

物質科学専攻

Department of Material Science

Theoretical Physics II

応用数学

I 原子層物質を用いた電子デバイスの理論設計

Theoretical design of electronic devices based on atomic layer materials

草部浩一

Kusakabe, K.

原子層物質特有のトポロジカルスピンデバイスとして、Ni/hBN-Graphene-hBN/Ni 構造に現れるスピンバルブ効果の理論解析を進めた。[I-1, I-2] この系を構成する Ni/hBN-ナノ構造を、Graphene 面に相対的にスライドさせると、ディラックコーンのギャップ構造を変調できる。これは、局所原子間力や局所応力を、スピン流の変化として検出できる新しいスピンデバイスの設計に相当する。この得意なスピンバルブ効果を、理論的に定量評価した結果を用いて、スピンメカトロニックデバイスの設計を推進した。

II ナノグラフェン・点欠陥ゼロモードの理論

Theory of nanographene zero modes by point-defects

草部浩一

Kusakabe, K.

$S = 1$ 反強磁性ハイゼンベルグスピン鎖を与えるナノグラフェン量子計算リソースで、プロトン NMR による局在量子スピン状態の観測ができることを、GIPAW 計算を参照しながら議論した。[II-1] ゼロモードの局在中心位置にある水素は、ナノグラフェンの平面構造を終端する σ -結合する水素とは明瞭に異なる化学シフトを示す。さらに、ナノグラフェン構造上の吸着位置がもつ対称性に応じて、シグナルを分離することが可能である。局所電子スピンを適切に配置できるナノグラフェン構造を用いると、さらに局在ゼロモードを起源とするハニカム格子上の $S = 3/2$ ハイゼンベルグ量子スピン系が設計できることを議論した。

III スピン・電流回転相互作用の理論

Theoretical design of cuprate superconductors

草部浩一, 北谷基治

Kusakabe, K., Kitatani, M.

ナノメータスケールのデバイス構造において、非一様な電流分布が局所スピンと相互作用する現象に注目が集まっている。その起源が、量子化されたスピン自由度に対して電流回転成分から角運動量が与えられるスピン・電流回転間相互作用にあるとする有効理論が知られている。そこで、光子伝搬関数の解析的性質に基づいて、電子スピンと電流回転の直接相互作用の数学的表現を導いた。[III-1] このベクトル・ポテンシャルが媒介する相互作用モードは、既知の電流・電流相互作用を変形して得たものであるが、スピン自由度と電流回転の直接相互作用の振幅を定量計算する際に、量子化規則も定める有用なものである。

IV 正方晶 ZrO_2 における THz 誘起相変態の理論

Theory of structural transformation of ZrO_2 by THz-light irradiation

草部浩一

Kusakabe, K.

正方晶 ZrO_2 における THz 誘起相変態を定めるクレメンズ過程を定量的に評価するため、フォノン分散の定量計算を実施した。SCAN meta-GGA を用いた電子状態計算を利用しながら、スーパーセル計算による原子間力評価を実施し、Phonopy を利用することで、フォノンスペクトル決定を行った。その結果、実験データとの定量比較に耐えうる十分な精度でフォノン分散決定が可能であることが確認された。この結果を用いることで、クレメンズ過程の詳細が明らかになった。[IV-1, IV-2]

V グラフェン上の PASE 分子構造の理論解析

Theoretical analysis of a PASE molecule on graphene

草部浩一

Kusakabe, K.

グラフェン表面上に吸着した PASE 分子を用いる生体センサーにおいては、分子捕獲時には可動性を確保しながら、フォノン散乱を用いるセンシング時には剛直性を持たせるように、システム設計を行うことが望ましい。溶液中での PASE 分子の動力学特性評価を 3D-RISM 計算により行うと、液相中と真空中での吸着分子の動力学特性の変化が議論できる。真空中での断熱ポテンシャル面評価と、液中での 3D-RISM 計算が与える自由エネルギー評価をもとにして、実験的にセンシング測定精度を向上させる方法について議論した。[V-1, V-2]

VI 原子スケール薄膜の光励起状態の理論解析法

Development of methods for optical excitations in atomic scale thin films

草部浩一, 北谷基治

Kusakabe, K., Kitatani, M.

光電子顕微鏡 (PEEM) の測定結果に現れている、各種半導体 (GaAs , Bi_2Se_3 , MoS_2 等) の表面励起状態を解析するため、スラブ模型を用いた密度汎関数法計算を基にした有効模型の構築方法を系統的に議論した。[VI-1, VI-2, VI-3] スラブ模型により表面近傍から数~数十原子層に及ぶ範囲での局在電子模型を決定することが可能である。不純物置換サイトの状態を評価し、強結合模型を定めるトランスファー項の変化を不純物近傍で求めることが可能である。同時に、バルク模型中で求めた遮蔽相互作用の評価結果を用いると、実空間描像による相互作用電子系の模型の他に、波数空間描像による励起子有効ハミルトニアンの決定も可能となる。

VII 進化的アルゴリズムを用いた爆轟化学反応解析

Development of theoretical methods for detonation dynamics

草部浩一

Kusakabe, K.

高速な化学的連鎖反応の反応経路を、短時間のシミュレーションから推論することを目指して、進化的アルゴリズムを用いた反応解析法を検討した。進化的アルゴリズムが与える原子置換演算を一般化して用いることにより、反応開始条件の推定、発生しうる中間生成物の逐次的導出、などが可能となることがわかった。この方法に関する報文を、共同研究者である石河博士らと纏めた。[VII-1]

VIII DΓA を用いたニッケル酸化物超伝導の相図計算

Calculation of the phase diagram of nickelate superconductors
by using the dynamical vertex approximation

北谷基治

Kitatani, M.

無限層ニッケル酸化物での超伝導について、第一原理計算に基づき強相関手法である動的バーテックス近似(DΓA)を用いて転移温度の計算を行い、実験結果に整合する相図を得た。[VIII-1, VIII-2, VIII-3, VIII-4] また、DΓA に代表される動的平均場法の空間拡張理論を用いた超伝導の計算について総説論文を執筆した。[VIII-5] さらに同様の手法を、新しく報告のあった5層系ニッケル酸化物の超伝導や理論的に提案されている類似物質にも適用し、転移温度を求めた。[VIII-6, VIII-7]

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Wicaksono, H. Harfah, G. K. Sunnardianto, M. A. Majidi, K. Kusakabe, "Spin-topological electronic valve in Ni/hBN-Graphene-hBN/Ni Magnetic Junction", *Magnetochem.* **9**, 113 (2023).
- I-2 Y. Wicaksono, H. Harfah, G.K. Sunnardianto, M.A. Majidi, K. Kusakabe, "Spin-mechatronics device based on controllable mass gapped Dirac cone of graphene in a Ni/hBN-graphene-hBN/Ni magnetic junction", 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, (2023 年 3 月 15 日).
- II-1 小松 謙慎, 草部 浩一, 森下 直樹, "局在ゼロモードを有するナノグラフェンの電子状態と水素 NMR", 日本物理学会 2023 年春季大会, (2023 年 3 月 23 日).
- III-1 草部 浩一, 北谷 基治, 大内 涼雅, 柚木 清司, 前川 禎通, "遅延ベクトルポテンシャルに媒介された電流回転・スピン間結合の理論", 日本物理学会 2023 年春季大会, (2023 年 3 月 22 日).

- IV-1** M. Nagai, Y. Higashitani, M. Ashida, K. Kusakabe, H. Niioka, A. Hattori, H. Tanaka, G. Isoyama, N. Ozaki, "Terahertz-induced martensitic transformation in partially stabilized zirconia", *Commun. Phys.*, **6**, 88 (2023).
- IV-2** 永井 正也, 東谷 悠平, 芦田 昌明, 草部 浩一, 新岡 宏彦, 服部 梓, 田中 秀和, 磯山 悟朗, 尾崎 典雅, "テラヘルツ誘起マルテンサイト変態における励起フォノン依存性", 日本物理学会 2023 年春季大会, (2023 年 3 月 24 日).
- V-1** Y. Oishi, H. Ogi, S. Hagiwara, M. Otani, and K. Kusakabe, "Theoretical Analysis on the Stability of 1-Pyrenebutanoic Acid Succinimidyl Ester Adsorbed on Graphene", *ACS Omega*, **7**, 35, 31120–31125 (2022).
- V-2** 大石 泰弘, 萩 博次, 萩原 聡, 大谷 実, 草部 浩一, "グラフェン上に吸着した PASE の理論的構造評価", 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, (2022 年 9 月 22 日).
- VI-1** 大内 涼雅, 草部 浩一, 北谷 基治, 福本 恵紀, 石田 邦夫, "n-GaAs 表面における光励起キャリアの第一原理計算理論", 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, (2022 年 9 月 21 日).
- VI-2** 草部 浩一, 山本 陸人, 福本 恵紀, 石田 邦夫, "光電子放出量定量評価のための Bi₂Se₃ 表面計算", 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, (2022 年 9 月 22 日).
- VI-3** 東田 歩, 草部 浩一, 石田 邦夫, "単層 MoS₂ の格子モデル励起子理論と励起子 ARPES スペクトルの計算", 日本物理学会 2023 年春季大会, (2023 年 3 月 22 日).
- VII-1** T. Ishikawa, K. Kusakabe, Y. Makino, S. Sakamoto, N. Okuyama, "Search for the decomposition process of 2,4,6-trinitrotoluene by an evolutionary algorithm", *J. Phys. Chem. A*, **126**, 8082-8087 (2022).
- VIII-1** M. Kitatani, L. Si, O. Janson, Z. Zhong, P. Worm, J. M. Tomczak, R. Arita, K. Held, "Calculation of the Phase Diagram of Nickelate Superconductors", 13th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S 2022), (2022 年 7 月 19 日).
- VIII-2** M. Kitatani, L. Si, O. Janson, Z. Zhong, P. Worm, J. M. Tomczak, R. Arita, K. Held, "Calculation of the Phase Diagram of Nickelate Superconductors", 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), (2022 年 8 月 23 日).
- VIII-3** 北谷 基治, "層状ニッケル酸化物の超伝導相図とそれに基づく物質設計", 基研研究会「非自明な電子状態で発現する超伝導現象の新しい潮流」, (2022 年 12 月 23 日).
- VIII-4** 北谷 基治, "ニッケル酸化物の超伝導相図とそれに基づく物質設計", 高温超伝導フォーラム第 10 回, (2023 年 3 月 21 日).
- VIII-5** M. Kitatani, R. Arita, T. Schäfer, K. Held, "Strongly correlated superconductivity with long-range spatial fluctuations", *Journal of Physics: Materials* **5**, 034005 (2022).

VIII-6 P. Worm, L. Si, M. Kitatani, R. Arita, J. M. Tomczak, K. Held, "Correlations tune the electronic structure of pentalayer nickelates into the superconducting regime", *Physical Review Materials* **6**, L091801 (2022).

VIII-7 M. Kitatani, Y. Nomura, M. Hirayama, R. Arita, "Ab initio materials design of superconductivity in d9 nickelates", *APL Materials* **11**, 030701 (2023).

科学研究費補助金等

1 文部科学省科学研究費助成事業（科学研究費補助金）（令和4年度～令和6年度）

基盤研究(C) 課題番号: 22K04864

研究課題 ナノグラフェン設計による量子多体効果デバイスの理論

研究代表者 草部浩一

研究分担者 森下直樹 (JAXA)

2 文部科学省科学研究費助成事業（科学研究費補助金）（令和3年度～令和5年度）

基盤研究(B) 課題番号: 21H01752

研究課題 表面終端により異なるトポロジカル表面状態とスピン流ダイナミクス

研究代表者 福本恵紀（高エネルギー加速器研究機構）

研究分担者 草部浩一

3 ダイセル－エンジニアリング・サイエンス共同研究講座（大阪大学基礎工学研究科）

共同研究（令和4年度）

研究課題 爆轟ススの非酸化的脱水素触媒としての実用化を目指した基礎研究

共同研究主担当者 阪本聡（ダイセル）

共同研究パートナー 草部浩一

4 文部科学省科学研究費助成事業（科学研究費補助金）（令和3年度～令和5年度）

若手研究 課題番号: 21K13887

研究課題 第一原理 $D\Gamma A$ の開発による非従来型超伝導体の定量計算の実現

研究代表者 北谷基治

I フラストレーション系の新現象

Novel Phenomena of Frustrated Systems

坂井 徹・中野博生
Sakai, T., Nakano, H.

隣接する量子スピンを反平行にそろえようとする反強磁性交換相互作用が三角格子・カゴメ格子・ジグザグ鎖格子などにはたらくとき、スピンの安定構造が一意的には決まらないフラストレーションが生じる。このようなフラストレーション系では、いくら低温にしても磁気秩序を伴う相転移が起こらず、絶対零度ですら量子ゆらぎのために秩序が融解した量子スピン液体が実現する。また、外部磁場をかけることにより、スピンの対角成分と非対角成分が同時に凝縮するスーパーソリッド相や、隠れた秩序とも呼ばれるスピン・ネマティック相などのエキゾチックな現象が起きることもわかってきた。これらのフラストレーション系の新現象を、大規模数値シミュレーションにより理論予測し、量子ビームによる観測法を検討している。

II 不均一な chiral 超伝導の磁場中現象

Field-induced Phenomena in Inhomogeneous Chiral Superconductivity

兼安 洋乃
Kaneyasu, H.

不均一な chiral 状態の磁場依存性について、Ginzburg-Landau 理論に基づいた解析を行った。chiral 状態を表す 2 成分秩序変数の Ginzburg-Landau 方程式を数値的に解いて、磁場中の秩序変数成分と超伝導電流の磁場依存性を調べた。chiral 軸方向の磁場を正から負へ変化させた際の、chiral 状態のヒステリシスの温度変化を調べた。ヒステリシスにおける chiral 磁気モーメントの保持機構を、秩序変数成分と Ginzburg-Landau 自由エネルギー、及び常磁性 chiral 電流とスクリーニング電流の磁場依存性から説明した。また、chiral 状態の磁化率の温度依存性と、磁場誘起 chiral 転移の研究を行った。

III 大規模数値シミュレーションに基づく

量子スピン模型の理論的研究

Theoretical study of quantum spin models based on the large-scale numerical simulations

中野 博生
Nakano, H.

量子スピン模型は絶縁体磁性を記述する模型として、これまでに多くの研究が行われている。しかしながら、この系は相互作用の効果が本質的であるために、数学的な厳密解が得られるのはごく限られた場合だけで、一般には依然として最も難しい多体問題の一つである。そこで、相互作用を近似しない直接数値計算によって、近似に依らない知見を得ることは非常に重要である。そのような直接数値計算の一つとして、ランチョス法に基づく数値的厳密対角化法が知られている。その計算の規模は、原子数に関して指数関数的に増大するため、使用する計算機の資源量に応じた小さい系しか取り扱えない。この欠点を克服して出来る限り大きなシステムサイズを取り扱う方法の一つとして、単一計算ノードを超えて並列計算を可能な限り大規模に実行することが考えられる。そのような計算プログラムで、高速な実行速度が実現できるものを開発することは一般に困難であるが、我々は量子スピン模型についてそのような並列プログラムを開発し、その物性解明に活用している。特に様々なフラストレーションを有する格子形の上のハイゼンベルク反強磁性体の性質を数値的に調べてきた。その年度に利用できるスーパーコンピュータのうち最適なものを選び、このプログラムをそのようなスパコンで実行することにより、様々な成果をあげている。2022年度も、「富岳」の継続利用で大規模並列計算を実施し、量子ハイゼンベルク模型の諸現象の解明に資する数値計算を実現した。 $S=1$ ハイゼンベルク鎖模型のハルデンギャップの高精度な評価や、 $S=1/2$ 直交ダイマー格子系(いわゆるシャストリー・サザーランド模型)に現れるダイマー相の境界の精密評価に成功した。

IV 銅酸化物高温超伝導体の理論的研究

Theoretical Study on the High-Tc Cuprates

坂井 徹
Sakai, T.

