

京都大学時計台



京都大学北部キャンパス



# 辻川郁二先生の研究の歩みと 辻川研究室の沿革

小島憲道(辻川研8期生, 豊田理化学研究所)

辻川郁二先生没10年記念講演会(京都大学理学部, 20170415)

# 辻川郁二先生 略歴

1924年10月22日 大阪市に生まれる

1943年 9月 旧制大阪高等学校 卒業

1946年 9月 東京帝国大学理学部化学科 卒業

1946年10月 東北大学金属材料研究所 助手

1953年11月～1955年11月 (仏) CNRS Bellevue 研究所留学

1959年 1月 東北大学理学博士

1959年12月 東北大学金属材料研究所 講師

1960年 9月 同 助教授

1963年12月 京都大学理学部 教授(分光化学講座)

1968年 4月～1970年3月 東北大学金属材料研究所 教授併任

1977年 4月～1979年3月 分子科学研究所 教授併任

1988年 3月 定年退官

1988年 4月 京都大学名誉教授

2003年 4月 叙勲 (瑞宝中綬章)

2007年 4月19日 逝去

## 辻川先生の研究に関連した出来事

- ・田辺・菅野による配位場理論 (1954)
- ・博士論文(ルビーR線の研究) (1958)
- ・世界最初のレーザーがルビーR線を用いて成功 (T.H. Maiman) (1960)
- ・W.A. Littleによる励起子を媒介とした超伝導理論 (1964)
- ・Magnon sideband発見 (MnF<sub>2</sub>, 1965)
- ・大学紛争(1969-1970)

# 水島研究室関係者一覧

東京大学理学部化学科卒業生で、水島研究室において卒業研究を行った者（年・月は卒業時の昭和年月）

年・月	氏名	年・月	氏名	年・月	氏名	年・月	氏名
4・3	中川鹿蔵	4・3	新美政義	4・3	間宮五一	5・3	安達正明
8・3	久保昌二	8・3	中部左内	9・3	末永勝二	10・3	児島邦夫
11・3	野尻七郎	12・3	井上嘉亀	12・3	上原康夫	12・3	岡崎寛厚
12・3	進藤吉三郎	13・3	池上卓穂	13・3	久保田力	13・3	清水恒
13・3	杉浦俊哉	13・3	丹羽丹	13・3	八角正士	14・3	鈴木明
14・3	土屋敦彦	14・3	中村優文夫	14・3	山口成人	15・3	垣内祐三
15・3	北里又郎	15・3	戸村正夫	15・3	橋田敏次郎	15・3	安田洋一
15・3	渡辺格	16・3	柿原幸二	16・3	島内武彦	16・3	竹田政民
16・3	平林久雄	16・3	藤代亮一	16・12	岡本康	16・12	角田健一郎
16・12	水島容二郎	16・12	宮原豊	17・9	市嶋勲	17・9	小野広太郎
17・9	佐々木諭	17・9	富士幸雄	17・9	益子洋一郎	17・9	三川幸夫
17・9	和田忠相	18・9	藍原有敬	18・9	大段政春	18・9	河野通郎
18・9	土屋利一	18・9	長倉三郎	18・9	野田春彦	19・9	今堀和友
19・9	多英俊	19・9	岡林英雄	19・9	倉谷健治	19・9	佐倉武久
19・9	長連英	19・9	鶴田英正	20・9	及川浩	20・9	近藤真一
20・9	近藤精一	20・9	佐野精一	20・9	外林武	20・9	田村孝章
20・9	土岐堅次	20・9	糠沢建次	20・9	浜田達二	20・9	山口尚
21・9	江田啓一	21・9	大塚和正	21・9	佐伯慎之助	21・9	辻川郁二
21・9	福辺康雄	21・9	水島正喬	21・9	由本碩亮	21・9	吉野常夫
21・9	若麻績盛夫	22・9	宇井信生	22・9	川出由己	22・9	春日貞一
22・9	田中郁三	22・9	坪井正道	22・9	額田健吉	22・9	馬場宏明
22・9	向井昭郎	23・3	磯晃二郎	23・3	片山幹郎	23・3	坂下潔
23・3	白井道雄	23・3	玉虫伶太	23・3	山本修	23・3	米本理
24・3	蒲生格	24・3	川谷徹男	24・3	菅野浩	24・3	竹下三吉
24・3	武田三郎	24・3	土屋勲	24・3	西原富雄	24・3	藤岡修
24・3	米山良昌	25・3	阿部昂	25・3	加藤栄三	25・3	近藤弘道
25・3	杉田忠男	25・3	常富栄一	25・3	坪村宏	25・3	細谷東一郎

水島三一郎博士 (1899-1983)



1938年-1959年  
東京大学理学部 教授

1961年 文化勲章

1970年 勲一等瑞宝章

### 代表的な研究

1,2-ジクロロエタンの立体配座を研究し、トランス型とゴーシュ型が存在することを実証



# 東北大学金属材料研究所神田研究室時代 (1946-1963)



神田英蔵研究室新年会（1960年）辻川郁二先生：後列右から二人目

神田英蔵博士 (1910-1993) 1960年「低温度における凝縮気体の性質および極低温における磁性の研究」で日本学士院賞を受賞

# 辻川郁二博士の処女論文：極低温における固体ベンゼンの吸収スペクトルと温度変化

## Absorption Spectrum of Crystals at Low Temperatures. I

### The Effect of Temperature on Spectrum of Benzene and its Monoderivatives\*

Eizô KANDA and Ikuji TSUJIKAWA

*The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals.*

(Received Dec. 10, 1949)

#### Synopsis

We observed the temperature effect of absorption bands in benzene and its monoderivatives, namely monochlorobenzene, monobromobenzene and toluene. There were a displacement of the bands toward the shorter wave-length and a narrowing of the bands, when the temperature was decreased.

About benzene band we studied theoretically the effect of temperature and obtained considerably good results which agreed well with experiments, the band shift is proportional to thermal energy and the half-intensity breadth proportional to a root of thermal energy.

E. Kanda and I. Tsujikawa, *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University*, 2, 1-8 (1950).

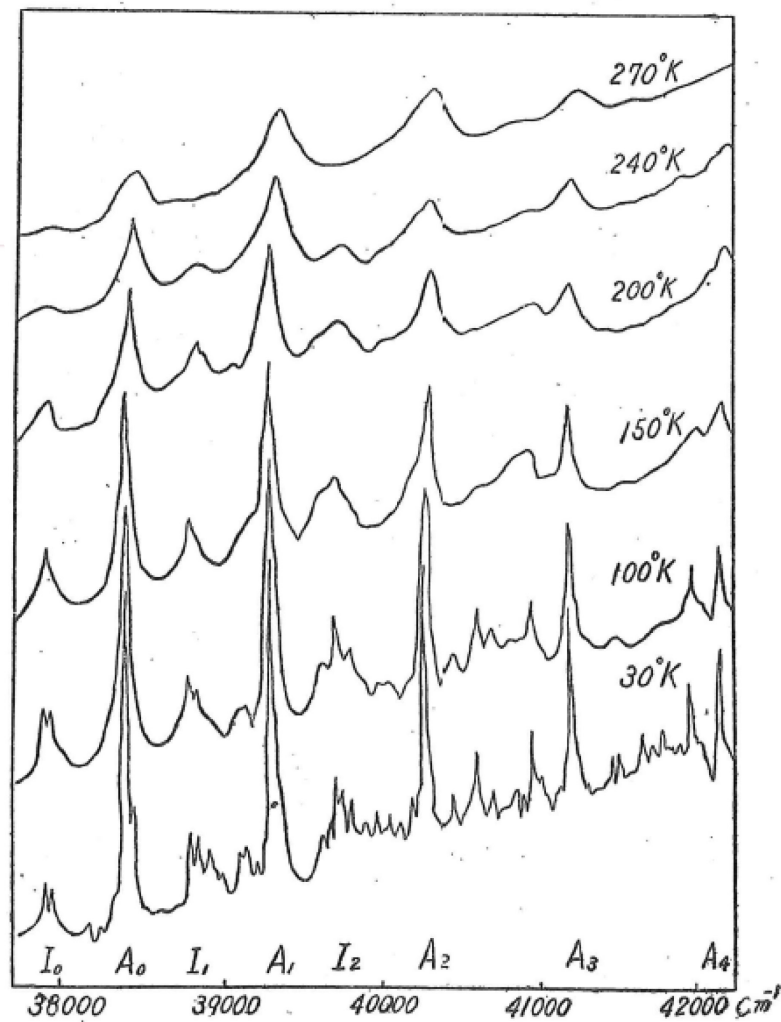
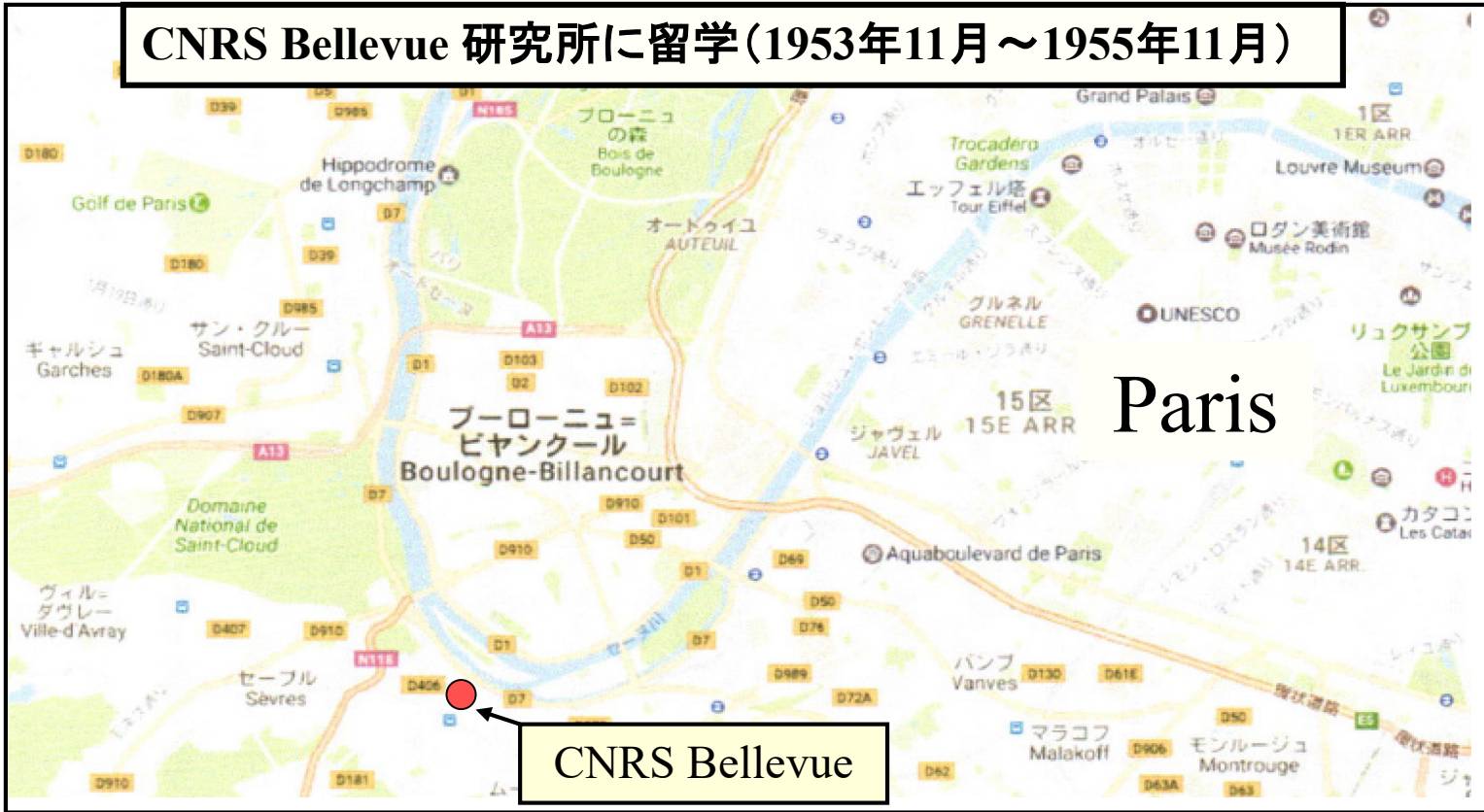


Fig. 2. Microphotometer curves of benzene band.



# CNRS Bellevue 研究所に留学(1953年11月～1955年11月)



## CNRS Bellevue 研究所

Prof. L. Couture研究室で金属錯体の線状吸収スペクトルの研究に従事

Ikuji Tsujikawa and Lucienne Couture, Observation Optique d'un Changement de Phase du Fluosilicate de Manganese Hexahydrate, *J. Phys. Radium*, **16**, 430 (1955).



