミナーもご担当頂きました。夏休みの直前ということもあり、センター内のスタッフ、学生向けにお話しを頂く予定でしたが、化学系メーリングリストでアナウンスしたところ、会場の塩見記念室が一杯になる程の多くの皆様にご参加頂くことができました。室温の伝導性をもつ強磁性体薄膜のスピン트로ニクスに向けた最先端の研究で、量子ホール効果や表面のトポロジカル性とも関係する内容で、斬新な考え方と新物質としての可能性を感じました。この室温磁石の研究で新しく研究プロジェクトも動きだすとのこと、今後の展開が非常に楽しみです。

Miller 先生の来日とあわせて、雨続きだった西日本にも夏が訪れ、いわゆる「災害級の猛暑」と言われた夏がスタートしました。その中で、前回の冬の滞在と同様、あちこちから招待講演のお話があり、猛暑の中を非常にお忙しく過ごされました。来日後すぐに、7 月 11 日の講義を終えた後、東大を訪問され、その後、成田に到着された奥様の Elaine さんとともに大阪に戻られました。7 月 19–21 日は島根大学、7 月 26–27 日は広島大学を奥様とご一緒に訪問され、ご講演をされました。また、7 月 30 日から 8 月 4 日まで仙台の ICCC にご参加された後、帰阪後すぐに分子研を訪問されるなど、殆ど休みなしの状態でした。あまりの暑さで、少しお疲れが出ていたようですが、8 月 11 日にご帰国された後、元気だというご連絡を頂き安心しました。カリフォルニアの山火事の影響などがユタにも出ているとのことでした。大学の夏休みが終わり、講義などがスタートするとのことですが、8 月の終わりにはリオデジャネイロの分子磁性の国際会議である International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2018) にも参加されたとのことでした。もし、また機会があれば、大阪に滞在して頂ければと思います。



Miller 先生と中澤 (G 棟玄関前で)

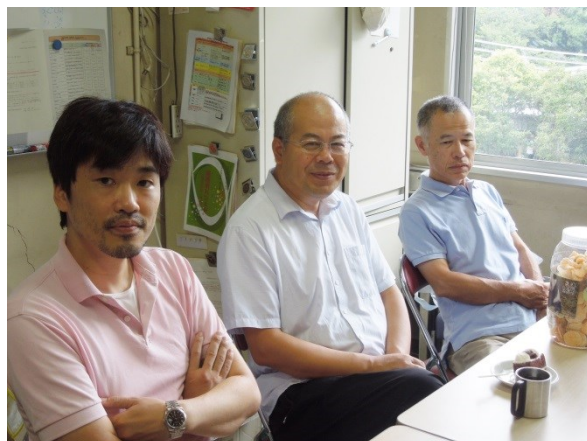
藍孝征教授

山東農業大学の藍孝征(Xiaozheng Lan)先生が、2018年7月20日から8月25日まで招聘研究員として当センターに滞在されました。藍先生が当センターに来られたのは今回で5回目ですが、一昨年11月に福岡大学で行われたCATS-2017に参加されていたので、1年ぶりの再会でした。

今回は藍先生ご自身の研究費での来日で、彼の最近の研究のひとつであるイオン性柔粘結晶の熱物性研究の一環として、イオン性柔粘結晶の精密熱容量測定を行うため、幾つかの試料を携えて来られました。このイオン性柔粘結晶は、電池に用いられる新しい固体電解質の候補として、近年世界中で盛んに研究されているのですが、詳細な熱力学的性質はまだ明らかにされていません。

来日されて早速、最初の試料である tetraethylammonium 10-camphorsulfonate を微量試料用断熱型熱量計にセットし、熱容量測定を開始しました。この物質は、4 °C と 61 °C に一次相転移を示すことが DSC によってわかっているのですが、NMR 測定から 30 °C 付近にも陽イオンの回転状態の変化に対応する相転移が存在する可能性が指摘されています。これらの相挙動を詳細に調べることが、今回の熱容量測定の主要な目的です。ところが不運なことに、測定の最中に装置が故障してしまい、センターに実験に来られていた松尾先生にも助けていただいたのですが、修理するのに3週間ほど費やしてしまいました。結局、この試料の測定が終わらないうちに、藍先生は帰国となってしまいました。しかし、帰国後に得られた測定結果はとても興味深いものでした。DSC ですで見出されている2つの一次相転移以外に、-35 °C 付近にガラス転移のような熱異常が観測されました。緩和現象は見られなかったため、今のところ、この熱異常は相転移であると考えています。ただ、30 °C 付近にははっきりとした熱異常は観測されませんでした。現在、これらの相挙動をより詳しく調べるために誘電率測定を計画しており、測定のための試料セルを作製中です。また、当センター特任研究員の堀井さんに当試料の詳細な単結晶 X 線構造解析をお願いしており、藍先生もその結果を楽しみにされております。