銅酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構においては、スピン間に働く反強磁性交換相互作用に起因した量子スピン液体が重要な役割を果たすことが知られている。このスピン間の相互作用を取り入れた電子系の理論模型に対する数値シミュレーションを用いて、擬ギャップ現象・電荷ストライプ現象等のエキゾチックな現象のメカニズムを理論的に研究している。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Sakai, R. Nakanishi, T. Yamada, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto and T. Tonegawa: Field-induced spin nematic Tomonaga-Luttinger liquid of the $S=1/2$ spin ladder system with anisotropic ferromagnetic rung interaction, *Phys. Rev. B* 106 (2022) 064433.
- I-2 T. Sakai, T. Yamada, R. Nakanishi, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto and T. Tonegawa: $S=2$ Quantum Spin Chain with the Biquadratic Exchange Interaction, *J. Phys. Soc. Jpn.* 91 (2022) 074702.
- I-3 T. Sakai, H. Nakano, R. Fruchi and K. Okamoto: Spin Nematic Liquid of the $S=1/2$ Distorted Diamond Spin Chain in Magnetic Field, *AIP Advances* 13 (2023) 015313.
- I-4 T. Sakai, H. Nakano, R. Furuchi and K. Okamoto: Field-Induced Quantum Spin Nematic Liquid Phase in the $S=1$ Antiferromagnetic Heisenberg Chain with Additional Interactions, *Journal of Physics: Conference Series* 2164 (2022) 012030-1-4.
- I-5 T. Sakai, K. Okamoto, H. Nakano and R. Furuchi: Magnetization plateau of the distorted diamond spin chain with anisotropic ferromagnetic interaction, *AIP Advances* 12 (2022) 035030-1-4.
- I-6 T. Sakai, H. Nakano, R. Furuchi, K. Okamoto: Spin Nematic Liquid of the $S=1/2$ Distorted Diamond Spin Chain in Magnetic Field, *The 67th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2022)* (ミネアポリス・ハイブリッド開催、2022年11月)
- I-7 T. Sakai: Spin nematic liquid of one-dimensional quantum spin systems in magnetic field, *アメリカ物理学会マーチミーティング (ラスベガス・ハイブリッド開催、2023年3月)*
- I-8 T. Sakai, R. Furuchi and H. Nakano: Quantum Phase Transition of the Shastry-Sutherland System and ESR Forbidden Transition, *The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022年8月)*
- I-9 R. Nakanishi, T. Yamada, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto, T. Tonegawa and T. Sakai: Field-Induced Spin Nematic Liquid of the $S=1/2$ Bond-Alternating Chain with the Anisotropy, *The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022年8月)*
- I-10 T. Yamada, R. Nakanishi, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto, T. Tonegawa and T. Sakai: Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the $S=2$ Antiferromagnetic Chain with

- Anisotropies, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022 年 8 月)
- I-11 T. Tonegawa, K. Okamoto, K. Nomura and T. Sakai: Nematic Tomonaga-Luttinger Liquid Phase in an $S=1/2$ Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022 年 8 月)
- I-12 T. Sakai: Quantum spin nematic liquid in the low-dimensional anisotropic magnets, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (アムステルダム、2022 年 7 月)
- I-13 坂井徹、古内理人、中野博生、岡本清美：強磁性相互作用のある異方的デルタ鎖の磁場誘起スピンネマティック液体，日本物理学会 2022 年秋季大会（東工大，2022 年 9 月）
- I-14 利根川孝（神戸大）、岡本清美、野村清英（九州大）、坂井徹：次近接相互作用をもつ $S=1/2$ 強磁性-反強磁性ボンド交代鎖におけるネマティック TLL 相：数値計算，日本物理学会 2022 年秋季大会（東工大，2022 年 9 月）
- I-15 岡本清美、利根川孝（神戸大）、野村清英（九州大）、坂井徹：次近接相互作用をもつ $S=1/2$ 強磁性-反強磁性ボンド交代鎖におけるネマティック TLL 相：解析的考察，日本物理学会 2022 年秋季大会（東工大，2022 年 9 月）
- I-16 中西亮介、古内理人、中野博生、兼安洋乃、岡本清美、利根川孝（神戸大）、坂井徹：異方性のある強磁性桁相互作用を持つスピンラダー系の量子相転移，日本物理学会 2022 年秋季大会（東工大，2022 年 9 月）
- I-17 山田尊生、坂井徹、中西亮介、古内理人、中野博生、兼安洋乃、岡本清美、利根川孝（神戸大）：異方的 $S=3/2$ 反強磁性鎖の磁化プラトー，日本物理学会 2022 年秋季大会（東工大，2022 年 9 月）
- I-18 坂井徹：歪んだダイヤモンドスピン鎖の磁場誘起スピンネマティック液体，第 18 回量子スピン系研究会（浜坂・ハイブリッド開催、2022 年 12 月）
- I-19 T. Sakai: Field-Induced Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional Quantum Pin Systems, 第 6 回 QST 国際シンポジウム（東京・ハイブリッド開催、2022 年 11 月）
- I-20 坂井徹：低次元量子スピン系の磁場誘起スピンネマティック液体，強磁場科学研究会 — マルチプローブ強磁場測定が解き明かす強相関物性（東北大金研、東大物性研、阪大南部陽一郎ホール・ハイブリッド開催、2022 年 11 月）
- I-21 坂井徹、古内理人、中野博生：五角形を含む二次元格子ハイゼンベルグ反強磁性体の数値的研究，新学術領域研究「ハイパーマテリアル」第 8 回領域会議（オンライン開催、2022 年 4 月）
- I-22 坂井徹、中西亮介、山田尊生、古内理人、中野博生、兼安洋乃、岡本清美、利根川孝：異方的強磁性相互作用のある一次元量子スピン系の磁場誘起ネ

- マティック液体, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン開催, 2023 年 3 月)
- I-23 岡本清美、坂井徹、奥西巧一 (新潟大) : 異方的 $S=1$ 鎖における $1/2$ 飽和磁化プラトー, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン開催, 2023 年 3 月)
- I-24 利根川孝 (神戸大)、引原俊哉 (群馬大)、坂井徹 : 異方的 $S=3/2$ 鎖の基底状態相図 : トリアティック TLL 相とネマティック TLL 相, 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン開催, 2023 年 3 月)
- I-25 T. Sakai, R. Furuchi and H. Nakano: Quantum Phase Transition of the Shastry-Sutherland System and ESR Forbidden Transition, JPS Conf. Proc. **38** (2023) 011155.
- I-26 R. Nakanishi, T. Yamada, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto, T. Tonegawa and T. Sakai: Field-Induced Spin Nematic Liquid of the $S=1/2$ Bond-Alternating Chain with the Anisotropy, JPS Conf. Proc. **38** (2023) 011156.
- I-27 T. Yamada, R. Nakanishi, R. Furuchi, H. Nakano, H. Kaneyasu, K. Okamoto, T. Tonegawa and T. Sakai: Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the $S=2$ Antiferromagnetic Chain with Anisotropies, JPS Conf. Proc. **38** (2023) 011163.
- I-28 T. Tonegawa, K. Okamoto, K. Nomura and T. Sakai: Nematic Tomonaga-Luttinger Liquid Phase in an $S=1/2$ Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain, JPS Conf. Proc. **38** (2023) 011154.
- I-29 坂井徹 : 異方的一次元量子スピン系の磁場誘起スピンネマティック液体, 第 17 回量子スピン系研究会 (那覇・ハイブリッド開催、2022 年 4 月)
- I-30 T. Sakai: Quantum Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional Anisotropic Magnets in Magnetic Field, International Workshop: Trends in Quantum Magnetism (スイス連邦工科大チューリッヒ校・ハイブリッド開催、2022 年 4 月)
- I-31 T. Sakai, R. Furuchi, H. Nakano, K. Okamoto: Quantum spin nematic liquid in the low-dimensional anisotropic magnets $-S=1/2$ delta spin chain with the anisotropic ferromagnetic interaction in magnetic field-, SciPost Physics Proceedings 11 (2023) 001.
- II-1 H. Kaneyasu, K. Otuka, S. Haruna, S. Yoshida, S. Date: Spin Susceptibility and Field-Induced Chiral Stability in Non-unitary Superconductivity, Sustained Simulation Performance 2021; Proceedings of the Joint Workshop on Sustained Simulation Performance, 31th and 32nd, Springer, 37-52 (2023).
- II-2 K. Otuka, S. Haruna, Y. Hasegawa, H. Kaneyasu, JPS Conf. Proc.: Simulation of Field-induced Chiral Phenomena in Inhomogeneous Superconductivity, Proceedings of the 29th International Conference

- on Low Temperature Physics (LT29), 38, 011058-1-6 (2023).
- II-3 兼安洋乃, 春名信吾, 大塚剛生: Ginzburg-Landau 理論に基づいた数値シミュレーションによる超伝導の磁場依存性の研究, サイバーメディア HPC ジャーナル ; CYBERMEDIA HPC JOURNAL, 12, 25-28 (2022).
- II-4 春名信吾, 大塚剛生, 兼安洋乃: 不均一な超伝導中での時間反転対称性の破れとその安定化, 京都大学基研研究会「非自明な電子状態で発現する超伝導現象の新しい潮流」, 2022年12月22日, 京都大学.
- II-5 K. Otsuka, S. Haruna, H. Kaneyasu: Stability of Time-Reversal Symmetry Breaking State by applying Magnetic Field in Inhomogeneous Superconductivity, 29th International Conference on Low Temperature Physics, 2022年8月19日, 札幌コンベンションセンター.
- III-1 Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Toru Sakai: Numerical Study of S=1/2 Heisenberg Antiferromagnet on the Floret Pentagonal Lattice, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022年8月)
- III-2 Hiroki Nakano and Toru Sakai: Large-Scale Numerical-Diagonalization Study of the Shastry-Sutherland Model, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29, Sapporo convention center, 2022年8月)
- III-3 Hiroki Nakano, Hiroto Tadano (筑波大学), Norikazu Todoroki (千葉工業大学), and Toru Sakai: The Haldane Gap of the S = 1 Heisenberg Antiferromagnetic Chain, J. Phys. Soc. Jpn. **91** (2022) 074701.
- III-4 Mikio Motohashi (東京理科大理工), Kouki Inoue (東京理科大理工), Katsuhiko Morita (東京理科大理工), Yoshiyuki Fukumoto (東京理科大理工), Hiroki Nakano: Effects of bond-randomness and Dzyaloshinskii-Moriya interactions on the specific heat at low temperatures of a spherical kagome cluster in {W72V30}, Progress of Theoretical and Experimental Physics **11** (2022) 20221126.
- III-5 古内理人, 中野博生, 坂井徹, 轟木義一 (千葉工業大学): フローレット五角形格子ハイゼンベルク反強磁性体を示すフェリ磁性の崩壊に関する数値的研究, 日本物理学会 2023年春季大会 (オンライン開催, 2023年3月)
- III-6 中野博生, 轟木義一 (千葉工業大学), 多田野寛人, 坂井徹: 富岳を用いた量子スピン系の大規模並列数値対角化計算の現状, 日本物理学会 2022年秋季大会 (東工大, 2022年9月)
- III-7 古内理人, 中野博生, 坂井徹, 轟木義一 (千葉工業大学): フローレット五角形格子ハイゼンベルク反強磁性体を示す磁化ジャンプの理論的研究, 日本物理学会 2022年秋季大会 (東工大, 2022年9月)
- III-8 本橋樹生 (東京理科大理工), 井上晃来 (東京理科大理工), 森田克洋 (東京理科大理工), 福元好志 (東京理科大理工), 中野博生: 球体カゴメ系

- {W72V30}の低温比熱の磁場依存性に対するボンドランダムネスの影響,
日本物理学会 2022 年秋季大会 (東工大, 2022 年 9 月)
- III-9 中野博生: 巨大次元疎行列の数値対角化の並列シミュレーションへの挑戦,
第 9 回 HPCI システム利用研究課題成果報告会 (オンライン開催, 2022
年 10 月)
- III-10 中野博生: フラストレート磁性体に現れる量子相転移の計算科学的研究,
第 9 回 HPCI システム利用研究課題成果報告会 (オンライン開催, 2022
年 10 月)
- III-11 Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Toru Sakai: Numerical Study of $S=1/2$
Heisenberg Antiferromagnet on the Floret Pentagonal Lattice, JPS
Conf. Proc. **38** (2023) 011167.
- III-12 Hiroki Nakano and Toru Sakai: Large-Scale
Numerical-Diagonalization Study of the Shastry-Sutherland Model,
JPS Conf. Proc. **38** (2023) 011166.
- III-13 古内理人: フローレットペンタゴン格子ハイゼンベルグ反強磁性体の数値
対角化による研究, 第 17 回量子スピン系研究会(那覇・ハイブリッド開催、
2022 年 4 月)
- IV-1 坂井徹、遠山貴己(東京理科大)、筒井健二(量研 SPring-8)、中野博生:
量子ビームと計算物質科学、SPring-8 シンポジウム 2022(オンライン開催、
2022 年 9 月)

物質科学専攻

博士後期課程

古内理人 : フローレットペンタゴン格子ハイゼンベルグ反強磁性体の磁化過
程に関する数値的研究

博士前期課程

大塚剛生 : 2成分秩序変数で表されたカイラル超伝導状態の磁場応答

中西亮介 : 量子スピン系におけるスピンネマティック液体の理論的・計算学
的研究

山田尊生 : 低次元磁性体における対称性に守られたトポロジカル相の理論
的・計算科学的研究

春名信吾 : Ginzburg-Landau理論とEliashberg理論による超伝導の研究

法田朋久 : フラストレート磁性体の磁場中異常量子現象の理論的研究

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)(令和 2~令和 4 年
度) 基盤研究(C) 課題番号:20K03866

研究課題 カゴメ格子反強磁性体の量子スピン液体とエキゾティック励
起の理論的・数値的研究

研究代表者 坂井徹 研究分担者 中野博生

- 2 令和3年度 HPCI システム利用研究課題(2022年度 A期) 課題番号:hp220043
研究課題 巨大疎行列に対する固有値問題の大規模並列シミュレーションの新展開
研究代表者 中野博生

- 3 FOCUS [兵庫県・神戸市] 計算科学分野研究教育拠点 (COE) 形成推進事業
課題 4「テンソルネットワーク(TN)スキームに基づく異分野融合型計算科学研究」
研究分担者 坂井 徹

- 4 兵庫県立大学 令和4年度女性研究者研究活動助成金
研究課題 超伝導における時間反転対称性の破れた状態の理論研究
研究代表者 兼安洋乃

I 介在物同定の逆問題に於いて, 介在物の情報が安定性に与える影響についての解析

A depth-dependent stability estimate in inverse problems

永安 聖
Nagayasu, S.

介在物同定の逆問題の安定性解析, 特に介在物と境界との距離や介在物の大きさなどが安定性評価にどのような影響を与えるかについて解析を試みた。この研究の目標は, Nagayasu-Uhlmann-Wang (2009) [NUW] の結果の拡張である。[NUW] では物体と介在物を 2 次元円板, 特に同心円とした場合について解析したが, これらを同心円としない場合について解析することが本研究での最初の目標であった。[NUW] の研究では方程式に対するある特別な解が有効であったが, 同心円でない場合についてもこれに対応する特別な解を構成することができた。現在のところ, 安定性評価自身はまだ得られていないが, 今回得られた特別な解を用いて解析を続ければ, 目標としている安定性評価も得ることができると考えている。

II 安定過程の最大値の密度関数の漸近性について

Asymptotic behavior of the density of maximum of stable processes

平野克博
Hirano, K.

安定分布の密度関数については級数表示以外の具体的な形は, 特定のパラメーターの場合を除いてわかってはいない。しかし, その分布関数の末尾部の漸近挙動は古くから知られていた。近年, 数理ファイナンス等の応用の観点から, 安定過程の最大値の密度関数の末尾部の漸近挙動を決定することが重要になっている。この問題について, 不規則媒質中の分枝過程の研究における副産物として得られた, 安定分布の吸引域に属するランダムウォークのある種の極限定理を用いることで, 最大値の密度関数が元々の安定分布の密度関数のベータ関数によく似た積分変換で表されることがわかった。この積分表示を用いることで最大値の密度関数の末尾部の \liminf の評価が得られた。但し, \limsup の評価はまだ解決出来ていない。

III 接続のモジュライ空間を用いたモノドロミー保存変形の研究

Study of isomonodromic deformations by moduli spaces of connections

光明 新
Komuro, A.

点付きコンパクトリーマン面上の放物接続のモノドロミー保存変形のハミルトン構造について調べた。モノドロミー保存変形は放物接続のモジュライ空間上で定義されるベクトル場であるが、そのモジュライ空間上に正準座標を与えることを試み、実際、種数が0で接続の階数が2の場合に正準座標を与えることに成功した。さらにモノドロミー保存変形のハミルトニアンをその座標を用いて明示的に書き下すことができた。この研究と、Diarra-Lorayの不確定ガルニエ系の代数解の理論を組み合わせることで、これまで知られていなかった不確定ガルニエ系の新たな代数解を求めることができた。また不確定ガルニエ系に関する放物束のモジュライ空間の研究を神戸学院大の齋藤氏とレンヌ第一大学のLoray氏と共同で行った。この共同研究によりそのような放物束のモジュライ空間の幾何学的な記述を与えることができ、その幾何学が代数曲面のある古典的な研究と深く関係することがわかった。

IV 離散キルヒホッフ弾性棒

Discrete Kirchhoff elastic rods

川久保 哲
Kawakubo, S.

昨年度に引き続き、3次元ユークリッド空間内のキルヒホッフ弾性棒(第3ソリトン曲線)の離散化についての研究を行った(久留米工業大学の松浦望氏との共同研究)。特に、離散キルヒホッフ弾性棒の分類問題について、特殊な場合(自己双対な場合)も含めて完成し、それらの離散曲率と捩れ角の明示公式を得ることができた。また、離散キルヒホッフ弾性棒自体の明示公式についてもほぼ完成しているが、一部に未完成の部分がある。これを完成させることが今後の第一の課題である。

V 調和写像のゲージ理論的方程式とユークリッド空間内の極小曲面

The gauge theoretic equation for harmonic maps and minimal surfaces in Euclidean space

守屋 克洋
Moriya, K.

リーマン面からリー群への調和写像を説明する方程式としてゲージ理論的方程式がある。これは調和写像と対応する接続の方程式である。リーマン面からユークリッド空間への写像を、ユークリッド空間を内包するクリフォード代数への写像と見做すことによって、極小曲面のゲージ理論的方程式を導き出し、随伴族の解釈を与えた。

VI 四元数ユニタリ群上の保型形式の算術性

Arithmeticity of modular forms on quaternion unitary groups

山内淳生
Yamauchi, A.