## 菅野暁博士 (1928-2014)

1954年

・配位子場理論と田辺・菅野ダイヤグラム

1958年

・ルビーR線の実験および理論

1961-1988年

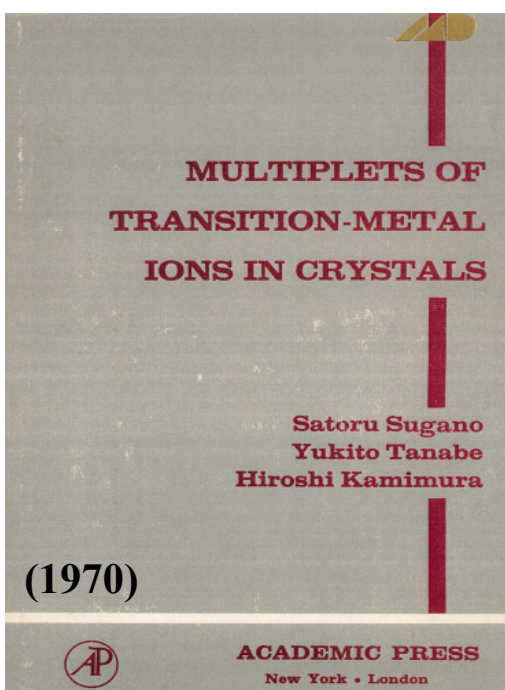
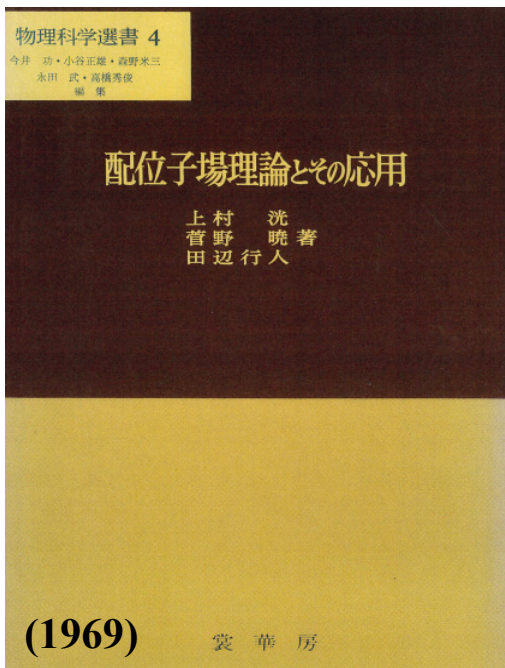
・東大物性研究所 助教授・教授

1989-1994年

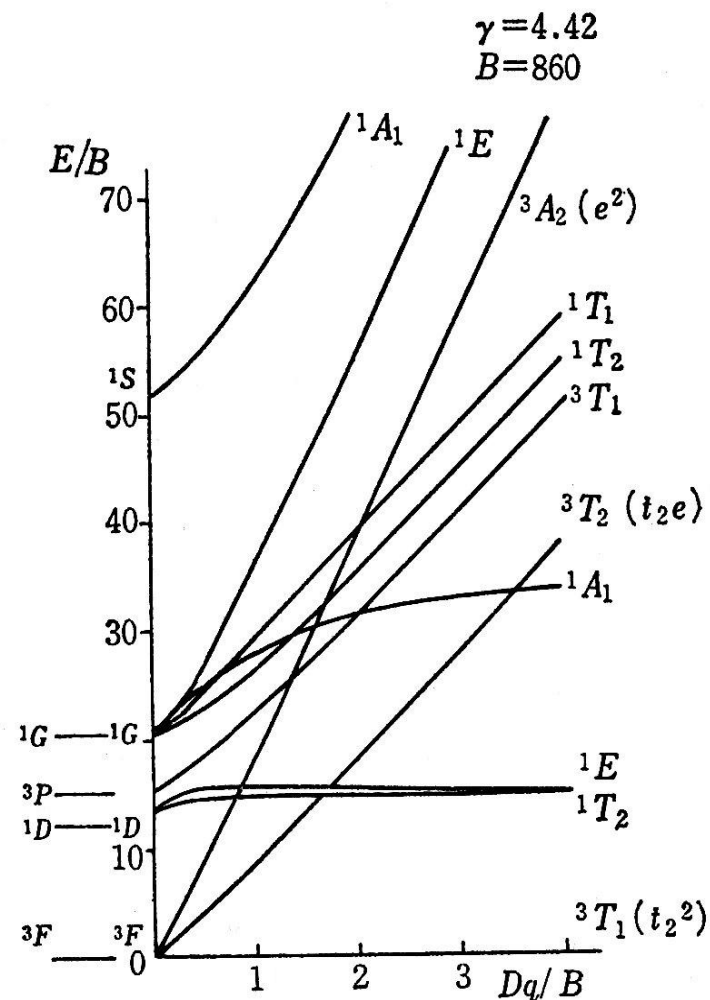
・姫路工業大学 理学部長

2014年

・叙勲(瑞宝中綬章)



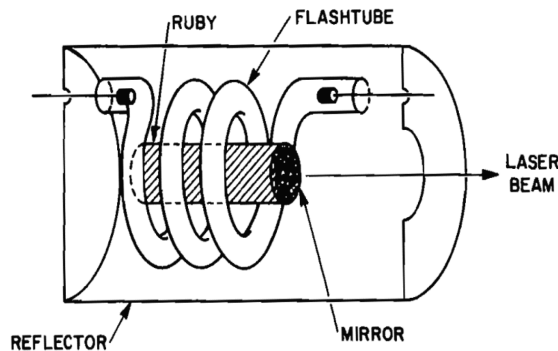
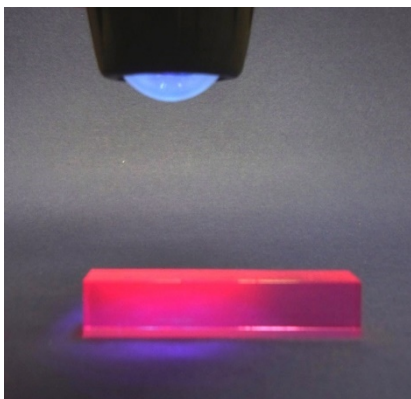
## d<sup>2</sup> 電子系の田辺・菅野ダイヤグラム



Y. Tanabe, S. Sugano, On the absorption Spectra of Complex Ions, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 766-779 (1954)



ルビーの発光: 宝石のルビーは光を照射すると、3d電子が波長694 nmの強い蛍光を発する. この蛍光を利用して1960年、世界最初のレーザー光線が生まれた.



S. Sugano, I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13, 899 (1958).

Absorption Spectra of  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Part B. Experimental Studies of the Zeeman Effect and Other Properties of the Line Spectra

By Satoru SUGANO

Department of Physics, Faculty of Science  
University of Tokyo, Tokyo

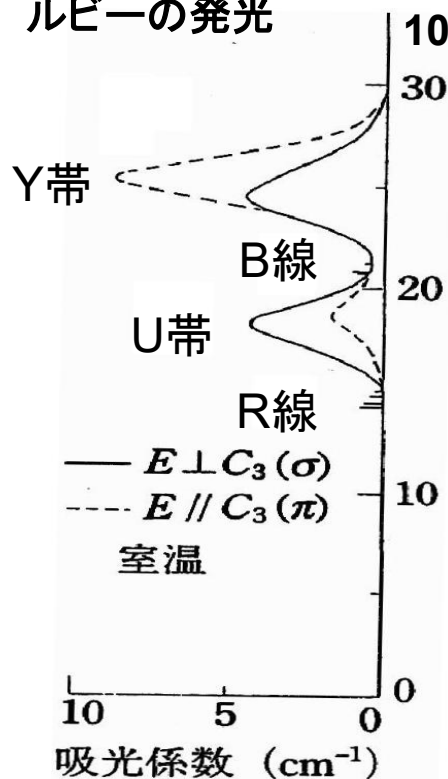
and Ikuji TSUJIKAWA

Research Institute for Iron, Steel and Other  
Metals, Tohoku University, Sendai

(Received April 5, 1958)

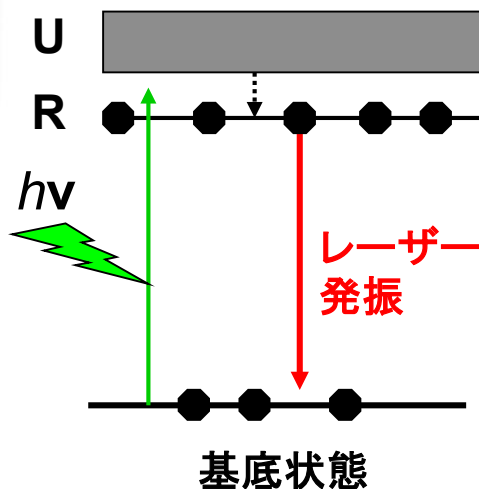
The absorption intensities, widths and wave-numbers of  $R_1$ ,  $R_2$  and  $B_1$ ,  $B_2$  lines of  $\text{Cr}^{3+}$  in ruby for the polarized light  $E \perp C_3$  and  $E \parallel C_3$  are experimentally studied at  $20^\circ\text{K}$  and  $4.2^\circ\text{K}$ . Zeeman effect is also studied, using a magnetic field  $H_0=24,000 \phi$ , for both  $R$  and  $B$  lines. The Zeeman effect has not been observed yet for the  $B$  lines, while Lehmann has already observed the Zeeman effect for  $R$  lines. In our results of  $R$  lines, the quantitative aspects of Lehmann's experiment are improved. The comparison is made with the theoretical results given in Part A and it is shown that nice agreements can be obtained when suitable assignments of the spectra are adopted and when fairly large  $g$ -shifts of the excited states are introduced.

ルビーの発光



ルビーレーザーの原理

R線に占有された電子数が基底状態の電子数より多くなる(逆転分布)と、レーザー発振が起こる.



§ 1. Introduction

Among the bound transition metal ions which show extremely narrow absorption spectra e.g.,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  in complex salts or  $\text{Cr}^{3+}$  impurity in oxide crystals, ruby  $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$  seems to be the most appropriate material, as explained in § 1 of the first paper of this series, to start the studies of these line spectra.

The general behaviour of the many absorption and emission spectra of ruby has been revealed by the original work of Deutschbein.<sup>1)</sup> From this we know that, among the numerous observed spectra,  $R_1$ ,  $R_2$  lines in the red region and  $B_1$ ,  $B_2$  in the blue region are conspicuously strong and sharp. Especially on  $R_1$ ,  $R_2$  lines, Lehmann<sup>2)</sup> has examined their optical Zeeman effect at  $83^\circ\text{K}$  and

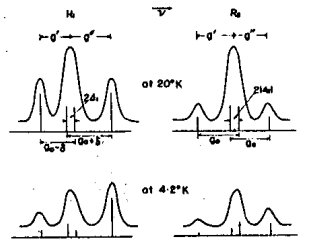


Fig. 4 (a) case I:  $\text{Ho}^{3+}\text{Cr}^{3+}$ ,  $E \perp C_3$

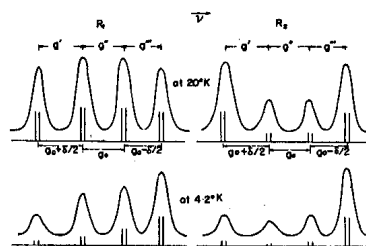


Fig. 5 (a) case III:  $\text{Ho}^{3+}\text{Cr}^{3+}$ ,  $E \parallel C_3$

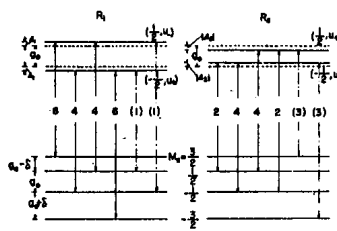


Fig. 4 (c) transition-diagrams: —  $E \perp C_3$ , - - -  $E \parallel C_3$

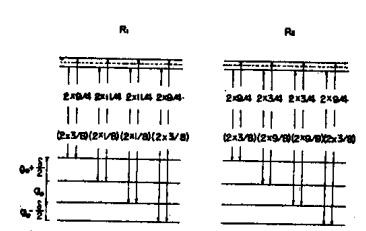
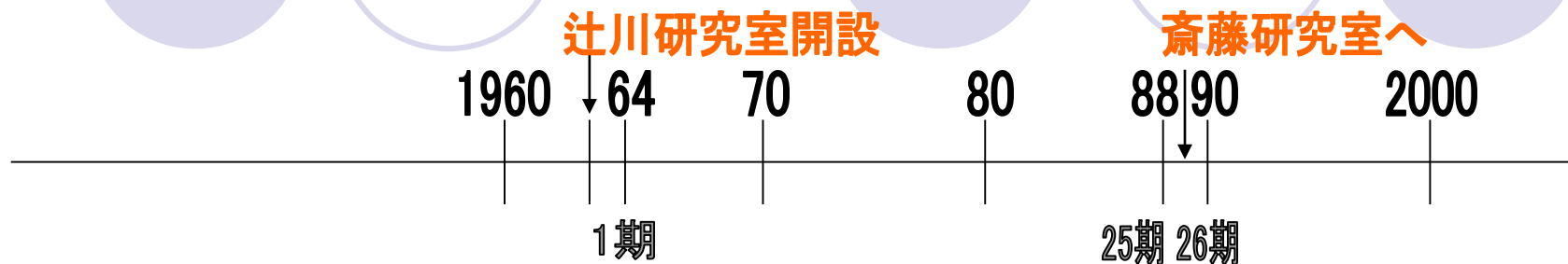