帰国後、藍先生から電子メールで、残りの試料についての情報をいただいております。続けて熱容量測定を行っていく予定です。写真は、帰国前日に行われた送別ティーパーティーの時のものです。また、その日の晩に、藍先生と堀井さんと私とで、先生が日本で気に入っておられるファミリーレストラン「フォルクス」で夕食を楽しみました。



Mirosław Gałązka 先生

ポーランドのクラクフにある Henryk Niewodniczański 核物理研究所から Mirosław Gałązka 先生が 11 月 1 日から 12 月 31 日までの日程で、構造熱科学研究センターの特任准教授として滞在されました。Mirosław 先生は、液晶や分子凝集系の様々な構造と物性の研究を広く展開されており、分子熱力学研究センターに外国人研究員としてご滞在された Maria Massalska-Arodz 教授のグループで凝集相の相転移やダイナミクスの研究を主として理論サイドから進めておられます。熱容量をはじめ、誘電測定、中性子回折など凝集相の集団現象を理解するための実験手法も良くご存知で、伝導物性、磁性などにも興味をもっておられます。二国間の交流を活発化させ、ソフトマター分野でのセンターとの共同研究を展開するためにも、特任准教授としての招聘を提案したところ、ご快諾を頂き、「分子凝集相の熱科学的研究」というテーマで 2 カ月間の招聘が実現しました。Mirosław 先生は 2017 年にポーランドの科学協会から Habilitation の審査を受け、見事通過され准教授になられた新進気鋭の研究者ですが、普段は、物腰の柔らかな紳士で、いつも笑みを絶やさない先生です。優しさを漂わせながらも、仕事は繊細で何事もキッチリされ、研究の話になると情熱をこめて話をされます。特に分子凝集相のダイナミクスについては、系が変わっても非常に興味を示して頂き、専門的な見地からいろいろアドバイスを頂きました。

この時期に、招聘を計画したもう一つの理由は、理学研究科の留学生コースである統合理学特別コース(SISC コース)の物理化学分野の集中講義をご担当頂ければということです。来日されてから、早速、11 月 14 日、21 日、28 日、12 月 12 日の各水曜日の 1, 2 限に Current Topics VII “Introduction to Soft Matter and Molecular Ferroelectric Science”という講義をご担当頂きました。ソフトマターに関する基本的なところの考え方から、相転移の種類、相転移を扱う Landau 理論の紹介、実験的にどのように調べるか、様々な実験手法を用いたソフトマターの取り扱いなど盛り沢山の内容を、丁寧にわかり易くご講義頂きました。非常に良い講義で、詳細な講義資料だけでも勉強になる内容で、コースをとった学生さんたちは得るものが多かったのではないかと思います。

滞在中の 11 月 30 日には、分子性伝導性固体の研究をされており、英国から分子科学研究所に試料合成のために来日していた Nottingham Trent University の Toby Bullandel 博士が大阪に滞在されたこともあり、構造熱科学国際シンポジウムを開催しました。Mirosław 先生には、後半のソフトマター系のセッションで“Scaling of Dielectric Response in Search for Origin of Molecular Dynamics in Liquid Crystals and Glass-Forming Liquids”というタイトルの招待講演を頂きました。期間中、寒暖の差が激しい状況でしたが、ポーランドと比較すると暖かく、滞在を楽しんでおられたようです。



Prof. Mirosław Gałązka in the SISC class.

なお, Kruchinin 先生と Miller 先生からは, 帰国後, 丁寧なお手紙をいただいたので再録させていただきます.

(中澤康浩, 佐藤尚弘, 宮崎裕司)