四元数体上のユニタリ群 $Sp(1,1)$ 上の保型形式の算術性について考察している。これまで、この群上の四元数離散系列を生成する保型形式は、存在は知られていたが、具体的にどのような Fourier 展開を持つのかなどは全く知られていなかった。それに対して、 $U(2,2)$ 上の正則なベクトル値 θ 級数を構成して引き戻すことで、具体的に代数的な Fourier 係数を持つ $Sp(1,1)$ 上の保型形式の例を与えた。(成田宏秋 熊本大学准教授との共同研究)。現在考察しているのは、 $Sp(2,1)$ 上の Eisenstein 級数を $Sp(1,1)$ に引き戻した保型形式がどのような性質を持ち、Fourier 係数がどのような数になるか、という課題である。また、成田によって構成された $Sp(1,1)$ 上の Eisenstein 級数の Fourier 係数の算術性についても調べている。

発表論文 List of Publications

- III-1 A. Komyo : A nonclassical algebraic solution of a 3-variable irregular Garnier system, The 3rd Shot of The 13th MSJ-SI "Differential Geometry and Integrable Systems" (Short Communications), 2023.03.03
- III-2 A. Komyo : Moduli space of irregular rank two parabolic bundles over the Riemann sphere and its compactification, 城崎代数幾何学シンポジウム 2022, 2022.10.18
- III-3 A. Komyo : Moduli space of irregular rank two parabolic bundles over the Riemann sphere and its compactification, Web-seminar on Painlevé Equations and related topics, 2022.05.06
- III-4 A. Komyo : Hamiltonian structures of isomonodromic deformations on moduli spaces of parabolic connections, Journal of the Mathematical Society of Japan **74**(2) 473-519 (2022)
- III-5 A. Komyo : Moduli space of irregular rank two parabolic bundles over the Riemann sphere and its compactification, Advances in Mathematics **412**, part B(3) (2022) (joint work with F. Loray, M.-H. Saito)
- III-6 A. Komyo : Moduli space of irregular rank two parabolic bundles over the Riemann sphere and its compactification, Algebraic Geometry and Integrable Systems 2022, 2022.02.10
- III-7 A. Komyo : On the moduli spaces of framed logarithmic connections on a Riemann surface, Comptes Rendus Mathématique **359** (5) 617–624 (2021) (joint work with I. Biswas, M.-A. Inaba, M.-H. Saito)
- III-8 A. Komyo : A family of flat connections on the projective space having dihedral monodromy and algebraic Garnier solutions Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse **6**(30) 479–501 (2021)

- III-9 A. Komyo : Description of generalized isomonodromic deformations of rank two linear differential equations using apparent singularities, Indo-Japan Web-Workshop on Vector Bundles and Related Topics (zoom), 2021.02.24
- III-10 A. Komyo, Description of generalized isomonodromic deformations of rank two linear differential equations using apparent singularities, 神戸可積分系セミナー (zoom), 2020.05.27
- IV-1 S. Kawakubo, N. Matsuura : 離散キルヒホフ弾性棒の明示公式, 日本応用数学会 2021 年度年会 (オンライン), 2021.09.07
- IV-2 S. Kawakubo, N. Matsuura : 離散 Kirchhoff 弾性棒の明示公式, RIMS Kôkyûroku Bessatsu **B91** (2023), 13–35.
- V-1 K. Moriya : Polar varieties and bipolar surfaces of minimal surfaces in the n -sphere, Ann Glob Anal Geom 61, 21-36 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10455-021-09793-2>

科学研究費補助金等

- 1 学術振興会科学研究費補助金 (平成 31-令和 4 年度) 若手研究 課題番号: 19K14506
研究課題 モノドロミー保存変形を記述する微分方程式の代数解の研究
研究代表者 光明新
- 2 学術振興会科学研究費補助金 (令和 4-8 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 22K03293
研究課題コンパクト対称空間への多重調和写像と可積分系
研究代表者 守屋克洋

I 強相関電子系における磁性と超伝導の理論的研究

Theoretical Study of Magnetism and Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems

野村拓司
Nomura, T.

銅酸化物高温超伝導体や鉄系高温超伝導体に代表される強相関電子系では、しばしば非自明な磁気秩序や新奇な超伝導状態が実現している。実際の電子構造を第一原理バンド計算で再現した微視的なモデルから出発して、場の理論的方法などの解析的手法と大型計算機による数値計算を併用することによって、どのような磁性状態、超伝導状態が実現するのか理論的に研究している。具体的に、磁性に関しては、種々の遷移金属化合物を対象としてスパイラル秩序やストライプ秩序などの特殊な電荷-スピン配列を理論計算に基づいて説明し、さらにスピン波などの磁気励起スペクトルの計算も行っている。超伝導に関しては、従来の電子格子相互作用による機構とは定性的に異なる電子相関効果に由来する超伝導機構に基づいて、新奇な超伝導状態が実現することを説明する。さらにその特殊な超伝導状態における諸物性の理論研究も行っている。

II 強相関電子系の X 線分光における電子励起の理論的研究

Theoretical Study of Electron Excitations in X-ray Spectroscopies of Strongly Correlated Electron Systems

野村拓司
Nomura, T.

遷移金属化合物などの強相関電子系における電子状態や電子励起ダイナミクスを明らかにする目的で、X線光電子分光(XPS)、X線吸収(XAS)、X線磁気円二色性(XMCD)、共鳴非弾性X線散乱(RIXS)、X線磁気円偏光発光(XMCPE)などのさまざまなX線分光実験がSPring-8等の大型放射光施設を利用して盛んに行われている。遷移金属のK吸収端やL吸収端に対応する高エネルギーのX線を用いた固体X線内殻分光では、それぞれの分光法に応じて特徴的な固体電子の励起スペクトルが観測される。我々は場の量子論に基づく独自の理論と計算方法を開発して、遷移金属化合物に対する上記のX線分光光学スペクトルを解析してきた。最近では、バンド計算に基づく精緻な電子構造を用いてスペクトルを精密に解析し、その背後に隠された新奇な電子励起を探索している。実験グループとの連携も図りながら理論研究を実施している。

発表論文 List of Publications

- II-1 野村拓司、小出明広、小林弘樹、稲見俊哉：遷移金属強磁性体における X 線磁気円偏光発光の研究、日本放射光学会誌「放射光」第 35 巻、229 – 237 (2022)。
- II-2 H. Kobayashi, A. Koide, T. Nomura, T. Inami: Comparative theoretical study of x-ray magnetic circularly polarized emission from ferromagnetic Fe, Co and Ni, Europhysics Letters (EPL) 140, 36002 (2022).
- II-3 阿江俊明、野村拓司：CrO₂における X 線磁気円二色性の理論研究、日本物理学会秋季大会（東京、2022 年 9 月）。
- II-4 H. Kobayashi, T. Nomura: Comparative theoretical study on x-ray magnetic circularly polarized emission from ferromagnetic Fe, Co and Ni, The 6th QST International Symposium, National Institutes for Quantum Science and Technology, Tokyo, 2022/11/14.
- II-5 H. Kobayashi, T. Nomura : Comparative theoretical study on x-ray magnetic circularly polarized emission from ferromagnetic Fe, Co and Ni, The 13th TOYOTA RIKEN International Workshop: Integrated Spectroscopy for Strong Electron Correlation -Theory, Computation and Experiment, Toyota Physical and Chemical Research Institute and Program for Promoting Researches on the Supercomputer Fugaku "Basic Science for Emergence and Functionality in Quantum Matter — Innovative Strongly-Correlated Electron Science by Integration of “Fugaku” and Frontier Experiments —”, Tokyo, 2022/12/6.
- II-6 野村拓司、阿江俊明：ハーフメタリック強磁性体 CrO₂における X 線磁気円二色性の理論研究、QST 量子機能創製拠点シンポジウム（高崎、2022 年 12 月）。

Low-Temperature Physics & Superconductivity 電子物性学

I 重い電子系及び空間反転対称性のない系の物性研究

Study of heavy-fermion and non-centrosymmetric materials

住山昭彦・山口 明・山根悠

Sumiyama, A., Yamaguchi, A. Yamane, Y.

重い電子系や空間反転対称性のない系の中には、従来とは異なる超伝導性や磁性を示す物質がある。それらの物性を明らかにするため、新奇磁性体試料の作成、並びに SQUID による直流磁化・交流帯磁率測定や電気抵抗測定などを行っている。擬 1 次元の磁性や超伝導、カイラル磁性、時間反転対称性の破れた超伝導などを実験的に解明することを目的としている。

II 極低温における液体・固体ヘリウムの研究

Experimental Study of Liquid and Solid Helium

山口 明

Yamaguchi, A.

極低温における液体ヘリウム、固体ヘリウムは量子液体・量子固体と呼ばれ、量子力学的な効果を強く反映した物性を示す。超流動状態、常流動状態、固体状態のヘリウム (^4He , ^3He) の特異な物性を解明するため、様々な極限環境下の実験技術の開発、および、それらを利用した実験を行っている。最近では、放射光表面 X 線回折法により、グラファイト基板に吸着した 2 次元量子液体・固体ヘリウムの構造を解明する研究に取り組んでいる。超高真空チャンバーに組み込む冷凍機の製作を行い、大型放射光施設 SPring-8 で極低温放射光実験を行っている。

III 分子性磁性体の極低温物性

Study of Molecular Magnetic Materials in Low Temperatures

山口 明

Yamaguchi, A.

遷移金属イオンを含む分子性磁性体は、様々なスピンネットワーク構造を作成できることから、多体量子効果研究の舞台として有望である。フラストレート磁性体、キラルな配位子を持つ分子性錯体

などを対象にして極低温領域における基底状態の解明を目的に研究を行っている。希釈冷凍機を用いた低温磁化率、比熱測定では、フラストレート効果により、相互作用に比べてはるかに低い温度まで磁気秩序を示さない化合物を発見した。

IV 希土類化合物における多極子物性

Multipolar Properties in Rare-earth Based Compounds

山根 悠
Yamane, Y.

希土類化合物では、4f 電子のもつ大きなスピン・軌道相互作用のために、磁気双極子よりも高次の多極子ある電気四極子や磁気八極子が活性となる場合がある。これらの多極子自由度は、伝導電子や隣接サイトの多極子と相互作用することにより、多極子秩序や多極子近藤効果、多極子のゆらぎに起因した超伝導などを引き起こす。さらに最近、反転対称性のない化合物における奇パリティ多極子や、単位胞中の複数サイトにまたがって構成されるクラスター多極子に起因する興味深い物性が理論的に提案され、注目を集めている。我々は、新規希土類化合物の試料作製と低温マクロ物性測定を主たる手法として、上記の多極子による物性を実験的に明らかにすることを目指す。

発表論文 List of Publications

- I-1 Gaku Motoyama(島根大), Tetsuya Mutou(島根大), Masaki Kuninaka(島根大), Manabu Adachi(島根大), Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: BCS Relation Pressure Dependence of Tin: High-Pressure Point-Contact Spectroscopy Fabrication Improvement, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** 064705 (2022)
- I-2 Akihiko Sumiyama, Daichi Kawakatsu, Masashi Kuroda, Akira Yamaguchi, Yusuke Hirose(新潟大), Rikio Settai(新潟大), Yoshichika Ōnuki(理研): Unconventional Superconductivity of CePt₃Si Probed by DC Magnetization Measurements, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91** 074713 (2022)
- I-3 Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Transport and Magnetic Properties of Europium-based Quasi-one-dimensional Compounds Eu₂BiS₄ and Eu_{1.1}Bi₂S₄, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (Sapporo, 2022).
- I-4 Akihiko Sumiyama, Masashi Hoshikawa, Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Gaku Motoyama(島根大), Noriaki Kimura(東北大), Etsuji Yamamoto(原子力機構), Yoshinori Haga(原子力機構), Yoshichika Ōnuki(理研): Pressure Dependence of Magnetic Penetration Depth of UPt₃ Derived by DC Magnetization Measurements, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (Sapporo, 2022).
- I-5 山根悠・山口明・住山昭彦: 擬一次元構造をもつ六方晶化合物 La₃TrGaS₇ (Tr:遷移金属)の磁性、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
- I-6 星川昌嗣・岩永千春・山根悠・山口明・住山昭彦・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山

- 本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(理研)：重い電子系超伝導体 UPt_3 の高圧下超伝導相の研究、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
- I-7 Akihiko Sumiyama, Takumi Nagaeki, Akira Yamaguchi, Ke Jia(中国科学院), Jie Yang(中国科学院), Youguo Shi(中国科学院), Guo-qing Zheng(岡山大): Superconducting Transition in Quasi-One-Dimensional Superconductor $Cs_2Cr_3As_3$ Probed by DC Magnetic Susceptibility, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92** 015001 (2023)
- I-8 山根悠・小林優太・森賢太郎・山口明・住山昭彦:カイラルな結晶構造をもつ六方晶 La_3TrGaS_7 (Tr = Fe, Co, Ni)における一次元磁性、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
- I-9 伊藤貴大・黒田将司・川勝大地・山根悠・山口明・住山昭彦・本山岳(島根大)・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・大貫惇睦(理研)：空間反転対称性のない重い電子系超伝導体 $CePt_3Si$ の自発磁化の圧力依存性 II、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
- I-10 大槻博哉・山根悠・高橋龍之介・中田勝・山口明・住山昭彦・和達大樹:非線形光学物質 $La_4Ge_3S_{12}$ の合成と第二高調波発生、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
- I-11 山根悠、One-dimensional Magnetism in Hexagonal Chiral Compounds La_3TrGaS_7 (Tr= Fe, Co, Ni)、ISSP ワークショップ「カイラル物質科学の新展開」 2022
- II-1 Atsuki Kumashita, Akira Yamaguchi, Hiroo Tajiri(JASRI), Jun Usami(産総研), Akihiko Sumiyama, Yu Yamane, Tomoki Minoguchi(東京大), Masaru Suzuki(電通大), Yoshiharu Sakurai(JASRI): Simulation of Surface X-ray Diffraction for Submonolayer Helium Films on Graphite, The 29th International Conference on Low Temperature Physics (Sapporo, 2022).
- II-2 Atsuki Kumashita, Hiroo Tajiri(JASRI), Akira Yamaguchi, Jun Usami(産総研), Akihiko Sumiyama, Yu Yamane, Masaru Suzuki(電通大), Tomoki Minoguchi(東京大), Yoshiharu Sakurai(JASRI), Hiroshi Fukuyama(東京大): Surface X-ray Diffraction from Monolayer $4He$ Film on Graphite: Simulations and Preliminary Observations, International Conference on Ultra Low Temperature Physics (Otaru, 2022).
- II-3 Hiroo Tajiri(JASRI), Akira Yamaguchi, Atsuki Kumashita, Jun Usami(産総研), Yu Yamane, Akihiko Sumiyama, Masaru Suzuki(電通大), Tomoki Minoguchi(東京大), Hiroshi Fukuyama(東京大), Yoshiharu Sakurai(JASRI): Development of surface X-ray diffraction at low temperatures, International Conference on Ultra Low Temperature Physics (Otaru, 2022).
- II-4 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(産総研)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI)・福山寛(東京大)：単原子層 $4He$ 薄膜の表面 X 線回折シミュレーション、日本物理学会 2022 年秋季大会(東工大)、2022
- II-5 田尻寛男(JASRI)・山口明・隈下敦貴・宇佐美潤(産総研)・山根悠・住山昭彦・福山寛(東京大)：放射光 X 線散乱による超低温表面観察のためのグラファイト基板の探索、第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(立命館大)、2023
- II-6 田尻寛男(JASRI)・山口明・隈下敦貴・宇佐美潤(東京大)・山根悠・住山昭彦・鈴木勝(電通大)・簗口友紀(東京大)・福山寛(東京大)・櫻井吉晴(JASRI)：超低温における表面 X 線回折法の開発、日本物理学会 2023 年春季大会(オンライン)、2023
- III-1 池田祥貴・高村一輝・小澤芳樹・田原圭志朗・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明：ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性、錯体化学会

第 72 回討論会(九州大)、2022

- IV-1 A. Wörl(Augsburg 大)・M. Garst(Karlsruhe 工科大)・Y. Yamane・S. Bachus(Augsburg 大)・T. Onimaru(広島大)・P. Gegenwart(Augsburg 大): Divergent thermal expansion and Grüneisen ratio in a quadrupolar Kondo metal、Physical Review Research 4, L022053 (2022).
- IV-2 室岡啓太(神戸大), 本田航大(神戸大), 永井大介(神戸大), 本荘洋章(神戸大), 小手川恒(神戸大), 藤秀樹(神戸大), 久保徹郎(岡山理科大), 山本理香子(広島大), 山根悠, 鬼丸孝博(広島大)
- IV-3 日比野瑠央(北海道大), 柳澤達也(北海道大), 三上義人(北海道大), 日高宏之(北海道大), 網塚浩(北海道大), Sergei Zherlitsyn(マックスプランク), 宮田敦彦(マックスプランク), Joachim Wosnitza(マックスプランク), 山根悠, 川上裕大(広島大), 鬼丸孝博(広島大)

物質科学専攻

前期博士課程

伊藤 貴大: 空間反転対称性のない重い電子系超伝導体 CePt_3Si の自発磁化

隈下 敦貴: 二次元量子系ヘリウムの構造解明に向けた放射光 X 線回折用超低温冷却装置の開発

福井 凌央: 分子性キラル化合物 L-酒石酸銅の低温磁性

星川 昌嗣: 重い電子系超伝導体 UPt_3 の圧力下磁場侵入長の研究

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金(令和2-4年度) 基盤研究(C) 課題番号 20K03838
研究課題 精密磁化測定とジョセフソン効果の相互補完による超伝導と反強磁性の共存現象の研究
研究代表者 住山昭彦
2. 科学研究費補助金(令和2-6年度) 特別推進研究 課題番号 20H05621
研究課題 分子性強等方性構造の化学構築と機能開拓
研究代表者 阿波賀邦夫
研究分担者 山口 明
3. 科学研究費補助金(令和3-5年度) 基盤研究(C) 課題番号 21K03447
研究課題 低対称磁性サイトを持つ金属間化合物における奇パリティ多極子と電気磁気効果の研究
研究代表者 本山 岳
研究分担者 山口 明
4. 科学研究費補助金(令和4-6年度) 基盤研究(B) 課題番号 22H03883
研究課題 放射光X線散乱で拓く未到の超低温原子層の構造可視化
研究代表者 田尻寛男
研究分担者 山口 明

Electrophysics

電磁物性学

I サマリウム化合物における磁性-非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・中井 祐介

Mito, T., Nakai, Y.

希土類元素を含む化合物が示す様々な物性を、希土類元素の種類によって特徴づけることを目的に、サマリウム (Sm) 化合物の磁性、電気伝導性、Sm 価数に注目した研究に取り組んでいる。SmB₆ や SmS は、常圧下では Sm 価数が 2~3 価間の中間価数状態をとり、非磁性の半導体 (近藤半導体) であるが、圧力の印加によって金属的かつ磁性を示すようになる。これらの物質は、近年ではトポロジカル近藤半導体の候補としても注目されており、4*f* 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べている。SmB₆ については最新の高圧力技術との組み合わせにより 10 GPa まで、SmS については S 元素を NMR 観測が可能な ³³S 同位体で濃縮した試料を準備して 3.2 GPa までの測定を行った。

II トポロジカル物質の微視的研究

Microscopic study on topological materials

水戸 毅・中井 祐介

Mito, T., Nakai, Y.