Fig. 5 (c) transition-diagrams: — both  $E \perp C_3$  and  $E \parallel C_3$ ,  $\text{Ho}^{3+}\text{Cr}^{3+}$

# 分光化学講座の歴史



## 教授 (辻川 郁二)

東大・理・化学・水島研 → 東北大金研 →

辻川 郁二	齋藤 軍治
-------	-------

## 助教授 (村尾 剛)

北大・理・物理・松原研 → 東北大通研 →

定年退官 東大物性研より

村尾 剛	小島	矢持 秀起
------	----	-------

## 助手 (阪 敏郎)

京大・理・化学・後藤研 →

大阪府立大学へ 東大教養学部へ

阪 敏郎
------

## 助手 (小林 はな子)

お茶の水女子大 → 東北大金研 →

定年退官(逝去)

小林 はな子	小島 憲道	近藤	前里
--------	-------	----	----

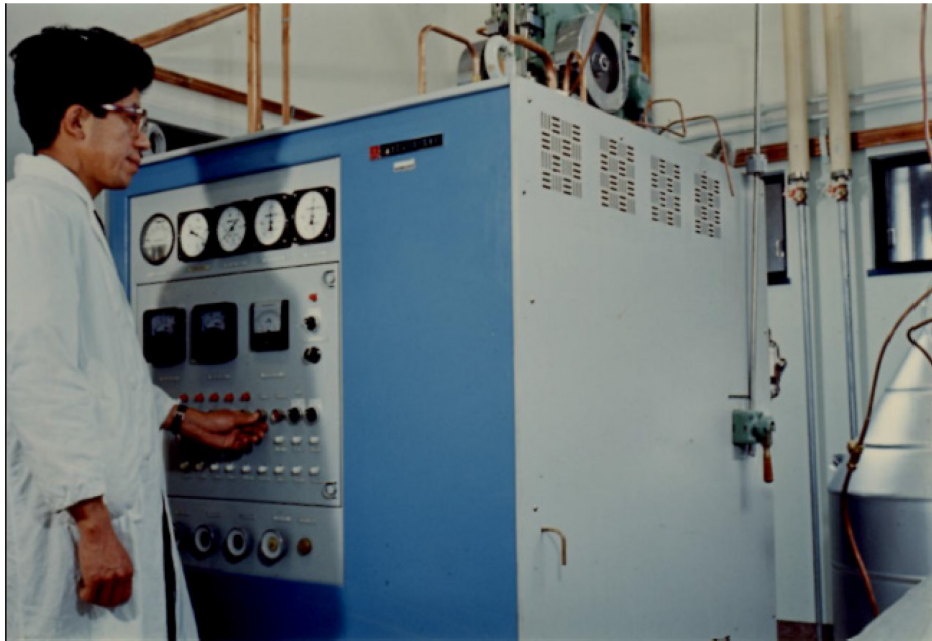
科学文献  
情報センターへ

矢持 秀起

東大物性研より

## 京都大学理学部附属施設・極低温研究室 とヘリウム液化機の実現

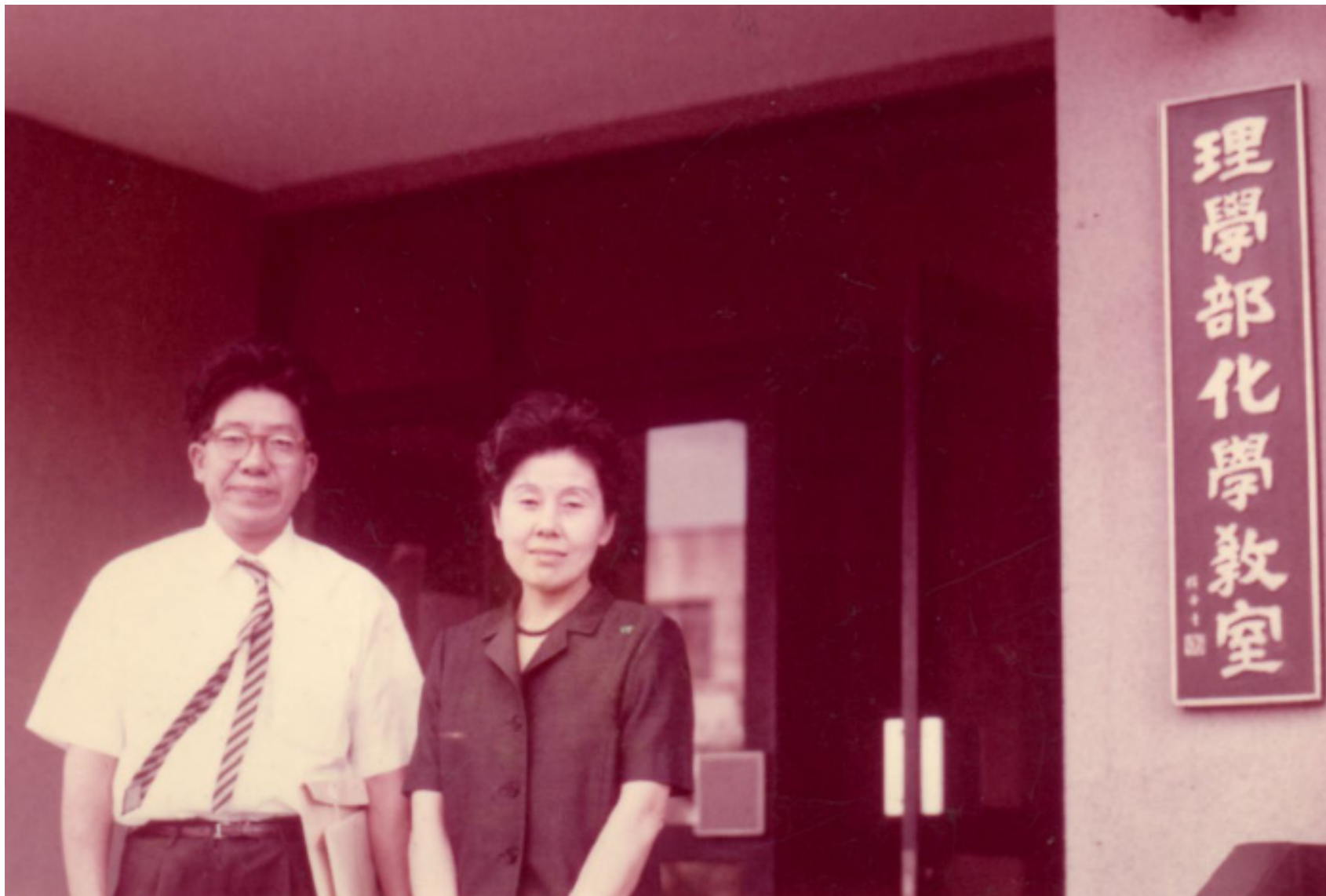
1963年、辻川先生は京都大学理学部化学教室に赴任されると直に京都大学理学部物理学教室に赴任された長谷田先生と一緒にヘリウム液化装置の概算要求実現のために奔走され、1964年にコリンズ社製ヘリウム液化装置が導入されるとともに京都大学理学部化学教室附属施設として極低温研究室が設置された。



辻川先生によるヘリウム液化装置の運転



京都大学理学部附属施設・極低温研究室  
の開所式(1964年7月2日)



Prof. Ikuji Tsujikawa and Dr. Hanako Kobayashi (1967)



# 新物理学シリーズ 7 『磁性』 金森順次郎著（培風館）

120

6. 磁気異方性

図 6-10 のような場合は、スピンはいつも容易軸方向にある。したがって Ising 模型的である。Ising 模型が成り立つ反強磁性体の磁化過程としておもしろい例は、**Kobayashi (小林) と Haseda (長谷田)** によって発見

された  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (図 6-11) である。低温では磁化が階段状に増加し、反強磁性状態と強磁性状態との中間に、強磁性状態の  $1/3$  の磁化をもつ中間状態が出現する。この物質は、 $-\text{Co}-\text{Cl}_2-\text{Co}-\text{Cl}_2-$  のような鎖からできていると考えるとよい。一つの鎖の上の  $\text{Co}^{2+}$  は互いに強磁性的な強い相互作用をもち、互いに平行である。図 6-12 に結晶の

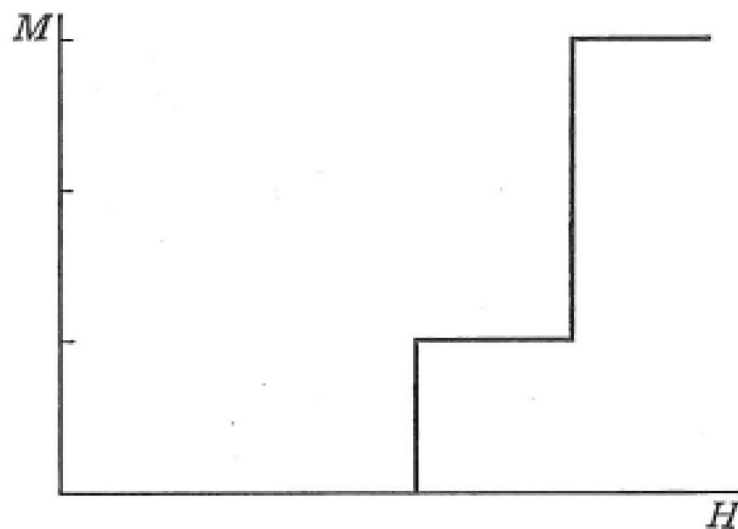


図 6-11  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の容易軸方向の磁化過程 (絶対零度)

鎖に垂直な面での鎖の配置を示した。この 2 次元模型で、図に示したように、鎖と鎖の間に反強磁性的な相互作用が働く。図 6-12 に、あわせて各



村尾剛先生と阪敏朗先生(出雲路(奥川)芳子秘書の送別会(楽友会館, 1972))

# 辻川先生と村尾先生によるルビーを用いた光冷却の可能性の論文 (1963)

## Possibility of Optical Cooling of Ruby

By Ikuji TSUJIKAWA

*Research Institute for Iron, Steel and Other Metals  
Tohoku University, Sendai*

and Tsuyoshi MURAO\*

*Research Institute of Electrical Communication,  
Tohoku University, Sendai*

(Received December 6, 1962)

The possibility of cooling by an optical process of ruby is pointed out. When  $\text{Cr}^{3+}$  ions in ruby are optically pumped by photons with a given energy and emit photons with higher energies, the lattice energy can be extracted as light, so that a cooling effect appears. If some possible heating effects did not overcome this cooling effect, the temperature would be actually reduced. Cooling rates and cooling capacities are given. If we could have light input powers  $10^{-1}$  Watt or  $10^{-2}$  Watt for optical pumping, it might be possible to cool from  $80^\circ\text{K}$  or  $20^\circ\text{K}$  to temperatures below  $1^\circ\text{K}$ , respectively. Technical problems and possible heating effects are discussed.

### § 1. Introduction

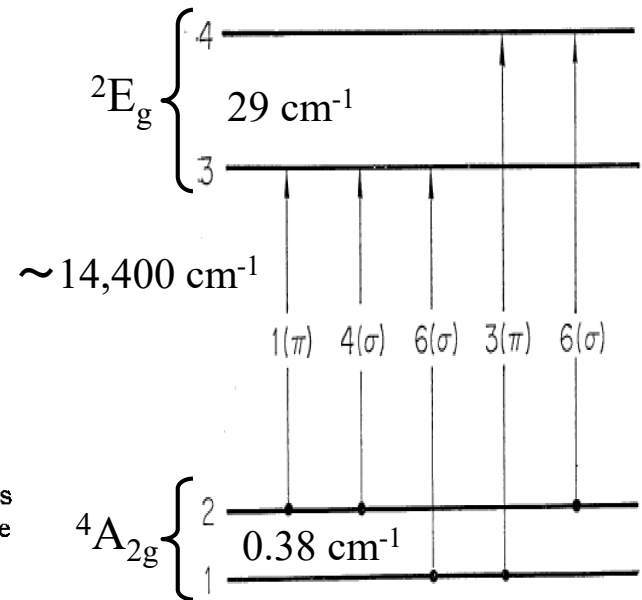
In 1946, P. Pringsheim<sup>1)</sup> and S. Vavilov<sup>2)</sup> pointed out the possibility of optical cooling for fluorescent solids, and L. Landau<sup>3)</sup> developed the thermodynamic treatment of this problem. In 1961, S. Yatsiv<sup>4)</sup> considered the same problem by treating gadolinium salts as an example. For ruby, continuous optical maser was operated recently with success<sup>5)</sup> so that it became possible to use intense monochromatic light for optical pumping. If the cooling effect in an optical process could overcome some possible heating effects, the temperature should actually decrease. The purpose of this paper is to give an estimation of cooling rates and cooling capacities of the

ruby and to discuss some technical problems and heating effects which may occur or are inevitable.

### § 2. Calculation of Cooling Rates and Cooling Capacities

The energy diagram of the  $\text{Cr}^{3+}$  ion in a ruby<sup>6)</sup> is shown in Fig. 1. At the usual temperature the ions occupy levels 1 and 2. Let the ions in the level 2 be excited to the level 3 by optical pumping with photons  $h\nu_{23}$ . Denote the transition probabilities of induced absorption and induced emission by  $W$ , those of spontaneous emission by  $A$ 's and those under the influence of thermal motion of the lattice by  $\omega$ 's. The  $\omega$ 's correspond to the inverse spin-lattice relaxation times.  $\Delta_{21}$  and  $\Delta_{43}$  are respectively initial splittings of the

I. Tsujikawa and T. Murao,  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**, 503 (1963)



\* Now at the Institute for Atomic Research, Iowa State University, Ames, Iowa, U.S.A.

# “Laser cooling: fundamental properties and application”

G. Nemova (Ed.) Singapore: Pan Stanford Publishing (2016).

## The history of laser cooling

In 1960, the emergence of a laser, the source of light with a narrow spectral power distribution, became the next important step for the practical realization of the optical refrigeration.

In 1963, Tsujikawa and Murao proposed that running a ruby laser, which is based on a *transition metal* (TM) doped host ( $\text{Cr}^{3+}$ -doped Alumina), in reverse might result in cooling (Tsujikawa & Murao 1963). Later spectroscopic analysis of ruby shows Stokes sidebands, which would completely suppress any cooling effects (Nelson & Sturge 1965).

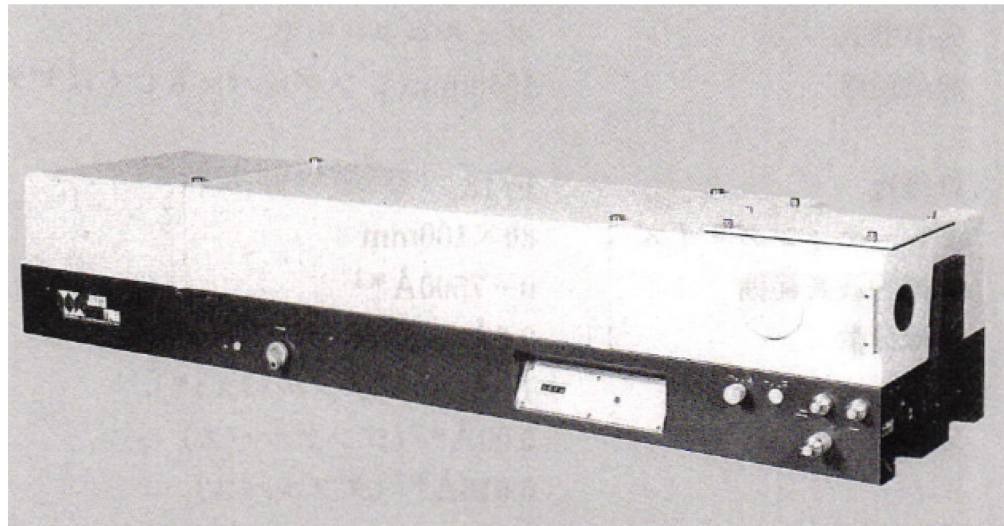
In 1968, Kushida and Geusic (Kushida & Geusic 1968) in an attempt to cool a  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG crystal observed a reduction of heating.



# 辻川研究室における阪敏朗先生(1937-2002)の功績

共著論文:43 編

- ・大型高分解能分光器(焦点距離 6 m)の製作
- ・パルスマグネットの製作とパルス強磁場ゼーマン効果用写真分光器の製作
- ・CT-100光電測光分光器(日本分光)の導入
- ・高分解能分光器THR-1500 (Jobin Yvon社(仏))の導入  
(Jobin Yvon社(仏)を視察、THR-1500の購入交渉)
- ・THR-1500分光器のコンピュータ制御(機械語)
- ・ヘルムホルツ型超電導マグネットと大型金属ジュワー購入交渉

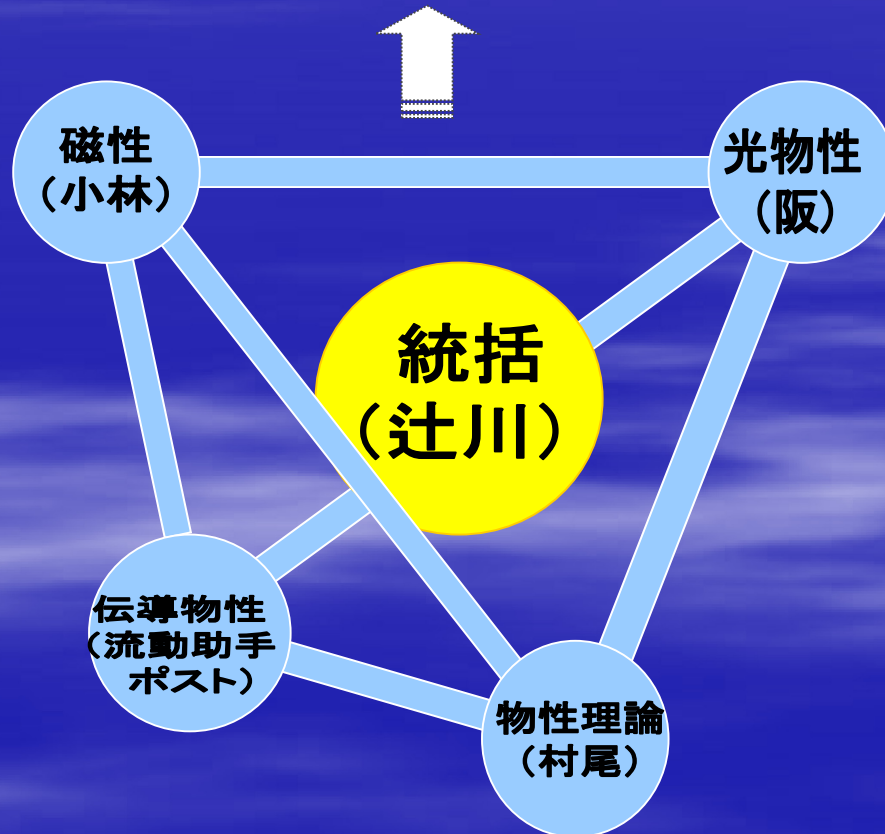


高分解能分光器THR-1500 (Jobin Yvon社(仏))

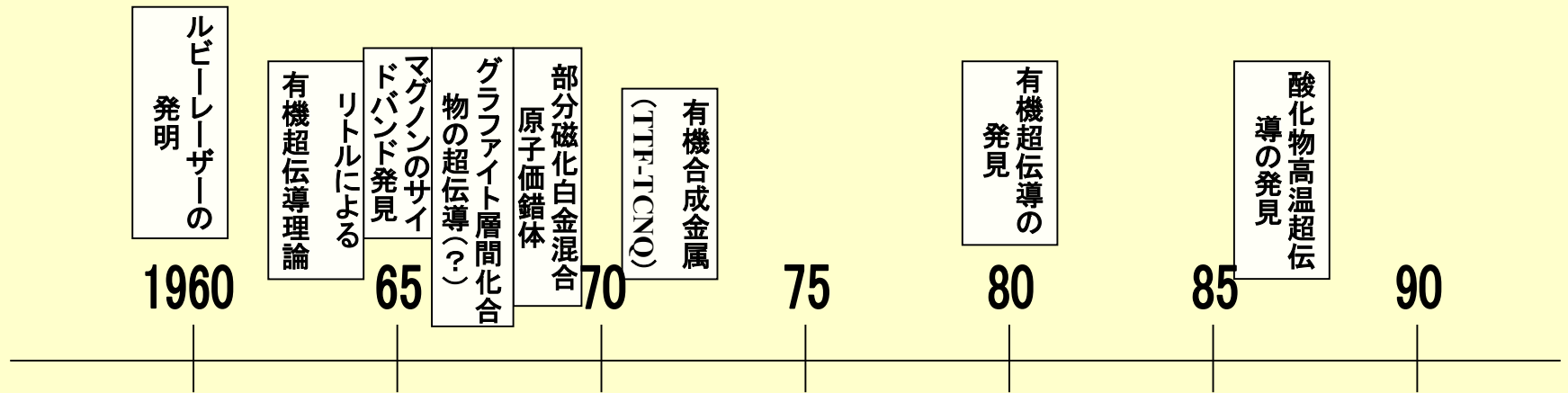
# 辻川研究室開設時の理念(1964)

新しい物性現象の開拓と  
そのメカニズムの解明

辻川先生の夢  
励起子を媒介にした  
超伝導  
(Littleモデル)



# 研究テーマの変遷



## 光グループ

常磁性体の光スペクトル

磁気秩序状態の光物性

ハロゲン架橋混合原子価錯体の光物性

金混合原子価錯体の電子物性

## マグネグループ

低次元磁性体

グラファイト層間化合物の超伝導

ミスフィット層間化合物の電子物性

部分磁化白金混合原子価錯体の電子物性

三元系銅化合物の電子物性

# 辻川研究室黎明期の修士論文題目

卒業年		氏名	修論題目
昭和40年	1965年	上坂 保太郎	セシウムクロム明ばんの吸収線とゼーマン効果
〃	〃	加藤 聰子	遷移金属錯体の結晶状態における旋光分散
〃	〃	腰塚 直巳	タリウムクロムミヨウバンの線状吸収とゼーマン効果
〃	〃	玉谷 正昭	グアニジンクロム硫酸塩(GCrSH)における線状吸収のゼーマン効果と希釈効果
昭和41年	1966年	大橋 憲太郎	ヘキサアンミクロミウムクロロ銅錯体の磁性
〃	〃	堅田 玄青	Cr(Py) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> のLiq He温度領域および断熱消磁温度領域における磁性
〃	〃	飛田 真功	エタノールアミン類の誘電的性質
〃	〃	平松 徹	MnTiF <sub>6</sub> ・6H <sub>2</sub> Oの可視線状吸収スペクトル
〃	〃	片岡 韶子	マンガン錯体の可視線状吸収スペクトル
昭和42年	1967年	原田 正文	Cs <sub>3</sub> CoCl <sub>5</sub> 及びCs <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> 単結晶の線状吸収及びZeeman効果
〃	〃	堀場 正雄	ビス(1-オキシアンスラキノン)ニッケルの磁性
昭和43年	1968年	平松 博久	遷移金属の酸化物・硫化物の電子線回折
〃	〃	堀場 裕子	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> CoCl <sub>4</sub> 単結晶の線状スペクトルとZeeman効果
〃	〃	吉田 和悦	MnCl <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> Oの可視線状スペクトル
〃	〃	中川 雄嗣	CsMnCl <sub>3</sub> ・2H <sub>2</sub> Oの可視吸収スペクトル
昭和44年	1969年	榎 敏明	Cox Mg <sub>1-x</sub> SO <sub>4</sub> の磁性
〃	〃	櫻谷 敏和	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O単結晶のE.S.Rと可視吸収スペクトル
〃	〃	三浦 康男	Ni(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> Oの可視吸収スペクトル
昭和45年	1970年	出雲路 敬明	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> MnCl <sub>4</sub> の線状吸収スペクトル
〃	〃	内藤 秀気	MnCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O, MnCl <sub>2</sub> ・2NC <sub>3</sub> H <sub>3</sub> の磁性



# 焦点距離 6 m の高分解能写真分光器 の製作と大電磁石による極低温ゼー マン効果の研究

## ZeeMan Effect of Absorption Line of CsCr Alum

Yasutaro UESAKA, Toshiro BAN and Ikuji TSUJIKAWA

Department of Chemistry, Faculty of Science  
Kyoto University, Kyoto

(Received August 22, 1970)

The Zeeman effect of a sharp line in the red region of cesium chromium alum was investigated at low temperatures, using the magnetic fields up to 27 kOe, which were applied parallel to the [100], [111], and [110] axes. The  $g$  values and the quantization axis of the excited state of a  $\text{Cr}^{3+}$  ion were determined. Comparing the experimental Zeeman patterns with the theoretical ones on the basis of the ligand field theory, it is concluded that the absorption line corresponds to the magnetic dipole transition from the ground state  ${}^4A_2$  to the excited state  $E(^2E)$ . Although the transition from the ground state  ${}^4A_2$  to the excited state  $2\bar{A}(^2E)$  is not observed, it is suggested that the energy separation between the two states  $2\bar{A}(^2E)$  and  $E(^2E)$  is much larger than  $3.5 \text{ cm}^{-1}$ .