トポロジカル物質で観測される新奇な特性である高い移動度、巨大磁気抵抗、非自明な表面状態などは、バンド反転や線形分散と密接に関連している。黒リンはグラフェンに似た 2 次元層状構造をとり、常圧下約 0.3 eV のギャップを有する半導体である。圧力印加に従ってギャップの大きさが減少し、約 1.5 GPa において半金属状態に転移するという報告がなされ、トポロジカル電子状態の発現が期待されている。本研究では、黒リンについて温度、圧力を変化させ、系統的な ³¹P-NMR 測定を行っている。新奇なトポロジカル電子状態を示すと期待される α -EuP₃ についても NMR 測定に取り組んでいる。

III Shastry-Sutherland 格子の核磁気共鳴

NMR studies of Shastry-Sutherland lattice compounds

水戸 毅・中井 祐介

Mito, T., Nakai, Y.

幾何学的フラストレーションを持つ系では、スピンアイス、量子スピン液体状態、分数磁化プラトールなどの興味深い量子状態が生成されることが知られている。Shastry-Sutherland 格子を有する系では、幾何学的フラストレーションのために分数磁化プラトールや多彩な磁気構造が報告されており、微視的な観点からこの系の磁気構造や磁気的なゆらぎを明らかにするために NMR 実験に取り組んでいる。

IV 高エントロピー合金型超伝導体の微視的研究

Microscopic studies of high-entropy-alloy-type superconductors

水戸 毅・中井 祐介

Mito, T., Nakai, Y.

高エントロピー合金 (HEA) とは、5 種類以上の異種金属が均等に近い比率で固溶した特殊な合金であり、構造材料や耐熱材料などの分野で近年盛んに研究が行われている。2014 年以降には様々な HEA 超伝導体も報告され、超高压下でも超伝導状態を維持すること、高い耐放射線特性をもつ超伝導であることが報じられ、HEA 超伝導体の新奇な特性に注目が集まっている。本研究では、NMR および NQR の元素選択的な長を活かして、HEA 型超伝導体に対して微視的な局所構造と電子状態の解明に取り組んでいる。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, Y. Haga (JAEA), K. Kitagawa (Univ. Tokyo), T. Mito: Symmetry Analysis of Zero-Field Antiferro-quadrupole Order in CeB₆: Extremely Low-Frequency ¹¹B-NQR Study, J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 034702 (2023)
- I-2 水戸毅、吉田章吾: Sm 化合物における特異な非磁性-磁性転移: SmS の ³³S-NMR 研究、高圧力の科学と技術 **32**, 3-11 (2022)

- I-3** S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, Y. Haga (JAEA), K. Kitagawa (Univ. Tokyo), T. Mito: Systematic NMR Study of Intermediate Valence Compound SmS, The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年
- I-4** 吉田章吾, 北川健太郎 (東大院理), 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 芳賀芳範 (原子力機構先端研): 金色相 SmS の低温, 高圧下で現れるギャップ状態と磁気秩序状態の ^{33}S -NMR 測定による研究 II、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年
- I-5** 西川智稀, 吉田章吾, 中井祐介, 上田光一, 水戸毅, 伊賀文俊 (茨城大理): 近藤絶縁体 SmB_6 における NMR 緩和率の磁場角度依存性、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年
- I-6** 吉田章吾, 平岡奈緒香 (東大院理), 北川健太郎 (東大院理), 武藤哲也 (島根大総合), 芳賀芳範 (原子力機構先端研), 中井祐介, 水戸毅: SmS 金色相における特異なギャップ状態 -高圧下における ^{33}S -NMR と帯磁率の研究-, 日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年
- I-7** 上田朔 (東大院新領域), 片上舜 (東大院新領域), 吉田章吾, 中井祐介, 水戸毅, 水牧仁一朗 (熊本大理), 岡田真人 (東大院新領域): 核磁気共鳴法へのデータ駆動科学的手法の開発、日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年
- II-1** Takuto Fujii, Yusuke Nakai, Michihiro Hirata (Tohoku Univ.), Yasumasa Hasegawa, Yuichi Akahama, Koichi Ueda, and Takeshi Mito: Giant Density of States Enhancement Driven by a Zero-Mode Landau Level in Semimetallic Black Phosphorus under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 076401 (2023)
- II-2** Y. Nakai, T. Fujii, Y. Koshita, M. Hirata (Tohoku Univ.), Y. Hasegawa, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: High-Field NMR Study of Black Phosphorous under Hydrostatic Pressure, The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年
- II-3** 横山駿, 中井祐介, 水戸毅, メイヨーアレックス浩 (阪大基礎工), 高橋英史 (阪大基礎工), 石渡晋 (阪大基礎工): トポロジカル半金属 $\alpha\text{-EuP}_3$ の NMR による研究、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年
- II-4** 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅: 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの ^{31}P -NMR による研究 II、日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年
- III-1** T. Mito, T. Nakayama, K. Miyamoto, Y. Nakai, K. Ueda, S. Gabani (Slovak. Acad. Sci.), G. Pristas (Slovak. Acad. Sci.), K. Flachbart (Slovak. Acad. Sci.), K. Siemensemeyer (Hahn Meitner Institut Berlin), N. Shitsevalova (Natl. Acad. Sci. Ukraine): NMR Study on the Shastry-Sutherland Magnet TmB_4 , The 29th International Conference on Low Temperature Physics, LT29, 2022 年

IV-1 水谷聖, 中井祐介, 水戸毅, Md. Riad Kasem (都立大理), 水口佳一 (都立大理): 高エントロピー合金型超伝導体 TrZr_2 ($\text{Tr} = \text{遷移金属}$) の NQR による局所構造の研究、日本物理学会 2022 年秋季大会 2022 年

IV-2 水谷聖, 中井祐介, 水戸毅, Md. Riad Kasem (都立大理), 水口佳一 (都立大理): TrZr_2 ($\text{Tr} = \text{遷移金属}$) における高エントロピー合金化サイトの NMR/NQR から見た局所構造・電子状態の研究、日本物理学会 2023 年春季大会 2023 年

物質科学専攻

博士後期課程

中西祥太 : 新奇層状物質の微視的電子状態の研究

吉田章吾 : Sm 化合物の高圧下物性研究

博士前期課程

藤原健太 : ディラック電子系における圧力・磁場効果の研究

金子廉 : 低次元 Eu 化合物の NMR 法による研究

西川智稀 : トポロジカル絶縁体の NMR 法を用いた研究

水谷聖 : 高エントロピー合金超伝導体の微視的研究

横山駿 : 磁性トポロジカル半金属の NMR 法を用いた研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (2021 年度~2023 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:21K03475
研究課題 「高圧下におけるディラック半金属/トポロジカル絶縁体のバンド構造と磁気効果」
研究代表者 水戸毅
- 2 科学研究費補助金 (2021 年度~2023 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:21K03450
研究課題 「NMR 測定からアプローチするディラック電子の特異な反磁性と磁場下の電子状態」
研究代表者 中井祐介

Quantum Magnetism

量子物性学

I Fe 系超伝導体の純良試料育成と物性研究

Single Crystalline Preparation and Study of Magnetism in Iron-based superconductors

河智史朗・池田修悟・小林寿夫

Kawachi S., Ikeda, S., and Kobayashi, H.

フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で EuFe_2As_2 , SrFe_2As_2 の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行ってきている。ここでは、 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法を用いて、さらに入射・散乱格子の偏光特性を利用することで、超微細相互作用の対称性を議論している。特に、国内他研究機関と協力して BaFe_2X_3 ($X=\text{S,Se}$) における軌道秩序と誘電特性及び圧力下超伝導発現機構についての研究を行なっている。

最初に発見された鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ より高濃度の電子ドーピングが可能となった $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ における研究を進めている。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の基底状態は、水素置換量の増加により第一反強磁性相 $0 < x$ 、第一超伝導相 $0.04 < x < 0.2$ 、第二超伝導相 $0.2 < x < 0.42$ 、第二反強磁性相 $0.5 < x$ と多様な変化を示す。そのうち、超伝導機構の理解に未だ多くの課題が残っている第二超伝導相 ($x = 0.35$) と第二反強磁性相 ($x = 0.51$) の鉄のフォノンダイナミクスを明らかにするために、核共鳴非弾性散乱測定を行なっている。得られた結果の解析から、両者のフォノン状態密度の温度依存性に顕著な違いがあることが分かった。現在、得られた結果の究明に取り組んでいる。

II 価数揺動希土類化合物の物性研究

Study of Valence Fluctuating Phenomena in Rare-Earth Compounds

小林寿夫

Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、価数揺動物質である $\beta\text{-YbAlB}_4$ とその異性体化合物である $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の低温・高圧力・磁場中 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光及び吸収分光測定の研究を展開している。 $\beta\text{-YbAlB}_4$ の ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光測定スペクトルから、価数揺動の時間スケールを抽出することに初めて成功した。その結果、ナノ秒スケール

ルのゆっくりした揺らぎが量子臨界性や異常金属状態の伝導に直接関係していることを示した。今年度は、Yb 価数揺動系準結晶・近似結晶での量子臨界性の研究を開始している。

また、本研究では、1K 以下の極低温環境が必要となる。そこで、国内他研究機関の協力を得て、高エネルギー放射光を用いる分光手法として 280 mK での測定に初めて成功した。

III 3d 遷移金属酸化物・化合物・合金の物性研究

Study of Magnetism in 3d Transition Metal Compounds

河智史朗・小林寿夫

Kawachi S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、酸化物永久磁石材料の主組成材料である M 型フェライト化合物に関する実験研究を行っている。特に、La-Co 置換による保持力向上の機構を Co 置換サイトを能動的に変えることにより明らかにすることを目指している。

電気磁気効果の背後にある物理現象の解明に向けた研究を行っている。BiFeO₃ は室温環境下でも巨大電気磁気効果を示す珍しい物質である。この効果を生み出すスピンと強誘電分極の結合には、鉄と酸素の軌道混成が深く関わっていることが示唆されている。我々は、基底状態における鉄と酸素の軌道混成機構の詳細を明らかにするため、10 K の温度で BiFeO₃ に静水圧力を印加したときの結晶構造の変化を圧力下粉末 X 線回折によって捉えた。観測された回折データから、強誘電分極方向の格子歪みが圧力印加に連れて大きくなっていることが明らかになった。また、高圧力領域 (~9 GPa) では、圧力誘起構造相転移があることが判明した。現在は圧力印加に伴う結晶の対称性や原子変位変数の詳細な解析を進めている。

単結晶基板上の CoPt 強磁性ナノワイヤーにおけるナノ構造に誘起された L₁₀ 秩序化に関する応用研究を国内他研究機関と協力して取り組んでいる。様々な条件下で生成された CoPt ナノワイヤーの磁性と構造の詳細を、放射光を用いた X 線回折測定や X 線磁気吸収測定、SQUID 磁束計を用いた磁化測定を通じて探索した。結果として、11 kOe 程の大きな保磁力を持った L₁₀ 秩序化 CoPt ナノワイヤーの作製に成功した。従来の方法より簡易化して作製された本研究成果は、将来のシリコン技術と互換性のあるスピントロニクスへの応用につながると期待される。

IV コンプトンプロファイル測定による電子状態の研究

Study of electronic states in Magnetic Material by using (magnetic) Compton profile measurement

小泉昭久
Koizumi, A.

放射光 X 線を用いた高分解能コンプトン散乱測定により、重い電子系化合物を対象にした電子構造の研究を行っている。Ce 系化合物 CeCoIn₅ の測定では、低温の非フェルミ液体状態において、反強磁性揺らぎに起因すると考えられる構造を観測している。さらに低温の超伝導相 ($T_c=2.3\text{K}$) における測定も行ったところ、揺らぎによる構造が消えることを確認した。これは、超伝導転移に伴い、超伝導ギャップが開いたことによる変化であると考えられる。一方で、コンプトン散乱測定に符号化開口マスクを利用することによって、空間分解能を維持し、且つ、観測強度を向上させるイメージング測定の開発にも取り組んでいる。

発表論文 List of Publications

- I-1** 河智史朗・平賀晴弘 (SungKyunKwan 大)・山浦淳一 (KEK)・飯村壮史 (NIMS)・筒井智嗣 (JASRI)・依田芳卓 (JASRI)・細野秀雄 (東工大)・小林寿夫 「高濃度水素置換 LaFeAsO_{1-x}H_x ($x = 0.35, 0.51$) における鉄のフォノン状態」日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 オンライン開催)
- I-2** 池田修悟・神田智弘・河智史朗・青山拓也 (東北大)・大串研也 (東北大)・小林寿夫 「圧力下 ⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱実験による梯子型鉄系化合物 BaFe₂Se₃ の磁性測」日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 オンライン開催)
- II-1** Y. Sakaguchi, S Ikeda, N. Kawamura(JASRI), M. Mizumaki(JASRI), K. Kuga(東大), S. Suzuki(東大), S Nakatsuji(東大), and H. Kobayashi: Pressure-induced changes of valence fluctuation in β -YbAlB₄ probed by x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* **105** (2022) 155129-1-8.
- II-2** H. Kobayashi, Y. Sakaguchi, H. Kitagawa, M. Oura, S. Ikeda, K. Kuga(東大), S. Suzuki(東大), S. Nakatsuji(東大), R. Masuda(弘大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), K. Tamasaku(理研), Y. Komijani (Rutgers 大), P. Chandra (Rutgers 大), and P. Coleman (Rutgers 大) : Observation of a critical charge mode in a strange metal. *Science* **379** (2023) 908-912.
- II-3** 木下勇海・永澤延元 (JASRI)・増田 亮 (弘大)・依田芳卓 (JASRI)・中村優貴 (名大)・榊原祐弥 (名大)・米山 祐樹 (名大)・出口和彦 (名大)・小林寿夫 「価数揺動物質 AuAlYb の準結晶と近似結晶のメスバウアー分光法による電子状態の解明」日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 オンライン開催)
- III-1** 瀧端真恩・河智史朗・河口沙織 (JASRI)・門林宏和 (JASRI)・伊藤利充 (産総研)・小林寿夫 「マルチフェロイック物質 BiFeO₃ における圧力下での結晶構造」、日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 オンライン開催) .

- III-2** R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Large coercivity of 13 kOe in $L1_0$ -ordered CoPt on Si/SiO₂ substrates by hydrogen annealing. Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) 065002.
- III-3** R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), T. Fujita(高知大), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Nanostructure-induced $L1_0$ -ordering of twinned single-crystals in CoPt ferromagnetic nanowires. Nanoscale Adv. **4** (2022) 5270.
- III-4** R. Toyama(東工大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大、KEK), T. Fujita(高知大), Y. Murakami(KEK), H. Hosono(東工大) and Y. Majima(東工大): Nanostructure-Induced $L1_0$ -Ordered CoPt Ferromagnetic Nanowires on Si/SiO₂ Substrates. Intermag 2023, IEEE Magnetism (May 15 - 19, 2023 in Sendai, Japan).
- IV-1** 小泉昭久・筒井智嗣 (JASRI)・辻成希 (JASRI)・海老原孝雄 (静岡大)「コンプトン散乱測定による重い電子系化合物 CeCoIn₅ の超伝導状態における電子構造の研究」日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 オンライン開催)

大学院物質理学研究科

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (A)
研究課題 多層化合物六方晶フェライトにおける能動的サイト選択置換による革新的磁性材料開発
研究分担者 小林寿夫
- 2 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究 (公募研究)
研究課題 放射光メスbauer分光法を用いた価数不安定性を持つ準結晶の基底状態の研究
研究代表者 小林寿夫
- 3 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (C)
研究課題 コンプトン散乱測定による重い電子系 Ce 化合物における電子構造の研究
研究代表者 小泉昭久
- 4 ひょうご科学技術協会 学術研究助成金 【特別枠】
研究課題 放射光を用いた精密物質科学的実験手法による低摩擦材料開発の基礎研究
研究代表者 小林寿夫

Solid State Photophysics

光物性学

I 放射光・レーザー等高輝度ビームを用いた光物性研究

Photophysics using brilliant beam including synchrotron and laser sources

田中義人, 金島圭佑
Tanaka, Y., Kaneshima, K.

無機単結晶を対象とした光励起高速構造ダイナミクスとそれに対応する光物性を明らかにすることを目的として、放射光X線光源の時間特性と高い強度を利用した時間分解X線回折法、過渡分光法等を用いて高速応答を調べている。最近は、可視光励起に対する高速応答に加えて、SACLA で得られる硬X線パルスで励起したときの光学応答、いわば高速X線光物性についての研究を推進している。半導体単結晶を対象とした実験では、高強度X線パルス照射でバンドギャップ付近の複雑なスペクトル形状変化が得られた。また、磁性体については、X線励起時の可視光域でのファラデー回転特性を観測した結果、磁気モーメントの高速ダイナミクスが観測された。これらの結果との比較のために、励起光として可視光域のパルスレーザーを用いた場合のデータの取得を進めた。一方で、X線、可視光の同時搬送できる中空ファイバーシステムの検討を進めた。

II 放射光・レーザー融合によるコヒーレント光源開発

Development of coherent synchrotron source combined with laser

田中義人, 金島圭佑
Tanaka, Y., Kaneshima, K.