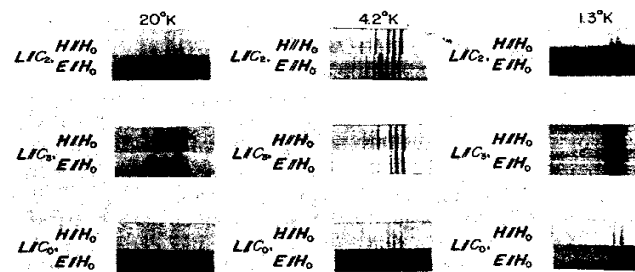


Fig. 1. The experimental Zeeman patterns with  $H_0 // C_0$  and  $L // C_2, C_3$ , and  $C_0$  at  $T=20^\circ\text{K}$ ,  $4.2^\circ\text{K}$ , and  $1.3^\circ\text{K}$ .  $H$  and  $E$  denote the magnetic and electric vectors of the incident light, respectively.

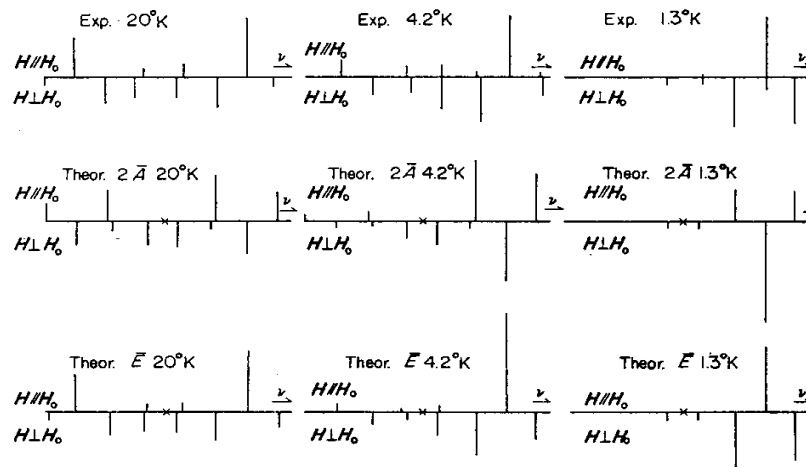
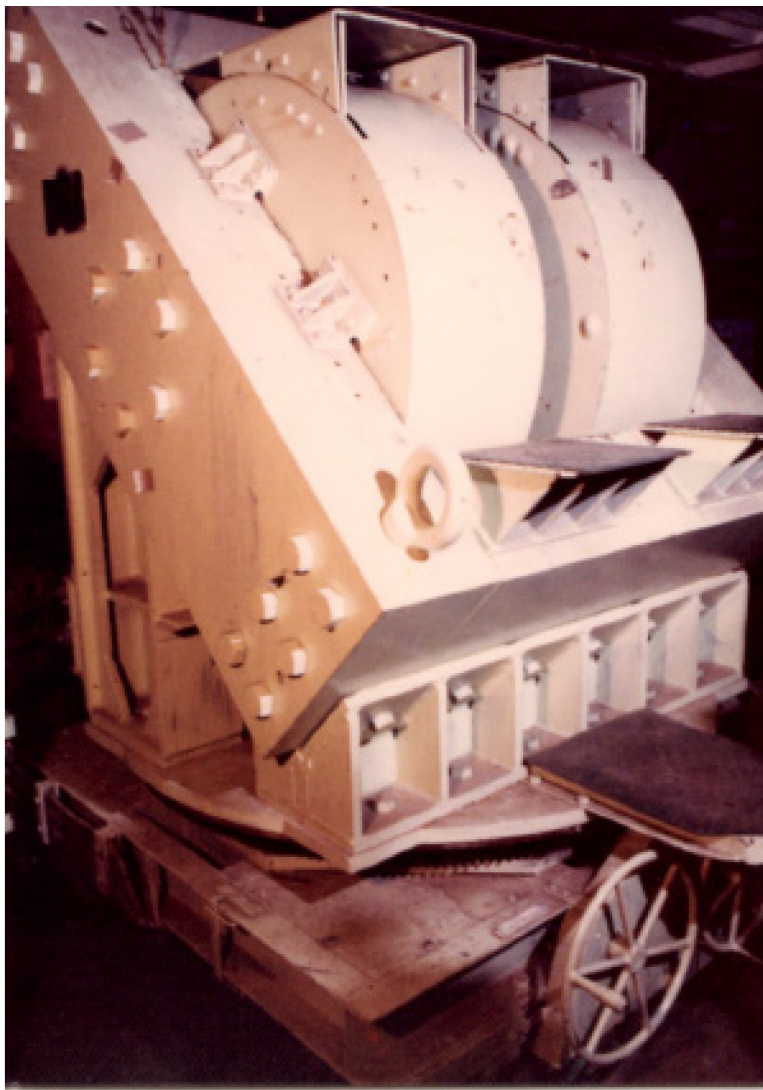
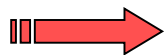


Fig. 4. The experimental and calculated Zeeman patterns with  $H_0 // C_2$  at  $T=20^\circ\text{K}$ ,  $4.2^\circ\text{K}$ , and  $1.3^\circ\text{K}$ .  $x$  denotes the zero field position of the  $R$  line.



## 常磁性体の 光スペクトル



## 磁気秩序状態の 光物性

- ・遷移金属錯体(Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II))における線状吸収スペクトル(スピン禁制d-d遷移)の配位子場理論による解明

- ・線状吸収スペクトルのゼーマン効果およびパッシェンバック効果の研究

- ・ヤーン・テラー効果の分光学的研究

- ・キラル構造を持つ遷移金属錯体の旋光分散の研究

- ・磁気秩序状態におけるフレンケル励起子の研究

- ・励起子・スピン波複合励起の研究

- ・磁壁ソリトンの分光学的研究

- ・スピンプラストレーションの分光学的研究

- ・スピンプロップ転移を利用したd-d遷移の微細構造の完全帰属

Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor\*

W. A. LITTLE

Department of Physics, Stanford University, Stanford, California

(Received 13 November 1963; revised manuscript received 27 January 1964)

London's idea that superconductivity might occur in organic macromolecules is examined in the light of the BCS theory of superconductivity. It is shown that the criterion for the occurrence of such a state can be met in certain organic polymers. A particular example is considered in detail. From a realistic estimation of the matrix elements and density of states in this polymer it is concluded that superconductivity should occur even at temperatures well above room temperature. The physical reason for this remarkable high transition temperature is discussed. It is shown further that the superconducting state of these polymers should be distinguished by certain unique chemical properties which could have considerable biological significance.

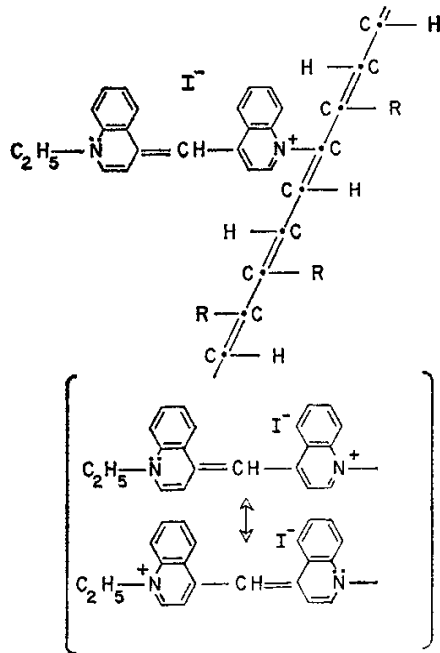


FIG. 3. Chemical structure of the proposed superconducting organic polymer. At each point *R* on the spine a similar side chain to the one shown is attached. These side chains are resonating hybrids of the two extreme structures shown in the inset. The positive charge resonates between the two nitrogen sites as illustrated.

EXCITONIC SUPERCONDUCTIVITY - THE MISSING LINK

W.A. Little

Physics Department, Stanford University, Stanford, CA 94305, U.S.A.

Résumé- On discutera les facteurs qui déterminent la constante de couplage excitonique et on montrera que, généralement, elle est petite. Néanmoins, on montrera qu'en choisissant les systèmes et ses niveaux énergétiques soigneusement, un couplage fort devrait être possible. Dans ce cas, la superconductivité à plus hautes températures devrait exister.

Abstract- We discuss the factors which determine the strength of the excitonic coupling constant and show that, in general, it will be small. However, we show that by proper choice of the system and its energy levels, strong coupling should be possible. In this case superconductivity at higher temperatures should occur.

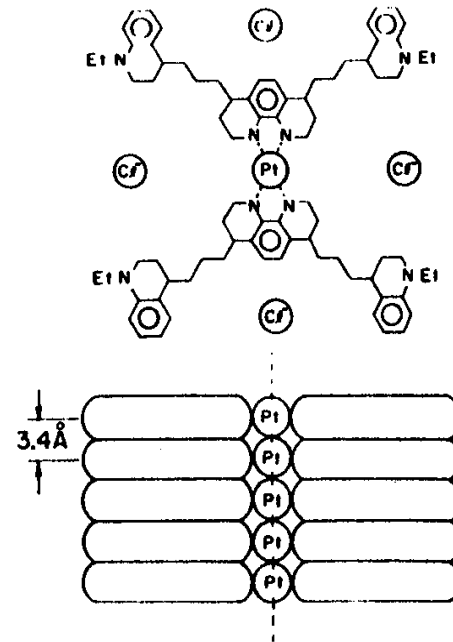
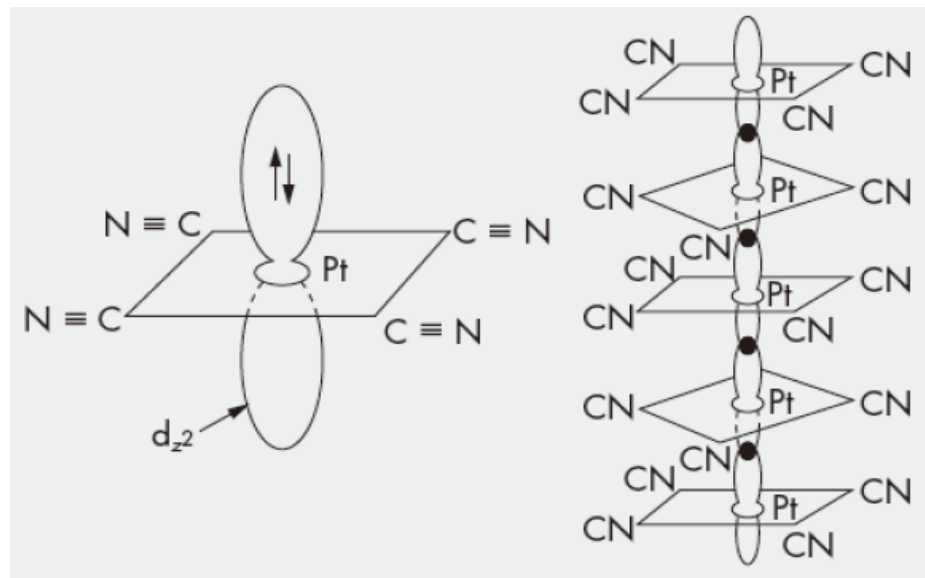
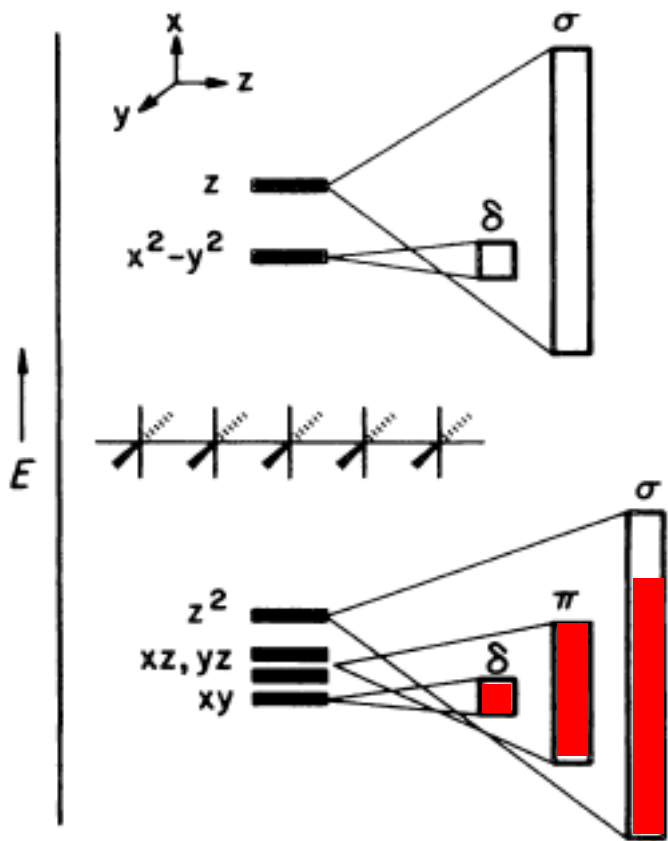