放射光施設ニュースバルにて超短パルスコヒーレント光発生法を実証する研究を進めている。フェムト秒パルスレーザーをシード光としてニュースバル蓄積リングに入射し、特定の電子バンチに対してアンジュレーター中で時間的かつ空間的に一致させた。電子バンチがレーザー電場およびアンジュレーター磁場と相互作用することにより生成したマイクロバンチが、下流に設置されたもう一つのアンジュレーター内を通過するときに発生するコヒーレント放射を、分光器付きストリークカメラを用いて観測した。また、パルス幅情報を得るための相互相関器を製作し、コヒーレント放射光とシードレーザーの和周波信号の観測に成功した。

III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔
Ishikawa, K.

核磁気共鳴は基礎から応用研究まで広く使われる計測法で、物質について多彩な情報を与える。一方、従来法は感度が低いのが欠点である。レーザー誘起核スピン偏極は、その短所を長所に変える。レーザー光を照射し、物質内の原子核のスピン向きをそろえると、物質が大きな磁気共鳴信号を発生する。非平衡状態の信号なので、注目する相互作用のみを観測することもできる。

我々は、光により気体・液体や固体の核スピンを偏極する汎用的な手法の開発をめざしている。光を吸収する物質だけでなく、吸収しない物質をスピン偏極するため、光によりスピン偏極が容易な原子を介し、光のスピン角運動量を目的物質に移す。光誘起スピン偏極が物質に移る過程、物質内で緩和する過程を詳しく調べ、スピン偏極率を向上させる。

これまでに、気体のアルカリ金属原子と希ガスの混合系の核スピン偏極、偏極希ガス溶液でスピン緩和機構を調べてきた。加えて、アルカリ金属原子と固体アルカリ塩の系が有望である。

IV スピン緩和抑制コーティングの NMR 計測

NMR diagnosis and design for anti spin-relaxation coating

石川 潔
Ishikawa, K.

偏極原子気体は、原子・分子との衝突や壁との衝突により、スピン偏極を失っていく。気体の偏極を長期保存するためには、壁におけるスピン緩和を抑制することが重要である。偏極希ガスの場合、アルカリ金属コーティングが有効である。

ガラス容器内面を金属 Cs や Rb でコートする際、不純物が混入すると伝導電子密度が変化する。薄膜の伝導電子は気体原子に対するポテンシャルを形成し、密度制御は原子を使った精密計測に重要である。一方、伝導電子により NMR 周波数はナイトシフトするので、金属中の不純物を NMR 検出できる。これまで、不純物として酸素とナトリウムを同定した。ガラス容器を壊さずにコーティングを検査できる NMR 計測に加え、金属蒸気密度を光吸収で測定する。これらの特徴を生かし、高性能なコーティングを開発する。

V 放射光 X 線パルスと同期可能な フェムト秒ファイバーレーザーの開発

Development of femtosecond fiber laser systems
synchronizable with synchrotron x-ray pulses

金島 圭佑
Kaneshima, K.

原子核や電子の運動の時間スケールは極めて速く、ピコ秒 (10^{-12} s) からフェムト秒 (10^{-15} s)、そしてアト秒 (10^{-18} s) に及ぶ。これらの織り成すダイナミクスを明らかにするためには、超短パルス光を用いた超高速時間分解分光が有力な手段となる。

本研究では、近年発展著しいファイバーレーザー技術を用いて、容易に持ち運び可能かつ SPring-8 等の放射光パルス X 線源とタイミング同期可能な超短パルスレーザー光源の開発を試みている。放射光とレーザー光を組み合わせた時間分解分光の実現を通じて、物質中で起こる多様な電子ダイナミクスの観測と解明、それらを通じた新材料の開発等に貢献したい。

令和 4 年度は、1. 光ファイバーを用いた増幅器の開発、2. テラヘルツ波の発生・検出システムの開発、3. 光学素子の分散測定装置の開発、を行った。

論文・学会発表 List of Publications

- I-1 T. Hasegawa, M. Marui, Y. Tanaka: **Electric field dependence of terahertz wave emission in temperature-controlled GaAs epitaxial films**, Appl. Phys. Express, **15**, 051001 (2022)
- I-2 Y. Tanaka, K. Kaneshima, N. Yasuda, Y. Fukuyama, K. Yamada, M. Suzuki: **X-ray pump and optical probe experiments for materials science at synchrotron and XFEL facilities**, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2022), Yokohama, April 20-22 (2022)
- I-3 J. Wochnowski, R. Obata, K. Kaneshima, Y. Tanaka: **Highly Flexible Coated Hollow Capillaries for Synchrotron Radiation**, International Conference on X-ray Optics and Applications (XOPT2022), Yokohama, April 20-22 (2022)
- I-4 小幡竜世, 久保壮生, 後長葵, 金島圭佑, Joern Wochnowski, 田中義人: **X線伝送用フレキシブルファイバーの伝搬特性評価**, 第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (立命館大学 2023 年 1 月)

- I-5** 山田貴大, 泉瞭, 池渕徹也, 岡部純幸, 久保壮生, 小幡竜世, 小林玲, 久保田雄也, 大河内拓雄, 塩田陽一, 森山貴広, 小野輝男, 松田巖, 富樫格, 田中義人, 鈴木基寛: **Magnetization switching by circularly polarized x-ray free electron laser**, 第70回応用物理学会春季学術講演会 (上智大学 2023年3月)
- II-1** 貴田祐一郎, 橋本智, 宮本修治, 富樫格, 富澤宏光, 岡部純幸, 後長葵, 金島圭佑, 田中義人, 田中隆次: **単一サイクル FEL 原理実証用超短パルスレーザー光源の開発**, 第19回日本加速器学会 (オンライン 2022年10月)
- II-2** 田中義人, 貴田祐一郎, 後長葵, 金島圭佑, 橋本智, 富樫格, 富澤宏光, 田中隆次: **ニュースバルにおけるレーザーシーディング法を用いたコヒーレント短パルス光の発生**, ニュースバルシンポジウム 2023 (イーグレ姫路 2023年3月)
- II-3** 後長葵, 貴田祐一郎, 金島圭佑, 橋本智, 富樫格, 富澤宏光, 水田亮, 水牧仁一朗, 田中隆次, 田中義人: **フェムト秒パルスレーザーシーディングによるコヒーレント光発生とその評価**, ニュースバルシンポジウム 2023 (イーグレ姫路 2023年3月)
- III-1** 石川 潔, 井上真里: **発光検知による基底状態 Li 原子の CPT 暗共鳴の観測**, 日本物理学会 2023年 春季大会, 24aA1-7 (オンライン 2023年3月)
- III-2** 石川 潔: **光ポンピングしたスピン偏極アルカリ金属原子による精密計測**, レーザー学会第43回年次大会, E07-20a-IX-01 (ウインクあいち 2023年1月)
- III-3** Kiyoshi Ishikawa: **Pseudopotential analysis on hyperfine splitting frequency shift of alkali-metal atoms in noble gases, revisited**, J. Chem. Phys. **158**, 084306 (2023)
- III-4** Kiyoshi Ishikawa, Mari Inoue, Mayu Yamamoto: **Emission detection of dark resonance in a dilute lithium atomic vapor**, J. Opt. Soc. Am. B **39**, 2300 (2022)
- III-5** Kiyoshi Ishikawa: **Noble-gas atoms characterized by hyperfine frequency shift of lithium atom**, J. Chem. Phys. **156**, 144301 (2022)
- V-1** K. Kaneshima, T. Minami, T. Kyoda, Y. Tanaka: **Dispersion measurement of an objective lens for ultrafast microscopy**, Opt. Continuum **1**, 1939 (2022).
- V-2** K. Imasaka, Y. Shinohara, T. Kaji, K. Kaneshima, N. Ishii, J. Itatani, K. L. Ishikawa, S. Ashihara: **High harmonic generation from GaSe in a deep-UV range well above the bandgap**, Opt. Continuum **1**, 1232 (2022).
- V-3** M. Kobayashi, Y. Arashida, K. Asakawa, K. Kaneshima, M. Kuwahara, K. Konishi, J. Yumoto, M. Kuwata-Gonokami, J. Takeda, I. Katayama: **Pulse-to-Pulse ultrafast dynamics of highly photoexcited Ge₂Sb₂Te₅ thin films**, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 022001 (2023).

物質科学専攻

博士前期課程

- 久保壮生 : GaAs における過渡吸収スペクトルの光励起強度依存性と高速電子ダイナミクス
- 井上秋津 : 希ガス中の基底状態リチウム原子のコヒーレンス
- 小幡竜世 : X 線伝送用フレキシブルファイバーの伝搬特性評価
- 京田拓己 : 放射光との同期を目指したフェムト秒ファイバーレーザーシステムの開発
- 後長 葵 : レーザーシード型自由電子レーザー光の特性評価法の開発

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 30 – 令和 4 年度) 基盤研究 (A)
課題番号 18H03691
研究課題 スリッページ制御による自由電子レーザーの短パルス化
研究代表者 田中隆次
研究分担者 田中義人
- 2 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和 1 – 令和 4 年度) 基盤研究 (A)
課題番号 19H00661
研究課題 共鳴 X 線回折による拡張磁気多極子秩序の研究
研究代表者 田中良和
研究分担者 田中義人
- 3 日本学術振興会 学術研究助成基金助成金 (令和 4 – 令和 5 年度) 若手研究
課題番号 22K14620
研究課題 テラヘルツ波と X 線パルスによるサブサイクル時間分解分光の実現に向けた光源開発
研究代表者 金島圭佑

X-Ray Optics

エックス線光学

I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究

Development of X-ray Microscopes and the Applications
to Material and Life Sciences高山裕貴・籠島 靖
Takayama, Y., Kagoshima, Y.

物質機能の基盤となる空間階層構造を高い時空間分解能で可視化することを目指し、X線光学素子および光学系の開発とX線顕微イメージングへの応用を展開している。材料や生体の機能メカニズムの理解には、対象の構造をマクロな構造から電子状態に至るまで広い空間スケールに亘って可視化することが重要である。これまでに、SPring-8 兵庫県 ID ビームライン BL24XU において、ゾーンプレートを用いた走査型 X 線顕微鏡や広視野結像型 X 線顕微鏡を開発し、高度化を進めている。走査型顕微鏡では、蛍光 X 線による極微量元素空間分布と広角 X 線回折による局所構造分布をサブミクロン分解能で同時マッピング可能とし、様々な機能性材料の構造解析へ応用した。結像型顕微鏡では、特に密度差の小さい試料において、デフォーカス撮像法と波動光学計算を組み合わせることで従来法より数倍高い空間分解能かつ自然なコントラストでイメージングできることを見出し、実用化を進めている。

また、結像光学素子の加工精度限界を超える、ナノメートル分解能での構造可視化を目指し、コヒーレント X 線回折イメージング法の開発を行っている。本手法はコヒーレント X 線回折パターンから計算機アルゴリズムにより試料像を得る方法であり、従来技術では観察が極めて難しいミクロン以上の厚さの試料を非侵襲かつ高コントラストに観察できる。走査型のタイコグラフィ法による 20 nm 分解能の広視野定量位相 CT や、独自設計の光学系とアルゴリズムにより時間分解能を 100 倍以上向上した動的ナノイメージングに成功している。

回折限界サイズの X 線集光ビームを生成する場合やコヒーレント X 線回折イメージング法などを行う場合、入射 X 線ビームのビーム特性を評価しておくことが重要である。現在、ビーム特性としてデュモンド図形 (DuMond diagram) と位相空間 (phase space) のマッピング測定に関する研究を行っている。これにより、入射 X 線ビームの水平・鉛直両方向のエミッタンスを実験的に求めることを目指している。さらに、焦点深度の拡大を可能とする新しいタイプの ZP として逆位相コンポジットゾーンプレートの発案・設計・性能シミュレーションを進めている。

II 電子材料等の局所構造に関する研究

Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

津坂佳幸

Tsusaka, Y.

半導体をはじめとする最近の電子デバイスの構造は、超高集積回路や高速光通信素子に代表されるように極めて微細かつ複雑になりつつある。これらの構造を構築するには、表面酸化、エッチング等の局所加工、薄膜堆積など各種のプロセスが必須である。デバイスサイズの縮小化によって結晶構造や応力の分布もまた多様化しており、局所的な解析が不可欠となりつつある。本研究は平面波マイクロビームを形成し、数ないし $1\ \mu\text{m}$ の位置分解能をもって局所歪みなどの空間分布を測定することを目的としている。これにより将来の我が国の産業を支える電子デバイスの発展、プロセス改良に寄与するための基礎研究を行う。

現在 SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)において、高精度 X 線回折計を組み合わせた装置の開発・改良を進めており、これまでに縦 $0.4\ \mu\text{m}$ 、横 $1.1\ \mu\text{m}$ 、水平面内発散角 $40\ \mu\text{rad}$ の平面波マイクロビームの形成に成功し、シリコン基板上の酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロックアップ測定、逆格子空間マップ測定にも成功している。また、CMOS カメラを利用した多波近似条件近傍での明視野トポグラフィの開発もあわせて進めている。これらの結果は電子デバイスに関する新しい情報を提供しており、本研究の今後の進展が期待される。

Ⅲ 準大気圧硬 X 線光電子分光による機能性材料の研究

Studies on functional materials by NAP-HAXPES

籠島 靖・鈴木 哲*

Kagoshima, Y., Suzuki, S.*

産業界で用いられている種々の機能性材料やデバイスの、実際に使用される環境下での分析に対する要望は年々高まっている。現在、マツダ株式会社と兵庫県立大学の共同研究により SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)に準大気圧硬 X 線光電子分光装置 (NAP-HAXPES)が設置され、微細複合材料の放射光分析法の研究が進められている。本装置では差動排気システムにより $5000\ \text{Pa}$ の酸化性あるいは還元性ガス中における試料の化学変化をその場で分析することが可能である。ところで実用部品や材料には、ガラス、セラミックス、接着剤などチャージアップ発生のため光電子分光による分析が困難な試料も多い。チャージアップ防止のため絶縁体試料上に金属薄膜を蒸着することがあるが、金属薄膜による光電子の散乱のため一般に光電子スペクトル強度は大きく減衰してしまう。これまでに我々は、分析槽内へのガス導入によりガラス板などの典型的な絶縁体試料の帯電を防止できること（環境帯電補償効果）、および環境帯電補償効果が試料とアパーチャーコーン間距離(d)に強く依存し、 d が大きいほど帯電補償効果が顕著になることを明らかにしてきた。

ところで準大気圧光電子分光の光電子強度と d の関係を詳細に調べた例はこれまでなかった。今年度我々は、 d を 0.3 から $5\ \text{mm}$ まで大きく変化させ、ガス中光電子強度を系統的に調べた。予想されるようにガス中光電子強度はどの d においてもガス圧とともに指数関数的に減少した。しかしながら光電子強度の減少を詳細に調べると、ランベルトベールの法則、 $I/I_0 = \exp(-\sigma P d / k_B T)$ 、からのずれが観測された。実験結果を再現するためにはランベルトベールの法則の d を $d + d_0$ (d_0 は定数) に変更する必要があった。流体力学シミュレーションから電子レンズ内部の残留ガスが d_0 が現れる原

因であることが示唆された。

※兵庫県立大学高度産業科学技術研究所教授

発表論文 List of Publications

- I-1 吉村美紀・加藤陽二・和田裕子・島田良子・小林美幸（兵庫県立健康科学研究所）・赤松成基（兵庫県立健康科学研究所）・鯛かおる（(株)アトラステクノサービス）・高山裕貴：兵庫県産黒大豆のミネラル及びポリフェノール類に着目した成分分析と機能性，*兵庫県立大学環境人間学部 研究報告* **25**, 41-46 (2023)
- I-2 K. Yatabe (早稲田大)・Y. Takayama : Phase retrieval based on TV-regularized Poisson model for X-ray ptychographic imaging of low contrast object, *Journal of Applied Crystallography* **55**, 978-992 (2022)
- I-3 Y. Takayama ・ A. Matsuzaki ・ Y. Kagoshima : Spatiotemporal nanoimaging of extended objects via multiple-shot coherent diffraction imaging and ptychographic tomography, Asia-Oceania Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation 2022, November 10, 2022, Sendai, Japan.
- I-4 Y. Takayama ・ A. Matsuzaki ・ Y. Kagoshima : Spatiotemporal nanoimaging of extended objects via multiple-shot coherent diffraction imaging and ptychographic tomography, The 15th International Conference on X-ray Microscopy, June 21, 2022, Hsinchu, Taiwan (online).
- I-5 高山裕貴：コヒーレント X 線を利用したレンズレス時空間階層イメージング—実環境に近い状態での現象可視化と理解を目指して—，2023 年度精密工学会春季大会学術講演会，2023 年 3 月 16 日，葛飾。
- I-6 高山裕貴：放射光 X 線イメージングの産業応用—調理や腐食のメカニズムを視て理解する—，令和 4 年度茨城県中性子ビームライン等の量子線を活用した人材育成業務 応用コース 第 9 回，2022 年 12 月 14 日，オンライン。
- I-7 高山裕貴：機械学習による放射光 X 線スペクトル画像からの化学反応・相変化系列推定，兵庫県立大学大学院理学研究科セミナー，2022 年 11 月 24 日，播磨。
- I-8 高山裕貴：コヒーレント X 線を活用したナノ構造可視化技術—コヒーレント回折イメージングとタイコグラフィ—，次世代放射光施設説明会 第 8 回コアリションコンファレンス，2022 年 10 月 7 日，仙台。
- I-9 高山裕貴：コヒーレント X 線を用いたレンズレス時空間階層イメージング法の開発，令和 3 年電気学会受賞記念講演会，2022 年 6 月 24 日，オンライン。
- I-10 高山裕貴：コヒーレント X 線を用いたナノ構造可視化技術の開発と産業利用，第 78 回日本顕微鏡学会学術講演会シンポジウム「X 線顕微イメージングの最前線—次世代放射光への期待—」，2022 年 5 月 11 日，福島。
- I-11 松崎 彬・高山裕貴・竈島 靖：機能中の材料のナノ構造可視化を目指したタイコグラフィ局所 CT 法の開発，日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2022，2022 年 11 月，栃木。
- I-12 Y. Kagoshima ・ Y. Takayama : Practical Design of the Inverse-Phase Composite Zone Plate