Fig.4 Later Model

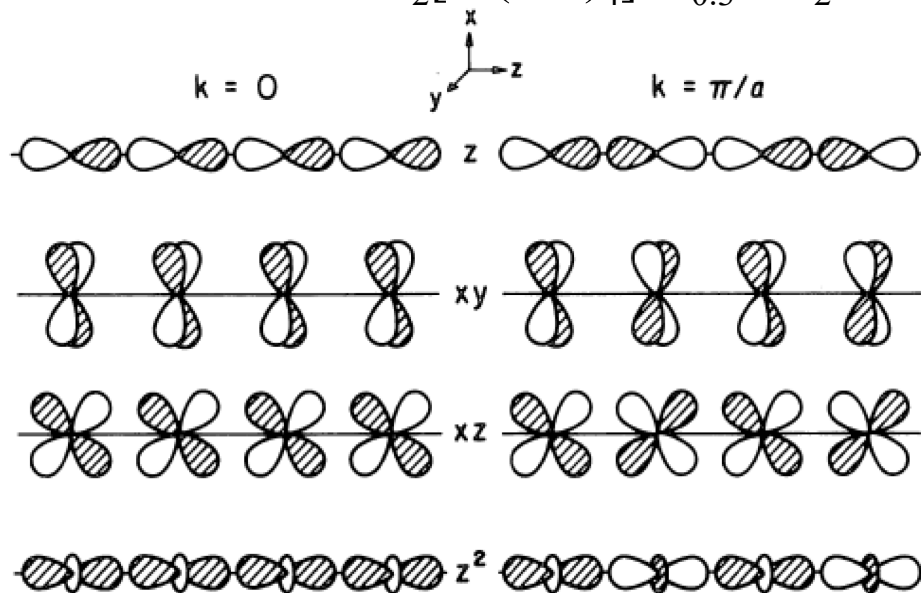


K. Krogmann, H.D. Hausen,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **358**, 67 (1968)

## Synthesis of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



## Linear chain of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ におけるPt-Pt間距離は0.335 nmであるが、 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ におけるPt-Pt間距離は0.288 nmとなり、Pt単体のPt-Pt間距離 0.277 nmに近い値となり、金属として振舞う。

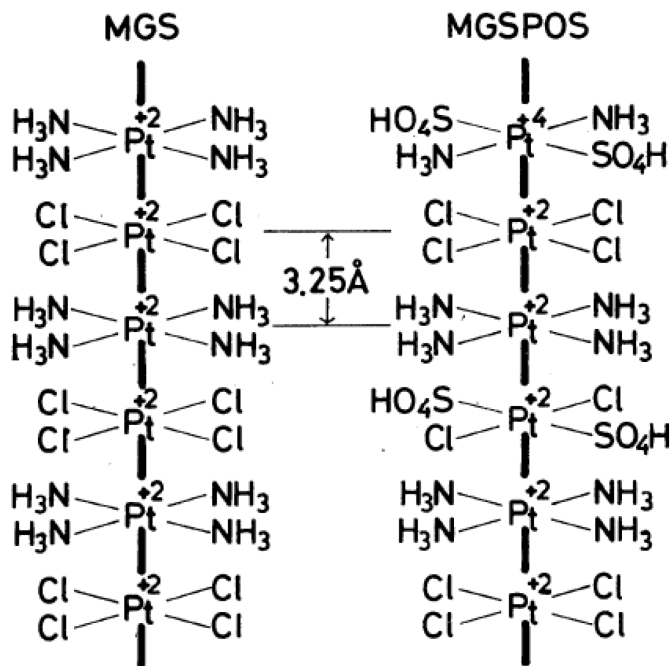
# Electrical Conductivity and Some Other Properties of the Partially Oxidized Salt of the Magnus Green Salt with the Formula $\text{Pt}_6(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_{10}(\text{HSO}_4)_4$

Ikuji TSUJIKAWA, Ryoza KUBOTA, Toshiaki ENOKI,  
Seiichi MIYAJIMA\* and Hanako KOBAYASHI

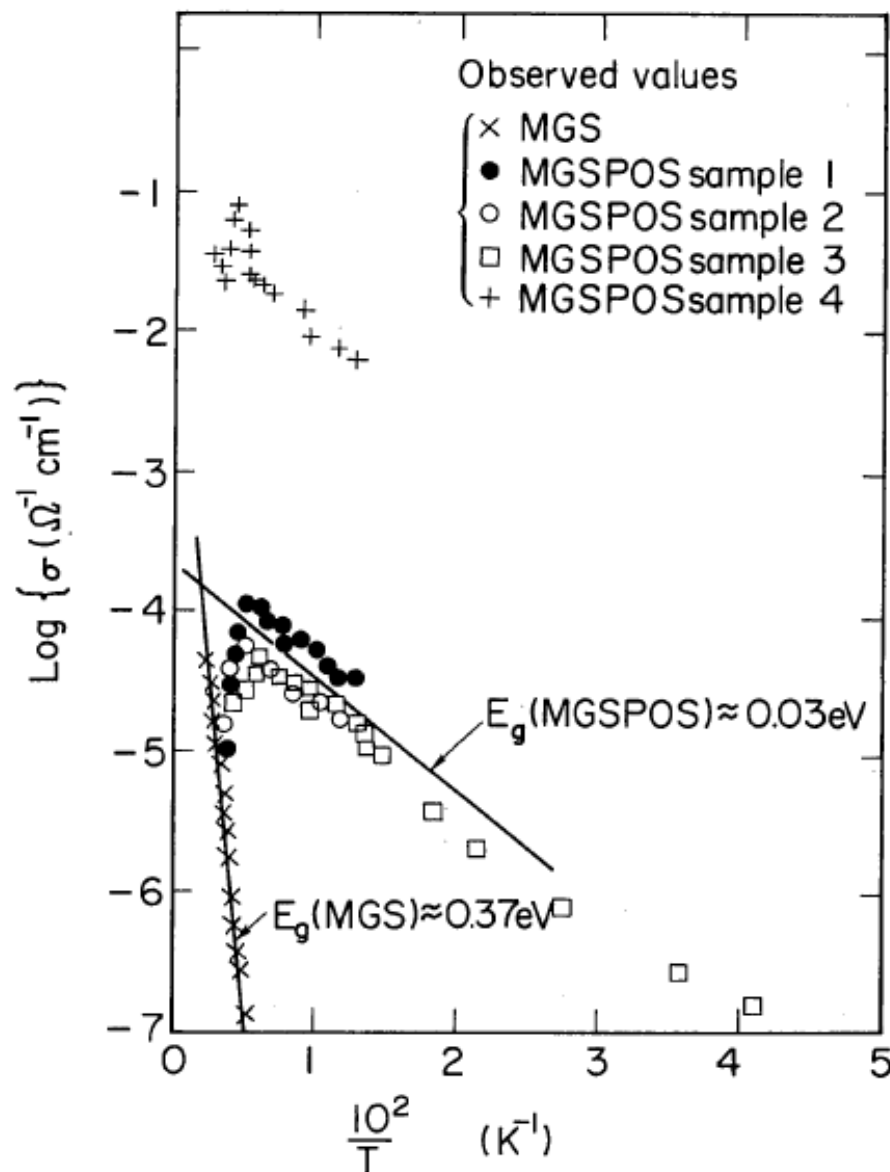
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto 606

(Received March 26, 1977)

The partially oxidized salt of the Magnus green salt with the formula  $\text{Pt}_6(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_{10}(\text{HSO}_4)_4$  was investigated as one-dimensional conductor. Results of the powder X-ray analysis are consistent with a chain structure proposed by Gitzel *et al.* The electrical conductivity shows a sharp peak between 190 and 200 K with peak value extending over  $10^{-1} \sim 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  depending on samples. The metal-semiconductor transition thus found is much less gradual than those in KCP and NMP-TCNQ. In one of our samples, another transition from semiconductor to metal on cooling takes place at about 250 K.



I. Tsujikawa, R. Kubota, T. Enoki, T. Miyajima, H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1459 (1977)





I. Tsujikawa, R. Kubota, T. Enoki, T. Miyajima, H. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **43**, 1459 (1977)

R. Kubota, H. Kobayashi, I. Tsujikawa, T. Enoki, *Int. J. Quantum Chem*, **18**, 1533 (1980).

R. Kubota, T. Enoki, I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 3592 (1982)

M. Tanaka, I. Tsujikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2773 (1986).

M. Tanaka, N. Kojima, Y. Ajiro, T. Ban, I. Tsujikawa, *Synth. Metals*, **19**, 967 (1987).

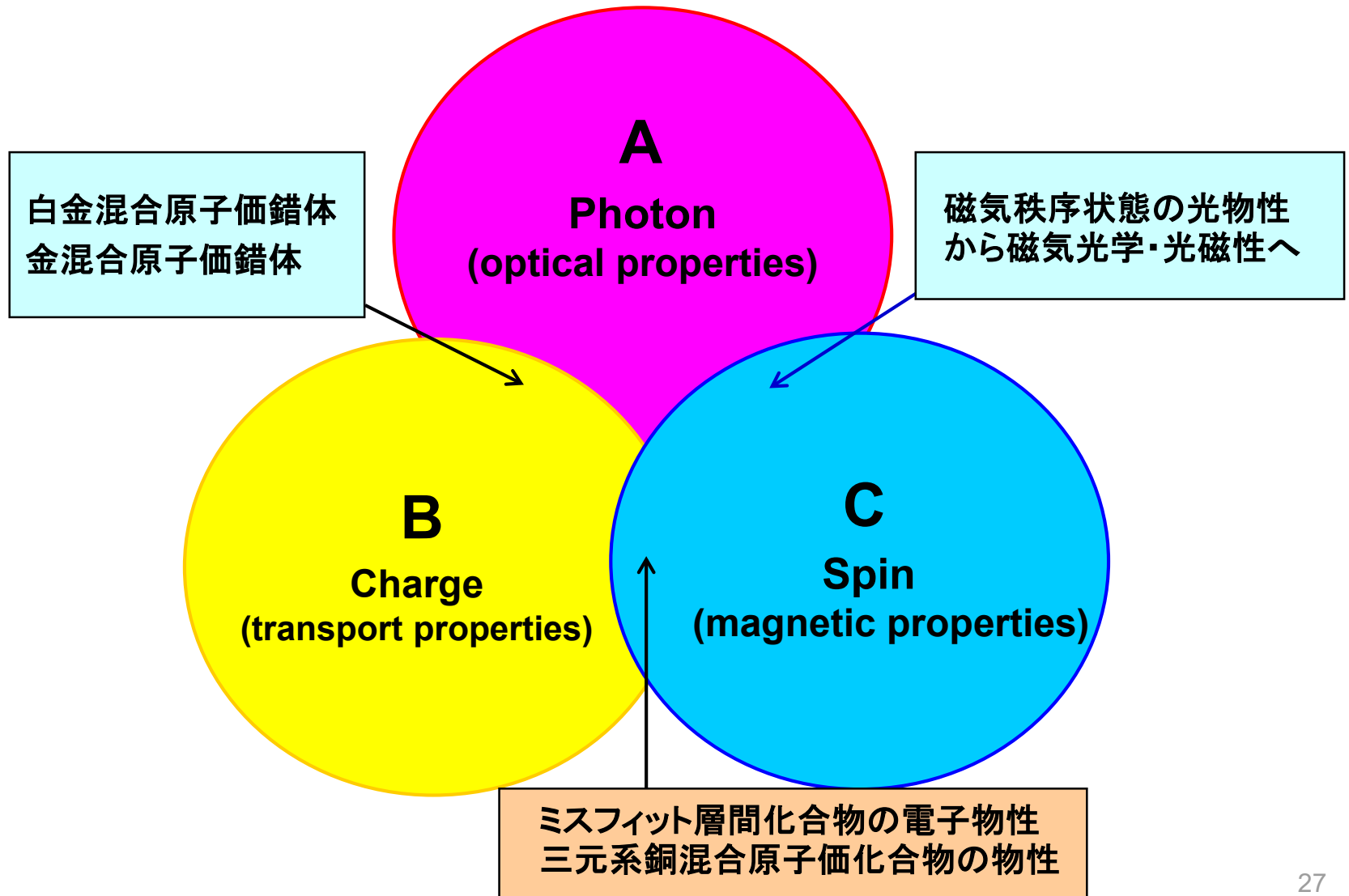
部分酸化一次元白金錯体の開発を行った学生

S. Miyajima, T. Enoki, R. Inoue (Kubota), Y. Takechi, M. Tanaka (Asano), S. Kutsumizu, U. Endo, S. Kibayashi, T. Nakamura, et al.

辻川研究室で開発された部分酸化一次元白金錯体

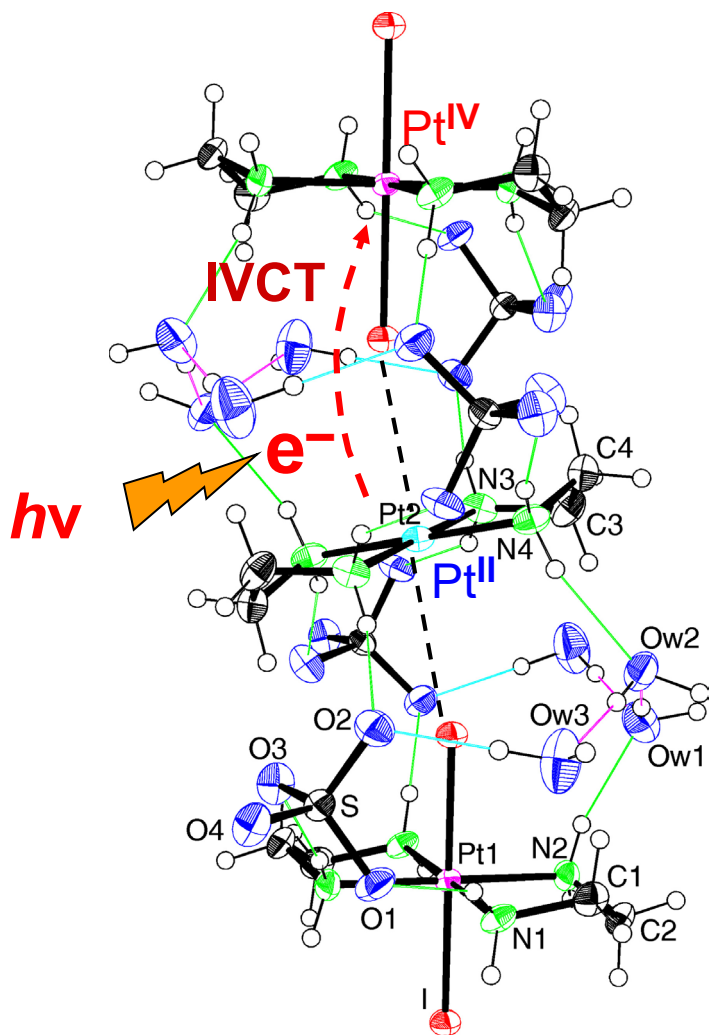


# 光グループとマグネグループの融合を目指した研究課題 混合原子価化合物, 伝導性・磁性ハイブリッドシステム



# ハロゲン架橋一次元白金錯体における光誘起ソリトンの発見

N. Matsushita, N. Kojima, T. Ban and I. Tsujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56, 3808 (1987).



Crystal structure of  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtI}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

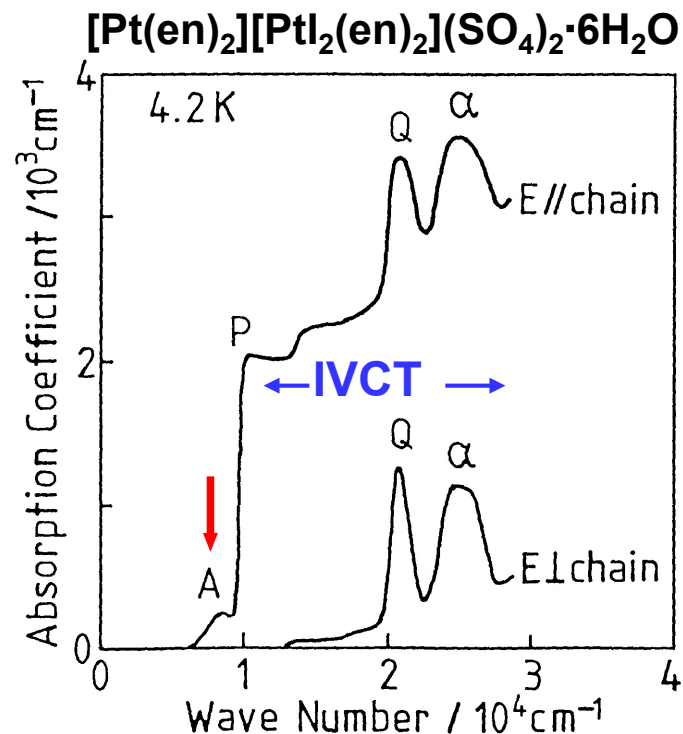


Fig. 2. Absorption spectra at 4.2 K in  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtI}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  $E$  denotes the electric vector of the incident light.

IVCT: Inter-valence charge transfer from  $\text{Pt}^{\text{II}}$  to  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

# ハロゲン架橋一次元白金錯体 における光誘起ソリトンの発見

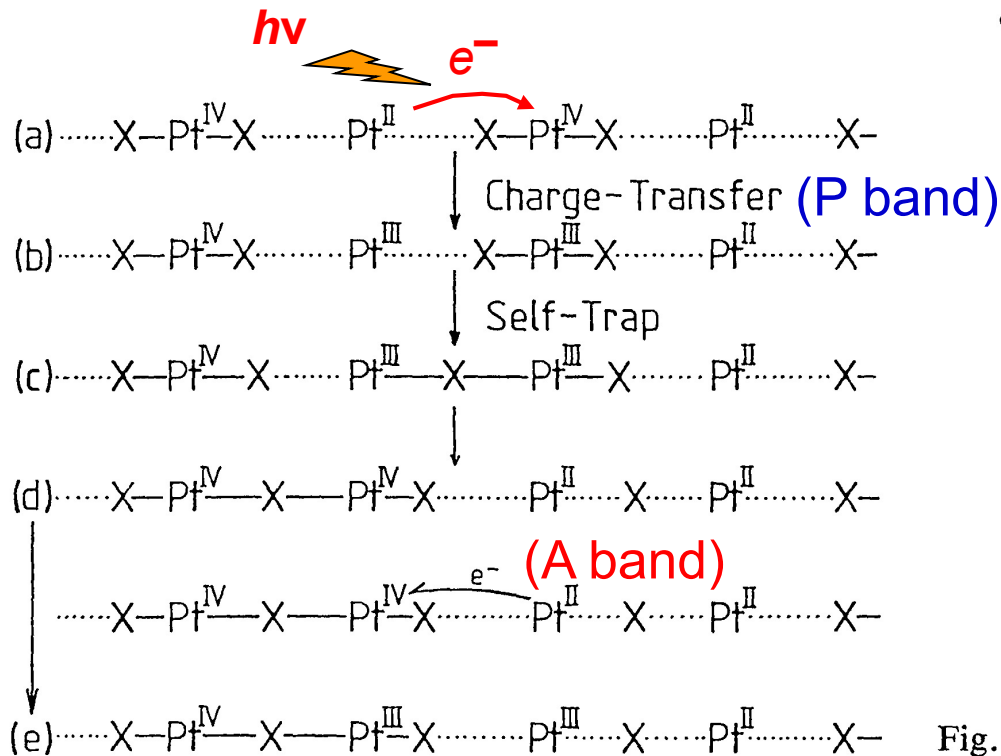


Fig. 5. A possible mechanism for the origin of the A-band in  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtI}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a) ground state, (b) intervalence charge-transfer exciton, (c) self-trapped exciton, (d) a mismatch of the Pt valence alternation, (e) another charge-transfer exciton.

## 結合交替の不整合(ソリトン)

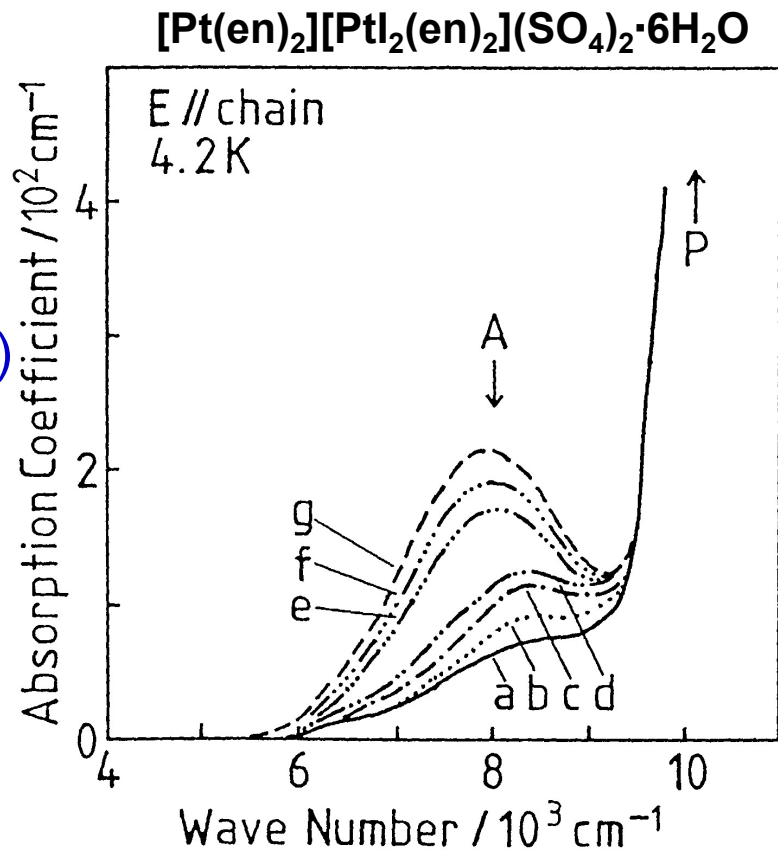


Fig. 3. Absorption spectra below the charge-transfer absorption edge for  $E//\text{chain}$  at 4.2 K by various measuring methods in  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtI}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . (a) —: method 1, (b)  $\cdots$ : method 2 (irradiated with the light above 8000 Å by filter IRD80B), (c)  $\cdots$ : method 2 (above 6800 Å by R68), (d)  $\cdots$ : method 2 (above 6300 Å by R63), (e)  $\cdots$ : method 2 (above 5000 Å by Y50), (f)  $\cdots$ : method 2 (above 4600 Å by Y46), (g)  $\cdots$ : method 3.