- for Improved Depth of Focus, The 15th International Conference on X-ray Microscopy, June 21, 2022, Hsinchu, Taiwan (online).
- I-13 籠島 靖・上杉健太朗 (JASRI)・亀島敬 (JASRI)・高橋幸生 (東北大)・武市泰男 (大阪大)・竹内晃久 (JASRI)・原田哲男 (高度研)・松本浩典 (大阪大)・三村秀和 (東京大)・矢代航 (東北大) : X線・極端紫外光における真の回折限界に向けて, 光学 **51** (2022, No. 4) 167-168.
- I-14 籠島靖・赤田樹・池田匠 : タンデムスリット光学系によるアンジュレーター放射光の垂直方向位相空間ビーム特性評価の試み, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **10**(6), (2022) 524-529.
- II-1 伊藤優輔・高津健太・津坂佳幸・松井純爾 : スーパーボルマン効果を用いた X線トポグラフィによる Ge 単結晶基板の転位観察, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 2022 年 9 月 20 日, 仙台.
- II-2 浪岡祐輔・伊藤優輔・早瀬大貴・太田優一 (都産技研)・津坂佳幸 : 明視野 X線トポグラフィによる ZnO 基板中転位の同定, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 2022 年 9 月 20 日, 仙台.
- II-3 J. Matsui・K. Takatsu・Y. Tsusaka : Study of X-ray topography using the supper-Borrmann effect, *J. Synchrotron Rad.* **29**, 1251-1257 (2022)
- III-1 高原光司 (高度研)・竹中研人・住田弘祐 (マツダ)・鈴木 哲 (高度研) : 準大気圧光電子分光における試料の帯電の評価, X線分析の進歩 **54**, 75-80 (2023).
- III-2 Satoru Suzuki (高度研)・Kento Takenaka・Koji Takahara (高度研)・Hirosuke Sumida (マツダ) : Effects of sample-aperture cone distance on the environmental charge compensation in near-ambient pressure hard X-ray photoemission spectroscopy, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **257** 147192 (2022).
- III-3 鈴木 哲 (高度研)・竹中 研人・高原 光司 (高度研)・住田弘祐 (マツダ) : 準大気圧光電子分光における環境帯電補償効果の試料位置依存性, 第 70 回応用物理学会春期学術講演会 2023 年 3 月 18 日, 東京
- III-4 竹中研人・高原光司 (高度研)・住田弘祐 (マツダ)・鈴木哲 (高度研) : 試料とアパーチャーコーンを離れた準大気圧光電子分光 —顕著な環境帯電補償効果—, 第 36 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2023 年 1 月 8 日, 立命館大学
- III-5 鈴木 哲 (高度研)・竹中 研人・高原 光司 (高度研)・住田 弘祐 (マツダ) 準大気圧光電子分光における環境帯電補償効果 —試料とアパーチャーコーン間距離の影響— : 第 58 回 X線分析討論会 2022 年 11 月 11 日, 姫路
- III-6 竹中 研人・高原 光司 (高度研)・江口 智己 (高度研)・住田 弘祐 (マツダ)・鈴木 哲 (高度研) : 準大気圧光電子分光における光電子強度のランベルトベールの法則からのずれ, 第 58 回 X線分析討論会 2022 年 11 月 10 日, 姫路
- III-7 Kento Takenaka・Koji Takahara (高度研)・Tomoki Eguchi (高度研)・Hirosuke Sumida (マツダ)・Satoru Suzuki (高度研) : Deviation of photoelectron intensity from the Lambert-Beer's law in near-ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy, International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 , October 18 2022, Okinawa.

物質科学専攻

博士前期課程

伊藤優輔 : X 線回折トポグラフィ法を用いた m 面 GaN 結晶の転位観察

竹中研人 : NAP-HAXPES における帯電解消とアパーチャーコーン付近の圧力分析

浪岡祐輔 : X 線ウィークビーム法による ZnO 基板中転位の同定

松崎 彬 : 機能中の材料のナノ構造可視化を目指したタイコグラフィ局所 CT 法の開発

千原直也 : コンポジットゾーンプレートを用いた X 線顕微鏡光学系における

結像特性シミュレーション

早瀬大貴 : GaN 結晶中の酸素濃度の格子定数への影響

八坂 亘 : アンジュレーター放射光の位相空間ビーム特性評価に関する研究

科学研究費補助金等

1 科学研究費補助金 (平成 31・令和 4 年度) 基盤研究 (C) 課題番号 : 19K12630

研究課題 回折限界を超える逆位相コンポジットゾーンプレートの実用設計

研究代表者 籠島 靖

Synchrotron-Radiation Electronic-Structure

放射光電子構造学

I 強相関電子系物質の電子状態

Electronic Structures of Strongly Correlated Electron Systems

藤森伸一・川崎郁斗

Fujimori, S. and Kawasaki, I.

本研究グループでは、SPring-8 BL23SUにおいて強相関電子物質に対する軟X線光電子分光研究を行っており、特に希土類およびアクチノイド化合物に対する電子状態研究を進めている。希土類およびアクチノイド化合物は、不完全 $4f$, $5f$ 電子殻に起因する特異な物性を発現している。希土類元素は、車載用の高性能モーターや、磁性半導体、白色LED等の先端デバイス材料において必要不可欠な元素である。一方のアクチノイド化合物は、一般的には原子力関連材料として認知されているが、その一方で超伝導や多様な磁性など特異な性質を示すことが知られており、基礎物性物理学的な知見からも興味深い研究対象である。特にいくつかのウラン化合物などで見いだされている磁気秩序状態と共存する超伝導は、他の物質系ではあまり見られない重い電子系超伝導体の特徴的な性質であり、そのミクロな起源を理解することは、超伝導という物理現象を総合的に理解する上でも非常に重要である。これらの興味ある物性は希土類 $4f$, またはアクチノイド $5f$ 電子によって支配されているが、 f 電子は一般的に遍歴的な性質と局在的な性質を同時に示しており、その統一的な理解は容易ではない。一方で、我々の主な実験手法である光電子分光法は、物質の電子状態を直接的に観測できる実験手法であり、とりわけ角度分解光電子分光法 (ARPES) はバンド構造やフェルミ面を実験的に決定できるため、このような強相関 f 電子系の遍歴・局在の問題に対して直接的な情報を得ることが可能である。2022年度は重い電子系化合物 CeRu_2Ge_2 や Weyl-Kondo 半金属 $\text{CeRh}_4\text{Sn}_{13}$ などに対する研究が行われた。

発表論文 List of Publications

- I-1 YaJun Li, ZeXu Sun, Noriyuki Kataoka, Taro Setoguchi, Yusuke Hashimoto, Soichiro Takeuchi, Shunjo Koga, Takayuki Muro, Satoshi Demura, Kanako Noguchi, Hideaki Sakata, Tomohiro Matsushita, Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Takanori Wakita, Yuji Muraoka, Takayoshi Yokoya: Incorporation Site and Valence State of Sn Atoms in Sn-Substituted $\text{La}(\text{O},\text{F})\text{BiS}_2$ Superconductor, J. Phys. Soc. Jpn., **91**, 054602 (2022)

- I-2** Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Yutoku Honma, Kensuke Matsuoka, Makoto Yokoyama: Evolution of the electronic structure and correlations accompanied by suppression of itinerant ferromagnetism in $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5})_x\text{RuO}_3$, *Phys. Rev. B*, **105**, 195122 (2022)
- I-3** Takahito Takeda, Shoya Sakamoto, Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Atsushi Fujimori, Masaaki Tanaka, Masaki Kobayashi: Development of magnetism in Fe-doped magnetic semiconductors: Resonant photoemission and x-ray magnetic circular dichroism studies of (Ga, Fe) As, *Phys. Rev. B*, **105**, 195122 (2022)
- I-4** Kazuaki Iwasa, Kazuya Suyama, Seiko Ohira-Kawamura, Kenji Nakajima, Stéphane Raymond, Paul Steffens, Akira Yamada, Tatsuma D Matsuda, Yuji Aoki, Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Makoto Yokoyama: Weyl-Kondo semimetal behavior in the chiral structure phase of $\text{CeRh}_4\text{Sn}_{13}$, *Phys. Rev. Mat.*, **7**, 014201 (2022)
- I-5** Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Yoshichika Ōnuki: Quasiparticle State in 4f Localized Ferromagnet CeRu_2Ge_2 Studied by Soft X-ray Photoemission Spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92**, 064709 (2023)
- I-6** 角田一樹, 藤森伸一, 川崎郁斗, 竹田幸治, 山上浩志, 黒田健太, 芳賀芳範: 軟 X 線 ARPES によるアクチノイド化合物 ThSb のトポロジカル電子状態の観測、招待講演、日本物理学会 2022 年秋季大会 (東京工業大学、2022 年 9 月)
- I-7** 竹内一陽, 川崎郁斗, 藤森伸一, 竹田幸治, 角田一樹, 山上浩志, 山本悦嗣, 芳賀芳範: 軟 X 線角度分解光電子分光法による重い電子系超伝導体 UPt_3 の電子状態の研究、日本物理学会 2022 年秋季大会 (東京工業大学、2022 年 9 月)
- I-8** 片岡範行 田中将嗣 B 瀬戸口太朗 A Li Ya jun, 川崎郁斗, 藤森伸一, 脇田高德, 横谷尚睦: 層状窒化塩化物電子ドープ TiNCl の電子構造研究、日本物理学会 2022 年秋季大会 (東京工業大学、2022 年 9 月)
- I-9** 川崎郁斗, 藤森伸一, 竹田幸治, 山上浩志, 大貫惇睦: 軟 X 線角度分解光電子分光法による局在 4f 電子系物質 CeRu_2Ge_2 の電子状態の研究: 日本物理学会 2023 年春季大会 (オンライン、2023 年 3 月)
- I-10** Shin-ichi Fujimori: Electronic structure of UTe_2 : Perspectives from photoelectron spectroscopy, 招待講演, International Workshop on the Dual Nature of *f*-Electrons 2022 (Dresden, Germany 2022 年 6 月)
- I-11** 藤森伸一: 強相関電子物理学、集中講義 (東北大学大学院理学研究科物理学専攻, 2022 年 12 月)
- I-12** 藤森伸一: 光量子物性特論、集中講義 (京都産業大学大学院理学研究科, 2022 年 11-12 月)

物質科学専攻

博士前期課程

竹内一陽 : 重い電子系超伝導体 UPt_3 の放射光光電子分光

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 (2022~24 年度) 基盤研究 (B) 課題番号: 22H03874
研究課題 軟 X 線電子構造解析ステーションの構築とトポロジカル超伝導体の電子状態解明
研究代表者 藤森伸一
- 2 日本学術振興会科学研究費補助金 (2020~25 年度) 国際共同研究加速基金課題番号:20KK0061
研究課題 ウランが創発するスピン三重項超伝導の新しい物理
研究代表者 徳永陽
研究分担者 藤森伸一

Functional Materials I

機能性物質学 I

I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一
Sato, S.

物質のサイズがナノメートルの大きさになると、その電子状態に変化が起こるため、種々の物性量が変化する。このサイズ効果がどのように発現され、物質の形状や化学種に対してどのように依存するのかを調べるため、金属（金・銀など）や無機半導体（シリコン・ゲルマニウムなど）を主な対象としてナノメートルサイズの粒子を作成する様々な技術を開発している。また電気物性や光学物性の観点から各種サイズ効果を詳細に解明すると共に高機能化を目指し、来たるべきナノサイズ素子時代の一翼を担うべく微視的な物質系の基礎研究を行っている。

II ナノ粒子組織体・分散系の物性

A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一
Sato, S.

微小な金属ナノ粒子や半導体粒子を水や有機溶媒に分散すると、液体の種類や粒子の表面状態に応じて分離沈降したり、均一に分散したり、特別な条件下ではナノ粒子結晶（超格子）を生成すると共に、その組織化・分散化の状態に応じてコロイド分散液の色調が変化する。更に、場合によっては光や熱、電場をトリガーにして粒子集合形態が1次元、2次元、3次元へと変化する。このような粒子系の集合構造の変化の原因とその物性を光学的、電気的手段を駆使して研究している。特に、ナノ粒子が高濃度に分散している溶媒の電解質濃度や温度、蒸発速度などを調節しながら気液界面や固体基板上でナノ粒子を一様膜、あるいは2次元超構造体、3次元粒子結晶体に集合させる方法を開発している。

III 有機物質の電子物性に関する研究

Studies on Physical Properties of Organic Materials

田島裕之
Tajima, H.

有機物質は絶縁体というイメージが強いが、金属的挙動、半導体的挙動を示すものなど様々な物質が開発されている。特に有機半導体薄膜は、電子デバイスとの関連で盛んに研究されている。本課題では、電子物性測定の見点から、様々な有機物質の物性を研究している。

IV 電荷注入障壁に関する研究

Studies on charge injection barrier using displacing current measurement technique

田島裕之
Tajima, H

有機薄膜の電荷注入障壁の決定は、これまで光電子分光あるいは逆光電子分光を用いて行われてきたが、実デバイスを用いて電荷注入障壁を決定する手法を考案した。この手法は、LUMO への電子注入と HOMO へのホール注入の両方を調べることができることに加えて、装置自体も簡易で応用範囲が広いという特色がある。この手法を発展させるために、各種試料に対する実験を行っている。

V プラズモニック WGM を利用した光機能制御

Control of photonic characteristics by plasmonic WGM

小簗剛
Komino, T.

これまで表面プラズモン、励起子、発光を結合するウィスパーリングギャラリーモード (WGM) の微小共振器の実現に向けた取り組みを行ってきた。この中で、令和 4 年度は、表面プラズモンの効果により発光強度が増幅する現象を見出した。表面プラズモンが局在型であるか伝搬型であるかを調べるために、分散関係の計算および測定を行っている。また、WGM 共振器中に一重項分裂材料を導入する研究も行った。この研究は、将来的にプラズモニック WGM 共振器と融合し、一重項分裂の効率化と、三重項励起子の電荷分離によって生成するフォトキャリアをプラズモンの媒体である金属を利用して系外に取り出す技術の開発に水平展開する予定である。この構想の中で、令和 4 年度は WGM 共振器における発振閾値から一重項分裂の有無を判断できる技術を確立した。一重項分裂の効率は結晶多形に依存するため、現在、一重項分裂材料の結晶多形を能動的に制御することに挑戦している。

発表論文 List of Publications

- III-1 H. Nishimoto, T. Kadoya*, R. Miyake, T. Oda, J. Nishida, K. Kubo, H. Tajima, T. Kawase, J. Yamada*; "An isotropic three-dimensional organic semiconductor 2-(thiopyran-4-ylidene)-1,3-benzodithiole (TP-BT): asymmetric molecular design to suppress access resistance", *CrystEngComm*, **24**, 5562-5569 (2022).
- IV-1 T. Oda, K. Yamaguchi, T. Kadoya, H. Tajima*; "Measurement of electron injection barriers in OS/Au (OS=phthalocyanine and pentacene) using accumulated charge measurement"; *Org. Electron.*, **120**, 106828-1-9 (2023).
- IV-2 小田丈志, 山口晃司, 角屋智史, 田島裕之: 「蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電子注入障壁測定」、第 16 回分子科学討論会、横浜、2022 年 9 月。
- IV-3 山口晃司, 角屋智史, 田島裕之: 「蓄積電荷測定法を用いた Au/C8-BTBT 界面における正孔注入障壁測定」、第 16 回分子科学討論会、横浜、2022 年 9 月。
- IV-4 西本拓史, 角屋智史, 三宅力優, 小田丈志, 西田純一, 久保和也, 田島裕之, 川瀬毅, 山田順一: 「等方

- 的3次元有機半導体 TP-BT の合成と薄膜トランジスタ特性」、第16回分子科学討論会、横浜、2022年9月
- IV-5 T. Oda, K. Yamaguchi, T. Kadoya, H. Tajima; "Estimation of electron-injection barriers at the Au/organic semiconductors interfaces using accumulated charge measurement", The 73rd Yamada Conference, Sendai, Oct. 2022.
- IV-6 K. Yamaguchi, T. Kadoya, K. Katayama, J. Yamada, H. Tajima; "Estimation of the hole injection barriers at the Au/C8-BTBT interface using accumulated charge measurement, The 73rd Yamada Conference, Sendai, Oct. 2022 .
- V-1 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「WGM 共振器における共振器内エネルギー移動と自然放射増幅光の関係」、第83回応用物理学会秋季学術講演会、仙台、2022年9月。(ポスター)
- V-2 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「光WGM共振器を利用した励起子エネルギー移動の速度制御〜制御性のあるエネルギー集約の広範囲化を目指して〜」、知の交流シンポジウム 2022、姫路、2022年9月。(ポスター)
- V-3 高石みなみ, 亀田章弘, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「伝搬型表面プラズモンを励起子と結合して発光として系外に取り出す技術の開発」、知の交流シンポジウム 2022、姫路、2022年9月。(ポスター)
- V-4 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「光 WGM 共振器における一重項分裂の評価」、レーザー学会第572回研究会、鹿児島、2022年12月。(口頭)
- V-5 高石みなみ, 亀田章弘, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「伝搬型表面プラズモンと励起子の結合による励起子ポラリトンの生成」、レーザー学会第572回研究会、鹿児島、2022年12月。(ポスター)
- V-6 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「一重項分裂材料に起因する光 WGM 共振器の雰囲気依存性」、第70回応用物理学会春季学術講演会、東京、2023年3月。(口頭)
- V-7 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「WGM 共振器における共振器内エネルギー移動と自然放射増幅光の関係」、第70回応用物理学会春季学術講演会、東京、2023年3月。(口頭)
- V-8 高石みなみ, 亀田章弘, 田島裕之, 山田順一, 小簗剛: 「有機分子から成るマイクロメートルスケールの SPASER」、第70回応用物理学会春季学術講演会、東京、2023年3月。(ポスター)

物質科学専攻

博士前期課程

- 小田 丈志: 「蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電子注入障壁測定」
- 亀田 章弘: 「金属と有機半導体から成る WGM 共振器を用いた 発光スペクトルの先鋭化手法の研究」
- 山口 晃司: 「蓄積電荷測定法を用いた金属/有機半導体界面の正孔注入障壁測定」

科学研究費補助金等

1. 文部科学省科学研究費補助金 (令和3年度~令和5年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 21K05009
研究課題 蓄積電荷測定法の開発と不完全電荷注入現象の解明
研究代表者 田島裕之
2. 文部科学省科学研究費補助金 (令和4~令和6年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 22K04189
研究課題 シナプス素子に特化したシリコンナノ粒子膜の作製とニューラルネットワークへの応用
研究代表者 佐藤井一

3. 公益財団法人カシオ科学振興財団研究助成 (令和4年度～令和5年度)
研究課題 伝搬型表面プラズモンを励起子と結合して発光として系外に取り出す技術の開発
研究代表者 小簗剛

4. 兵庫県立大学特別研究助成金 (令和4年度)
研究課題 発光増強効果を有する伝搬型表面プラズモン技術の開発
研究代表者 小簗剛

Functional Materials II

機能性物質学 II

I 有機半導体における等方的三次元相互作用の発現と トランジスタ特性

Development of isotropic three-dimensional interaction in organic semiconductor
and transistor characteristics

山田順一・久保和也
Yamada, J., Kubo, K.

有機半導体における三次元的相互作用の発現を目指して、分子の長軸方向の片側末端にそれぞれ硫黄原子と酸素原子を導入した TP-BT と P-BT の合成を成し遂げた。両者の結晶構造ではヘリングボーン型の二次元層が見られ、さらに TP-BT では二次元層間にも層内に匹敵する重なり積分が見積もられたことから、等方的な三次元相互作用が示唆された。TP-BT と P-BT を用いたトップコンタクト型トランジスタを作製し、移動度と接触抵抗の膜厚依存性を調べたところ、膜厚が増すにつれて P-BT の移動度は減少し、接触抵抗は増加したが、TP-BT の移動度と接触抵抗はほとんど変化しなかった。この結果は、三次元的電子構造の構築はアクセス抵抗の抑制をもたらすことを意味する。

II 有機トランジスタ分子に基づく分子性導体の構造と物性

Structural and physical properties of molecular conductors based on organic
transistor molecules

山田順一・久保和也
Yamada, J., Kubo, K.

ベンゾチオフェン誘導体は高移動度有機半導体として知られている。一方、当研究室ではベンゾチオフェン誘導体である BEDT-BDT をドナー成分とした二次元モット絶縁体(BEDT-BDT)PF₆の開発に成功している。この物質はスピン液体の可能性はあるが、バンド幅が 308 meV、反強磁性相互作用が $J=7.5$ K であるため分子間相互作用は小さいと考えられる。そこで、本研究では分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体である BEDT-BDS を合成し、(BEDT-BDS)PF₆ の作製に成功した。(BEDT-BDS)PF₆ は (BEDT-BDT)PF₆ と同型構造であった。しかし、強束縛近似に基づく分子軌道計算からは、一次元のフェルミ面が算出された。これは、セレン置換により N 字型分子構造の屈曲度合いが増加し、そのため分子間の S...S コンタクトに変化が生じたためと解釈できる。

III 新しい BEDT-TTF 塩の構造と物性

Structural and physical properties of new BEDT-TTF salts

山田 順一
Yamada, J.

トリス(オキサラト)ガリウムアニオンとトリス(オキサラト)イリジウムアニオンを用いて 6 種類の新しい BEDT-TTF 塩の作製に成功した。これらのうち、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·guest (guest = PhF, PhCl) は金属的挙動を示す一方、 β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]·guest (guest = PhBr, PhI) はそれぞれ 3.0 K (PhBr) と 2.4 K (PhI) で超伝導転移を示すことを見出した。また、pseudo- κ -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ir(C₂O₄)₃]·PhCN は半導体的挙動を示し、 β'' -(BEDT-TTF)₅Ir(C₂O₄)₃·EtOH は金属-絶縁体転移を示すことを明らかにした。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

New electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・山田 順一
Kubo, K., Yamada, J.

エレクトロクロミック (EC) 材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子に基づく EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。スパインコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移 (LLCT) に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LLCT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体をもつ特性を生かし、数種の非対称型金属錯体を合成することで、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

V アルキルチオ基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移

Structural phase transitions induced by unsymmetrical metal-dithiolene complexes with alkylthio groups

久保和也・角屋智史・山田 順一
Kubo, K., Yamada, J.

エレクトロクロミック材料として開発した非対称型金属錯体は、分子内にジチオレン配位子とピリジン系配位子からなる平面的な π 電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が5から12のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析および粉末X線回折測定、偏光顕微鏡観察を行ったところ、炭素数により様々な熱的構造相転移を起こすことがわかり、新たな金属錯体液晶開発の端緒を得た。

VI 非対称型ジチオレンパラジウム錯体を用いた 分子性導体の開発

Development of molecular conductors based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

久保和也・山田順一
Kubo, K., Yamada, J.

2,2'-ビピリジンとテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつパラジウム(II)錯体を様々なアニオン(BF_4^- , ClO_4^- , GaCl_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , TaF_6^-) 存在下電解酸化することにより、アニオンのサイズにより構造や錯体の酸化数が異なる様々な単結晶を作製することに成功した。分子性導体の構造および物性制御がアニオンの種類により変化することは知られていたが、非対称型金属錯体ドナーを構成分子とする分子性導体において、アニオンサイズを変化させて単結晶を得られた初めての例であり、分子性導体の新たな設計指針を提案することができた。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Nishimoto(兵庫県大院工), T. Kadoya(甲南大理工), R. Miyake, T. Oda, J. Nishida(兵庫県大院工), K. Kubo, H. Tajima, T. Kawase(兵庫県大院工), J. Yamada, "An isotropic three-dimensional organic semiconductor 2-(thiopyran-4-ylidene-1,3-benzodithiole (TP-BT): asymmetric molecular design to suppress access resistance(Cover Picture 採択)," *CrystEngComm*. **24**, 5562–5569 (2022).
- I-2 西本拓史(兵庫県大院工), 角屋智史(甲南大理工), 三宅力優, 小田丈志, 西田純一(兵庫県大院工), 久保和也, 田島裕之, 川瀬毅(兵庫県大院工), 山田順一: 等方性3次元有機半導体TP-BTの合成と薄膜トランジスタ特性, 第16回分子科学討論会2022横浜, 横浜, 9月19-22日(2022).
- II-1 T. Kadoya(甲南大理工), M. Shishido, S. Sugiura(東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), J. Yamada, "Crystal Structures and Conducting Properties of Mott Insulator (BEDT-BDS)PF₆: Selenium Substitution Effect in the Parent (BEDT-BDT)PF₆," *Chem. Lett.* **51**, 683–686 (2022).
- III-1 T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), A. L. Morrill(ノッティンガム・トレント大), E. K. Rusbridge(ノッティンガム・トレント大), L. Quibell(ノッティンガム・トレント大),

- J. Oakes(ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), S. Imajo(東大物性研), T. Kaday(甲南大理工), J. Yamada, S. J. Coles(サウサンプトン大), J. Christensen(サウサンプトン大), L. Martin(ノッティンガム・トレント大), “Molecular Conductors from bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene with tris(oxalate)gallate and tris(oxalate)iridate,” *Mater. Adv.* **3**, 4724–4735 (2022).
- IV-1 【公開特許】久保和也・キムユナ(北海道大学電子研)・堀葵、エレクトロクロミックデバイス、特開 2022-149675
- V-1 荒田園巳, キムユナ(宇都宮大工), 星野哲久(新潟大院自然科学), 角屋智史(甲南大理工), 芥川智行(東北大多元研), 山田順一, 久保和也: 電子ドナー/アクセプター配位子からなる非対称型金(III)錯体が示す熱的構造相転移, 第16回分子科学討論会, 横浜, 9月19-22日(2022).
- V-2 S. Arata, Yuna Kim(宇都宮大工), Norihisa Hoshino(新潟大院自然科学), K. Tahara(香川大工), K. Takahashi(北大電子研), T. Kadoya(甲南大理工), T. Inoue, T. Nakamura(北大電子研), T. Akutagawa(東北大多元研), J. Yamada, K. Kubo “Unique Thermal Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Organometallic Gold(III)-Dithiolene Complexes with Pentylthio and Hexylthio Groups,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **26**, e202300017 (2023).
- VI-1 望月理美, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とTTF骨格を含むジチオレン配位子が結合した非対称平面4配位型パラジウム(II)錯体の合成とラジカルカチオン塩の結晶構造, 日本化学会第103回春季年会, 野田, 3月22-25日(2023).

物質科学専攻

博士前期課程

荒田園巳: アルキルチオ基の導入による非対称型金属錯体の構造相転移制御

科学研究費補助金等

- 令和4年度特別研究プロジェクト推進事業 重点プロジェクト研究
研究課題 有機エレクトロニクスを指向した材料開発と素子応用
研究代表者 梅山有和(工学研究科)
研究分担者 山田順一・久保和也
- 令和4年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B
研究課題 液晶性エレクトロクロミックデバイスの開発
研究代表者 久保和也
- 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和4年度) 展開研究B 課題番号: 20224012
研究課題 非対称型ジチオレン金属錯体が発現する機能複合化と電子デバイスへの応用展開
研究代表者 久保和也
- 公益財団法人村田科学技術振興財団第38回(2022年度)研究助成 課題番号: M22 助自 030
研究課題 非対称型金属ジチオレン錯体を用いた新規液晶性マルチカラーエレクトロクロミック材料開発
研究代表者 久保和也

I 極限環境での X 線・レーザー分光

X-ray/laser spectroscopy under extreme conditions

和達大樹・中田勝

Wadati, H. and Nakata, S.

遷移金属化合物に対して、レーザー、放射光、X線自由電子レーザーの時間構造を用い、電荷・スピン・格子のダイナミクス観測を行った。特に、波長 800 nm や 1030 nm の赤外の超短パルスレーザーで励起（ポンプ）し、その後のダイナミクスを X 線や可視・赤外のパルスで観測（プローブ）するようなポンププローブ型測定により、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 、 $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ の薄膜試料における電荷とスピンのダイナミクスを明らかにした。また、波長 1030 nm のレーザーを用いて、 NiCo_2O_4 薄膜において酸化物で初めてのレーザー励起磁化反転を観測した。

さらに、第一原理計算による $L1_0$ 型 FePt の圧縮異常と軌道の効果の研究を行い、これまでの我々の実験結果とよく一致した計算結果を得ることができた。

II 遷移金属酸化物の新しい電子状態

Novel electronic structures of transition-metal oxides

中田勝・和達大樹

Nakata, S. and Wadati, H.

遷移金属酸化物において、新しい電子状態を探求した。特に、台湾の放射光施設 (Taiwan photon source) において銅酸化物高温超伝導体の共鳴非弾性 X 線散乱測定を行い、電荷励起スペクトルを観測した。実験室においては一軸性圧力装置を用いたユニークなラマン散乱装置の構築を進めた。また実験室 X 線光電子分光装置を用い、コバルト酸化物・ルテニウム酸化物の系統的な電子状態測定を行った。そのほかにも、銅酸化物高温超伝導体の電子状態の実空間不均一性の検証、 $R\text{Bi}_2$ および $R\text{AgBi}_2$ ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$) の角度分解型光電子分光、ルテニウム酸化物の磁気円二色性など、多くの分光測定を実験室・放射光施設で行った。

III 3D プリンタによる顕微鏡の開発

Development of a microscope using a 3D printer

和達大樹・中田勝

Wadati, H. and Nakata, S.

磁性体の実空間における磁区観察には、光学台や顕微鏡装置などの高価かつ大掛かりな装置が利用されてきた。我々は、3D プリンタ技術により顕微鏡を作る OpenFlexure 顕微鏡をベースとして、片手サイズの磁気光学カー顕微鏡を開発した。特に、静的な磁区観察だけでなく、試料の上部に設置した電磁石により連続可変な磁場の印加を目指した。こうして開発した機構により、今後磁場印加下での様々な磁性試料の磁区観察が期待できる。

発表論文 List of Publications

- I-1** K. Yamamoto, T. Tsuyama, S. Ito, K. Takubo, I. Matsuda, N. Pontius, C. Schüßler-Langeheine, M. Minohara, H. Kumigashira, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, T. Katase, T. Kamiya, and H. Wadati: “Photoinduced transient states of antiferromagnetic orderings in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ and $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ thin films observed through time-resolved resonant soft x-ray scattering”, *New J. Phys.* **24** 043012 (2022).
- I-2** Yohei Uemura, Ahmed S. M. Ismail, Sang Han Park, Soonnam Kwon, Minseok Kim, Hebatalla Elnaggar, Federica Frati, Hiroki Wadati, Yasuyuki Hirata, Yujun Zhang, Kohei Yamagami, Susumu Yamamoto, Iwao Matsuda, Ufuk Halisdemir, Gertjan Koster, Christopher Milne, Markus Ammann, Bert M. Weckhuysen, Frank M. F. de Groot, “Hole Dynamics in Photoexcited Hematite Studied with Femtosecond Oxygen K-edge X-ray Absorption Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 19, 4207-4214 (2022).
- I-3** Ryunosuke Takahashi, Takuo Ohkochi, Daisuke Kan, Yuichi Shimakawa, and Hiroki Wadati, “Optically Induced Magnetization Switching in NiCo_2O_4 Thin Films Using Ultrafast Lasers”, *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2, 748-753 (2023).
- I-4** Ryunosuke Takahashi, Takuo Ohkochi, Daisuke Kan, Yuichi Shimakawa, and Hiroki Wadati: Optically-induced magnetization switching in NiCo_2O_4 thin films, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2022) (2022年7月)
- I-5** 和達大樹, 澤田峻輝, 福井宏之, 大村訓史: 第一原理計算による L1_0 型 FePt の圧縮異常と軌道の効果の研究, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022 年 9 月)

- I-6** 渡邊浩, 陳奕同, 中村拓人, 立川楨吾, 高橋龍之介, 和達大樹, 玉作賢治, 大沢仁志, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, 木村真一: 時間分解 X 線散乱を用いた SmS の光誘起相転移ダイナミクスの観測, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022 年 9 月)
- I-7** 和達大樹: 放射光とレーザーを駆使した酸化物磁性のスピンダイナミクス観測, 2022 年第 83 回応用物理学会秋季学術講演会「先端計測と機能性酸化物研究の共進化」シンポジウム (2022 年 9 月)
- I-8** 和達大樹: 磁性体の軟 X 線分光・イメージング, Q-LEAP 第 21 回 ATTO 懇談会 (2022 年 9 月)
- I-9** Hiroki Wadati: Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic and antiferromagnetic thin films studied by x-ray and laser, The 12th International Conference on Photonics and Applications (ICPA-12) (2022 年 9 月)
- I-10** 和達大樹: Time-resolved pump-probe measurements of ferromagnetic and antiferromagnetic thin films, 令和 4 年度新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会 (2022 年 12 月)
- I-11** 高橋龍之介, 山崎未南斗, 中田勝, 吉松公平, 組頭広志, 和達大樹: λ -Ti₃O₅ 薄膜におけるレーザー誘起超高速相転移, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月)
- I-12** 大河内拓雄, 高橋龍之介, 藤原秀紀, 高橋宏和, Adam Roma, Parlak Umu, 山本航平, 大沢仁志, 小嗣真人, 塚本新, 和達大樹, 関山 明, M. Schneider Claus, 角田匡清, 菅滋正, 木下豊彦: フェリ磁性 GdFeCo における単純/蓄積的な光誘起偏光依存磁化反転, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月)
- I-13** 山崎未南斗, 高橋龍之介, 中田勝, 和達大樹: 半導体 Si, GaAs における光励起非平衡ダイナミクスの観測, 日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月)
- I-14** 高橋龍之介, 山崎未南斗, 中田勝, 吉松公平, 組頭広志, 和達大樹: λ -Ti₃O₅ 薄膜における光誘起相転移の非平衡ダイナミクスの観測 日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月)
- II-1** Yuta Fujita, Kotona Kohaku, Nao Komiyama, Kazuya Ujiie, Hyuma Masu, Takashi Kojima, Hiroki Wadati, Hirofumi Kanoh, Keiki Kishikawa, and Michinari Kohri, “Colorless Magnetic Colloidal Particles Based on an Amorphous Metal-Organic Framework Using Holmium as the Metal Species”, ChemNanoMat 8, e202200078 (2022).
- II-2** Kohei Yamagami, Haruka Yoshino, Hirona Yamagishi, Hiroyuki Setoyama, Arata Tanaka, Ryo Ohtani, Masaaki Ohba, and Hiroki Wadati, “The ligand field in low-crystallinity metal – organic frameworks investigated by soft X-ray core-level absorption spectroscopy”, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 16680-16686 (2022).