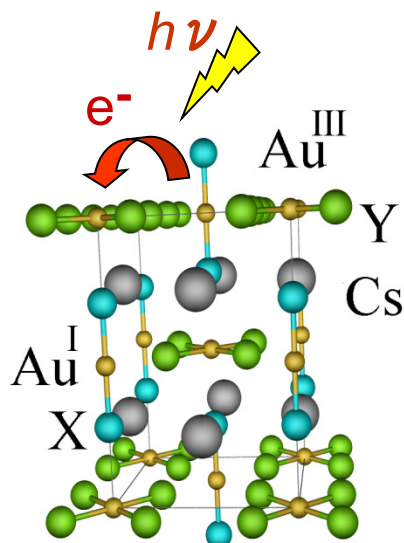
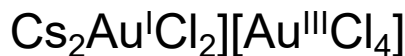


# 金混合原子価錯体における圧力誘起原子価転移の研究

金混合原子価錯体  $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{X}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{X}_4]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) における圧力誘起原子価転移、絶縁体-金属転移、準安定金属相の研究



黄金色



R: 反射率  
n: 屈折率  
k: 吸収係数

$$R = \frac{\{(n - 1)^2 + k^2\}}{\{(n + 1)^2 + k^2\}}$$

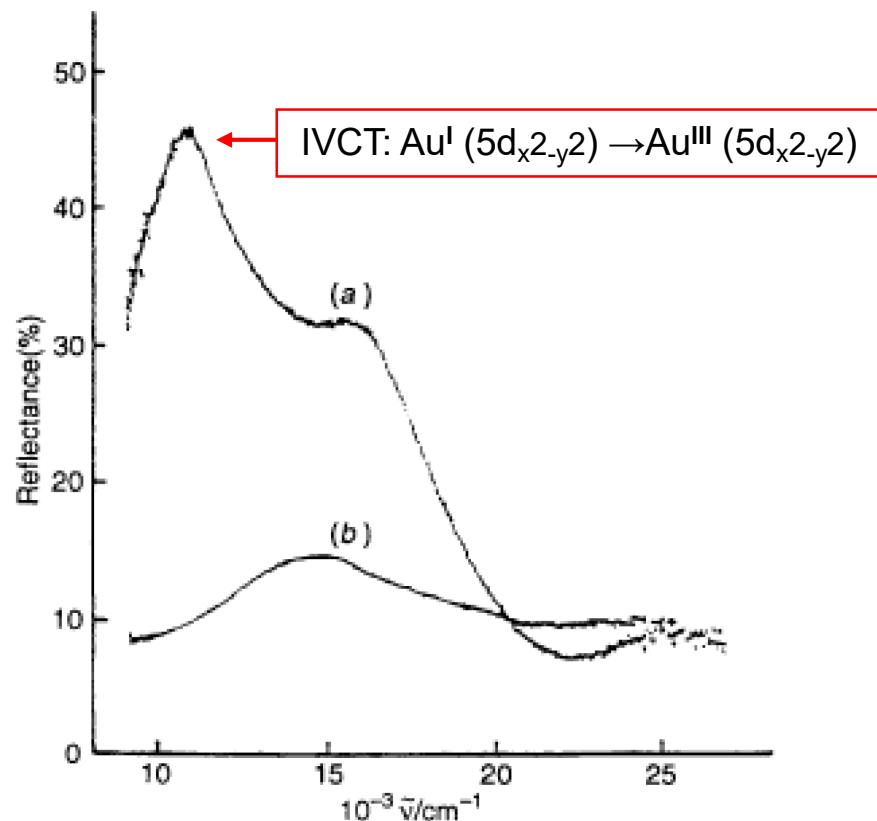


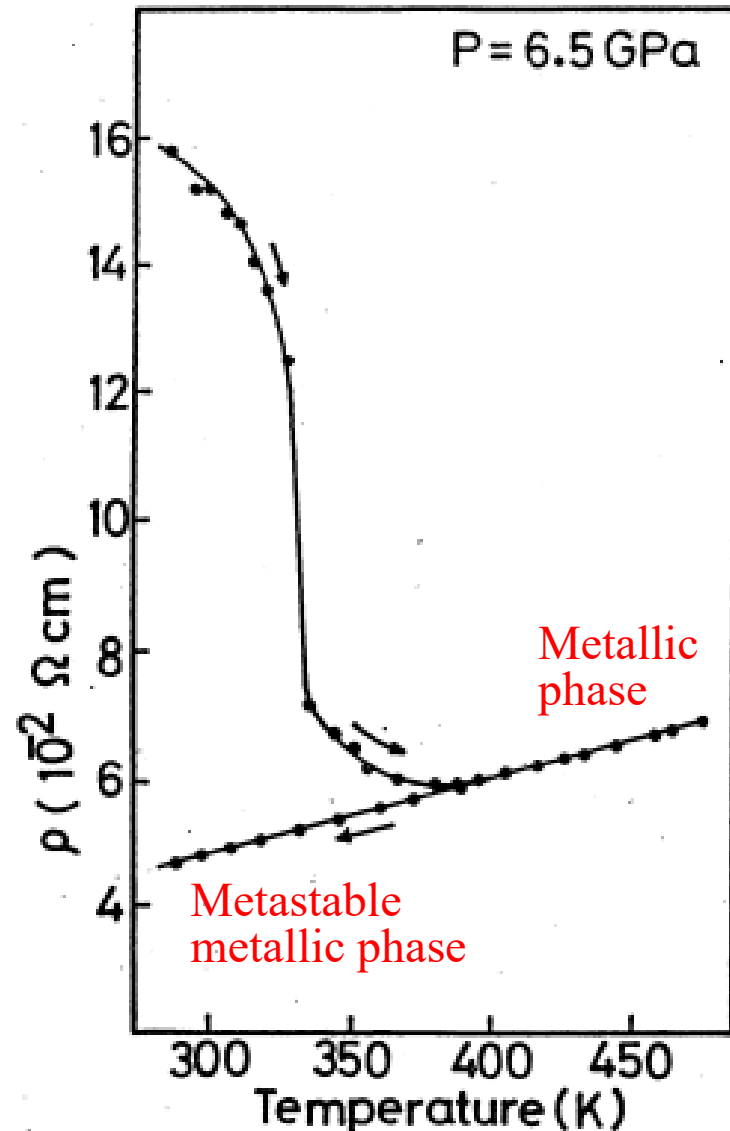
Fig. 4 Polarized single-crystal reflectance spectra of  $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$  at room temperature or  $E \perp c$  (a) and  $E \parallel c$  (b),  $E$  denotes the vector of the incident light

$\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$ の圧力誘起金属相を発見した時の六方アンビル型高圧発生装置



京都大学理学部化学科物理化学研究室

Pressure induced Au valence transition for  $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{I}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{I}_4]$



H. Kitagawa, Doctoral Thesis (1992)  
*Solid State Commun.*, (1990)

混合原子価化合物による物性研究：  
三元系銅硫化物 A-Cu-S  
H. Sato, Doctoral Thesis (1993)

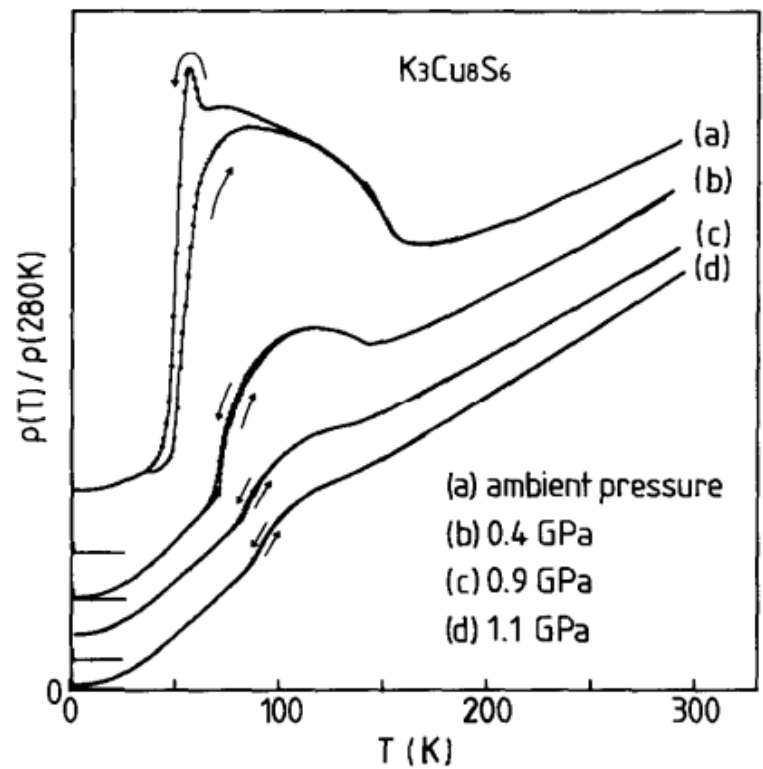
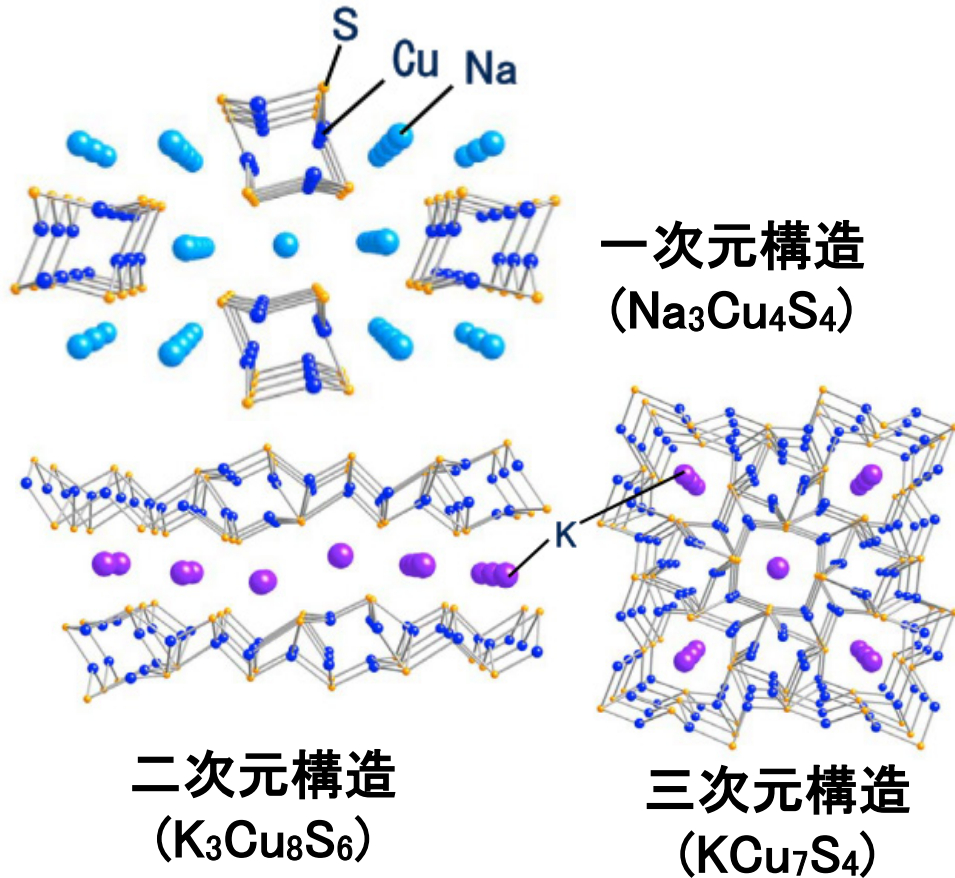


Fig.1. Temperature dependence of the resistivity at ambient pressure, 0.4GPa, 0.9GPa and 1.1GPa. The difference in the residual resistances is attributed to the difference in samples used for the measurement. The resistivity at 280K under ambient pressure is  $3 \times 10^{-4} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$

H. Sato, E. Igaki, T. Nakamura, T. Ban and N. Kojima, *Solid State Commun.* 71 (1989) 793.

- ・銅と硫黄で構成される低次元骨格の隙間にアルカリイオンが挿入された構造
- ・合成条件によって組成比を変化させることで様々な低次元骨格を形成



# 門下生から見た辻川研究室の特徴

## (1) 光グループとマグネグループの共存, 競合

- ・バイリンガルな専門用語と知識

## (2) 化学指向と物理学指向の学生の共存

- ・価値観の多様性
- ・互いに秀でたところに一目を置いていた

## (3) 雑誌会の厳しさ

- ・理論家(村尾先生)の存在の重要性

## (4) 大きなテーマと自主性

## (5) 装置の自作

- ・写真測定用高分解能分光器の自作
- ・パルスマグネットの自作
- ・断熱消磁の自作
- ・交流磁化率測定装置の自作
- ・超電導マグネットの設計
- ・真空蒸着装置の自作



# 辻川研究室の博士論文、修士論文

門下生：1期～26期（95名）

博士論文 23

（課程博士21、論文博士2）

修士論文 61

## 門下生の主な進路

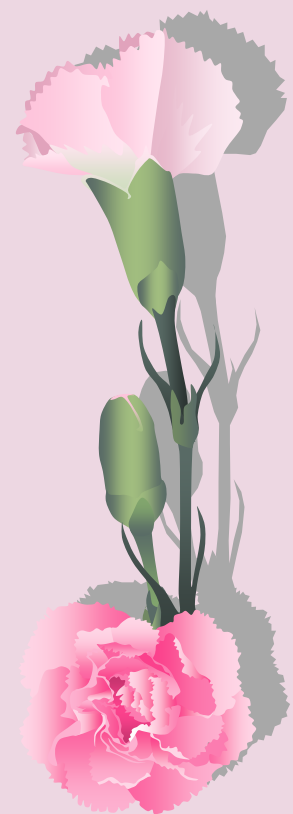
大学教員 約30名

官公庁研究所 約10名

企業（研究所、開発室など） 約50名

高校教員 2名

医師 2名





**辻川郁二先生叙勲記念会 (2003.11.08) (於 京大会館)**

**辻川先生の親友である菅野暁先生、對馬国郎先生、望月和子先生が出席**