- II-3** Yasushi Hotta, Ryoichi Nemoto, Keisuke Muranushi, Yujun Zhang, Hiroki Wadati, Keita Muraoka, Hiroshi Sakanaga, Haruhiko Yoshida, Koji Arafune, and Hitoshi Tabata, “Carrier injection behaviors from a band semiconductor to strongly correlated electron system in perovskite lanthanum vanadate/silicon junctions”, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 232106 (2022).
- II-4** Tomoyuki Yamaguchi, Mario Okawa, Hiroki Wadati, Tom Z. Regier, Tom Saitoh, Yasumasa Takagi, Akira Yasui, Masahiko Isobe, Yutaka Ueda, and Takashi Mizokawa, “Electronic Structure of Spinel-Type MgTi_2O_4 : Valence Change at Surface and Effect of Fe Substitution for Mg”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **91**, 074704 (2022).
- II-5** M. Onose, H. Takahashi, T. Saito, T. Kamiyama, R. Takahashi, H. Wadati, S. Kitao, M. Seto, H. Sagayama, Y. Yamasaki, T. Sato, F. Kagawa, S. Ishiwata, “Spin-charge coupling and decoupling in perovskite-type iron oxides $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ ”, *Phys. Rev. Materials* **6**, 094401 (2022).
- II-6** Yujun Zhang, Jiahui Chen, Keisuke Ikeda, Kohei Yamagami, Yue Wang, Yongseong Choi, Akira Yasui, Jing Ma, Yuanhua Lin, Cewen Nan, and Hiroki Wadati, “Synchrotron X-ray spectroscopic study of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in Ni-doped FeRh epitaxial thin films”, *J. Alloys Compd.* **921**, 166080 (2022).
- II-7** Yue Wang, Shun Kajihara, Hideki Matsuoka, Bruno Kenichi Saika, Kohei Yamagami, Yukiharu Takeda, Hiroki Wadati, Kyoko Ishizaka, Yoshihiro Iwasa, and Masaki Nakano, “Layer-Number-Independent Two-Dimensional Ferromagnetism in Cr_3Te_4 ”, *Nano Lett.* **22**, 24, 9964-9971 (2022).
- II-8** Wei Xu, Yujun Zhang, Kenji Ishii, Hiroki Wadati, Yingcai Zhu, Zhiying Guo, Qianshun Diao, Zhen Hong, Haijiao Han, and Lidong Zhao, “Experimental and Theoretical Investigation of High-Resolution X-ray Absorption Spectroscopy (HR-XAS) at the Cu K-Edge for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *Condens. Matter* 8(1), 8 (2023).
- II-9** S. Nakata: Normal-state charge transport of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ under uniaxial stress, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2022) (2022年7月)
- II-10** S. Nakata: Doping dependent study of charge ordering phenomena in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ under uniaxial stress, The 12th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2022) (2022年8月)
- II-11** 中田勝: 一軸性圧力下における銅酸化物高温超伝導体の共鳴 X 線散乱, 兵庫県立大学教育研究全学教員集会 (2022年9月)
- II-12** 中田勝, 高橋龍之介, Meng Wang, 賀川史敬, 和達大樹: ペロブスカイト型コバルト酸化物薄膜の X 線光電子分光測定, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022年9月)

- II-13** 谷佳樹, 川島雅哉, 高橋龍之介, 下元直樹, 田原圭志朗, 阿部正明, 吉田弘幸, 和達大樹: X線光電子分光と低エネルギー逆光電子分光による Ru 三核錯体の電子状態の観測, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022 年 9 月)
- II-14** 田口宗孝, 水谷天勇, 佐瀬輝彦, 田中哲, 松岡秀樹, 中野匡規, 和達大樹, 堀場弘司, 北村未歩, 岩佐義宏, 組頭広志, 藤井景子, 吉木昌彦: HAXPES を用いた酸化物薄膜評価, 2022 年 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会「先端計測と機能性酸化物研究の共進化」シンポジウム (2022 年 9 月)
- II-15** 中田勝: 銅酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の RIXS, 第 10 回高温超伝導フォーラム (2023 年 3 月)
- II-16** 中田勝, P. Yang, M. E. Barber, K. Ishida, H.-H. Kim, T. Loew, M. Le Tacon, A. P. Mackenzie, D. M. Minola, C. W. Hicks, B. Keimer: 一軸性圧力下における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ の常伝導特性, 日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月)
- II-17** 大槻博哉, 山根悠, 高橋龍之介, 中田勝, 山口明, 住山昭彦, 和達大樹: 非線形光学物質 $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ の合成と第二高調波発生, 日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月)
- III-1** 上坊光輝, 塩川裕斗, 高橋龍之介, 中田勝, 和達大樹: 3D プリンタ技術を用いた磁気光学カー顕微鏡の開発, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (2022 年 9 月)
- III-2** 上坊光輝, 高橋龍之介, 中田勝, 和達大樹: 3D プリンタを用いた磁気光学カー顕微鏡の開発, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023 年 3 月)

物質科学専攻

博士前期課程

- 谷佳樹 : 正・逆光電子分光による Ru 三核錯体の電子状態の観測
山崎未南斗 : 時間分解測定による半導体キャリアダイナミクスの観測

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (2019~2023 年度) 新学術領域研究 課題番号: 19H05822
研究課題 量子液晶の物性科学
研究代表者 芝内孝禎
研究分担者 和達大樹
- 2 科学研究費補助金 (2019~2023 年度) 新学術領域研究 課題番号: 19H05824
研究課題 量子液晶の精密計測
研究代表者 花栗哲郎
研究分担者 和達大樹
- 3 科学研究費補助金 (2019~2022 年度) 基盤研究 (B) 課題番号: 19H02594
研究課題 遷移金属複合アニオン酸化物薄膜の光機能の開発
研究代表者 近松彰
研究分担者 和達大樹

- 4 旭硝子財団 若手継続グラント (2020~2022 年度)
研究課題 スピンドYNAMIXS 解明のための時間空間元素分解軟 X 線カー効果
の開発
研究代表者 和達大樹
- 5 ひょうご科学技術協会 学術研究助成 (2022 年度)
研究課題 高効率に高次高調波を出す固体物質の探索と超高速スピンドYNAMIXS
への応用
研究代表者 和達大樹
- 6 第 38 回 村田学術振興財団 海外派遣援助 (2022 年度)
研究課題 Normal-state charge transport of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ under uniaxial
stress
研究代表者 中田勝
- 7 海外研究・国際活動等支援事業助成 (兵庫県立大学) (2022 年度)
研究課題 Doping dependent study of charge ordering phenomena
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ under uniaxial stress
研究代表者 中田勝
- 8 中部電気利用基礎研究振興財団 令和 4 年度助成 国際交流援助 (2022 年度)
研究課題 Doping dependent study of charge ordering phenomena
in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ under uniaxial stress
研究代表者 中田勝
- 9 量子科学技術研究開発機構 - 東北大学 マッチング研究支援事業 (2022~2025 年度)
研究課題 外場下・空間分解 RIXS による量子物質の相競合の解明
研究代表者 宮脇淳・鈴木博人
研究分担者 和達大樹・中田勝

I ボトムアップ型アプローチによる新しい多核クラスター分子群の構築と電子・光機能の開拓

Development of Bottom-Up Approach to a New Series of Multi-Metallic Coordination Clusters and the Electronic/Emissive Properties

阿部正明・小澤芳樹・田原圭志朗
Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

高い分子設計性と優れた光・電子機能を持つ遷移金属錯体を分子ブロックと見立て、それらを合理的に並べ、つなげ、積み上げる戦略により、巨大な分子サイズとユニークな化学特性を示す多核クラスター錯体を創出することを目指している。本研究では、ルテニウム多核錯体を基本骨格とした「大環状クラスター」および「ワイヤー状クラスター」の合成と構造決定、多電子移動能と長距離レドックスコミュニケーションの評価、次世代分子エレクトロニクスを志向した新規な分子材料開発の研究を推進している。本年度は、酸化状態に応じて可逆な色調変化を示すポルフィセンルテニウム錯体を連結化・薄膜化した配位高分子の構築とそのエレクトロクロミック機能の発現と制御に成功した。本年度はさらに、異なる金属核数と架橋配位子および末端配位子を有する一連の大環状クラスター群の合成と構造、電子移動特性の解明、およびルテニウム三核クラスターを基本単位とする二次元シート状構造体の形成について研究を推進している。

II 異相界面を舞台とした錯体化学の展開：多核錯体の超分子配列化と外場応答機能

Development of Interfacial Coordination Chemistry: Studies on New Multi-Metallic and Supramolecular Ensembles under External Stimuli

阿部正明・小澤芳樹・田原圭志朗
Abe, M., Ozawa, Y., Tahara, K.

精緻にデザインされた機能性分子を固体電極表面に集積化・配列化・積層化することにより、所望の界面機能を発現させる研究は、分子素子開発などの観点から重要性を持ち、近年急速な勢いで発展を遂げている。本研究では、一分子中に π 共役性の発達したルテニウム三核クラスターとその大環状連結体を単結晶 Au(111)電極表面へ固定化することにより、可逆な多電子移動能を示す単分子膜や多積層膜の作製を目指している。走査型トンネル顕微鏡を用いることにより、分子・原子レベルで界面に配列・集積化した錯体分子の構造と電子状態を直接観察し、機能の発現へとつなぐ研究を展開する。本年度は、当研究室にて独自に開発した発光性銅(I)、銀(I)多核錯体を気液界面へ単分子膜として配列化することに成功し、その外場圧力応答性について研究を進めている。

III 放射光を利用した過渡的・極限状態の単結晶構造解析法の開発と多核金属錯体結晶への適用

Synchrotron Radiation Crystallography: Development of X-ray Crystal Structure Analyses under Extreme and/or Transient Conditions, and Its Application for Multi-Metal Cluster Complexes

小澤芳樹・阿部正明・田原圭志朗
Ozawa, Y., Abe, M., Tahara, K.

X線結晶構造解析法は、金属錯体の物性や電子状態を評価考察するために必要な、配位環境や立体構造を直接精密に知る基本的な分析手段である。高輝度軌道放射光源(SPring-8)を利用し、結晶相における光励起状態や、光化学反応遷移状態など短寿命の化学種の立体構造を結晶構造解析法で明らかにすることを目指している。また、超高圧力下での構造と物性が変化する分子性多核金属錯体の発光特性と電子状態の解明のため、高圧単結晶構造解析法の開発を中心に研究を進めている。

IV 発光性多核金属錯体の合成と構造—発光挙動関連の結晶化学

Synthesis, Photo-Physical Properties, and Chemical Crystallography of Photo-Luminescent Coinage Multi-Metal Complexes having Flexible Metal-Ligand Frameworks

小澤芳樹・阿部正明・田原圭志朗
Ozawa, Y., Abe, M., Tahara, K.

d¹⁰ 電子配置を持つ一価の貨幣金属（金、銀、銅）イオン同士をハロゲンあるいはイオウ原子で架橋した、金属クラスター骨格をもつ多核金属錯体には、紫外光照射により可視光領域に強い発光を示す化合物が知られている。クラスター骨格はイオン結合の性質をもち、圧力や温度などの外場の変化、配位子の化学修飾などにより、結晶中で分子が柔軟に変形し、これに対応して光物性が変化するユニークな性質を備える。これらの柔軟な内部構造を持ち、フォトルミネッセンスを示す分子性の多核金属錯体について、結晶中で圧力や温度に応答して発光エネルギー等の光物性が変化する機構を結晶化学的手法などにより解明するとともに、発光状態を制御できる物質の開発を目指す。

V 分子内の電荷移動特性を生かした金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Using Intramolecular Charge Transfer Properties

田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明
Tahara, K., Ozawa, Y., Abe, M.

分子エレクトロニクスの観点から、分子が持つ電荷分布を利用したデバイスの開発が注目されており、混合原子価錯体や原子価互変異性錯体が候補化合物となっている。これまでにビフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した共役コンジュゲートなどを基幹物質に用い、非共有結合による組織化法や外部電荷への応答部位の導入法の探索を行ってきた。本研究によって得られる揺動電荷と電荷の相互作用の知見は、次世代デバイス「量子セルオートマトン」の分子設計指針の確立に役立つと期待される。現在、混合原子価錯体の原子価間電荷移動特性を生かして、近赤外領域の通信波長でのクロミック特性を制御する研究を行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 “Electrochemical atomic force microscopy of two-dimensional trinuclear ruthenium clusters molecular assembly and dynamics under redox state control” Soichiro Yoshimoto, Jinnosuke Kato, Hiroki Sakamoto, Hironori Minamoto, Keita Daicho, Kazuki Takamura, Naoki Shimomoto, Masaaki Abe, *Nanoscale*, **2022**, *14*, 8929-8933.
- I-2 「ピラジン配位ルテニウム三核錯体の自発的薄膜成長と界面電子移動および紫外~近赤外エレクトロクロミック特性」 下元 直樹・中家 卓也・田原 圭志朗・小澤 芳樹・谷 佳樹・高橋 龍之介・和達 大樹・阿部 正明, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- I-3 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- I-4 「ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルの電気化学挙動と 2 次元ナノ構造作製」 五島 大河 (熊本大学)・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎 (熊本大) , CSJ 化学フェスタ (タワーホール船堀, 2022.10) .
- I-5 「X 線光電子分光と低エネルギー逆光電子分光による Ru 三核錯体の電子状態の観測」 谷 佳樹・川島 雅哉 (千葉大)・高橋 龍之介・下元 直樹・田原 圭志朗・阿部 正明・吉田 弘幸 (千葉大)・和達 大樹, 日本物理学会 2022 年秋季大会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- I-6 「ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三核クラスターの電気化学挙動とナノ構造形成」 五島 大河・手塚 菜々子 (熊本大)・池田 祥貴・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎 (熊本大) , 2022 年電気化学秋季大会, (神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2022.09)
- I-7 ルテニウム三核クラスター内包ミセル型カプセルを利用した電気化学挙動とナノ構造形成の可能性」 五島大河 (熊本大)・池田 祥貴・下元 直樹・阿部 正明・吉沢 道人 (東京工業大)・吉本 惣一郎, 第 59 回化学関連支部合同九州大会 (北九州国際会議場, 2022.07) .
- I-8 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワークの構造制御と磁気特性」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

- I-9 「クロム(III)三核錯体を利用した水素結合型ハニカムネットワークの構築とその物性評価」住川 舜・池田 祥貴・高村 一輝・小澤 芳樹・田原 圭志朗・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- II-1 "Reversible Conversion of Multiple Non-Covalent Interactions in Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex: In-Situ Observation of the Guest-Induced Structural Transformation Dynamics", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono (九州大) , Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大) , Kunihisa Sugimoto (近畿大) , Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi (JASRI) , Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- II-2 "Studies on the single-crystal to single-crystal phase transition in [Re(CO)₃Br(ppt)] by super-resolution microscopy", Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii (東京大) , Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .
- II-3 "Vapochromic Gate-Open-Close Crystals of a Rhenium(I) Complex" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono (九州大) , Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
- II-4 「新規分子性トリカルボニルレニウム(I)錯体結晶のゲートオープン機能に基づくベイポクロミック挙動と蒸気誘起発光増大」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人, 今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 第 19 回 ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (岡山大学津島キャンパス, 2022.06) .
- II-5 「非共有結合性相互作用の可逆的な組み替えに基づくゲート開閉型ベイポクロミック錯体結晶の開発と構造転換ダイナミクスのその場観察」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) 阿部 正明, 2022 年光化学討論会 (京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- II-6 「分子性レニウム(I)錯体結晶が示す非共有結合性相互作用を利用したゲート開閉型ベイポクロミック挙動と構造転換ダイナミクスのその場観察」松田 雄貴・小澤 芳樹・田原 圭志朗・小野 利和 (九州大) ・吉成 信人・今野 巧 (大阪大) ・杉本 邦久 (近畿大) ・小林 慎太郎・河口 彰吾 (JASRI) ・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- III-1 "Probing Guest-Induced Dynamics of Crystal Structure Transformation of a Luminescent Transition-Metal Complex with Multiple Weak Interactions", Masaaki Abe, The 4th International Symposium of Ionic Coordination Compounds (ISICC-4) (大阪大学, 2022. 12) .
- III-2 「キュバン型臭化銅(I)四核錯体結晶の発光サーモクロミズム及びピエゾクロミズム」藤原 麻友香・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022 (東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08) .
- III-3 「キュバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 錯体化学会第 72 回討論会 (九州大学, 2022.09) .

- III-4 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光と結晶構造の圧力および温度依存性」岸川 亮(長崎大)・中内 健司・藤原 麻友香・小澤 芳樹・阿部 正明・堀内 新之介(東京大)・杉本 邦久(近畿大)・作田 絵里・有川 康弘・馬越 啓介(長崎大), 錯体化学会第 72 回討論会(九州大学, 2022.09) .
- III-5 「キュバン型銀(I)四核錯体結晶における発光ピエゾクロミズムの包接溶媒依存性」藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-1 “Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane” Shu Irii, Takuya Ogaki (大阪公大), Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato (リガク), Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda (大阪公大), *Tetrahedron Letters*, **2022**, *101*, 153913.
- IV-2 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」野本 康平・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明, 錯体化学若手の会夏の学校 2022(東京工業大学大岡山キャンパス, 2022.08)
- IV-3 「銅(I)および銀(I)六核錯体結晶の溶媒蒸気による発光スイッチング応答」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-4 「イミノチオラト銅(I)多核錯体の溶液内核数変換平衡反応」野本 康平・久保 雅裕・森 香織・小澤 芳樹・田原 圭志朗・阿部 正明 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- IV-5 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体の結晶のピエゾフルオロクロミズムに対する分子内および分子間 π スタック効果」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 2022 年光化学討論会(京都大学桂キャンパス, 2022.09) .
- IV-6 「有機ボロン錯体結晶の蛍光の圧力応答性に対する分子内および分子間 π スタック効果」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 第 32 回基礎有機化学討論会(京都パルスプラザ, 2022.09)
- IV-7 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶のピエゾフルオロクロミズム」, 入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・太田 英輔・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), (第 30 回有機結晶シンポジウム, 2022.11) .
- IV-8 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ホウ素錯体結晶のピエゾフルオロクロミズムと結晶構造の相関」入井 駿・大垣 拓也(大阪公大)・小澤 芳樹・阿部 正明・佐藤 寛泰(リガク)・松井 康哲・池田 浩(大阪公大), 日本化学会第 103 春季年会(東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .
- V-1 “Lewis-Pairing-Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Electron Donor-Acceptor Diads Decorated with Tris(pentafluorophenyl)borane as an Electrochemical Protector”, Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Ryoichi Ishimatsu, Toshikazu Ono, Luxia Cui, Momoka Maeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2023** *62*(21) e202301109.

- V-2 "Synthesis of an Organometallic Alkyl-Co(III) Complex with Amidoquinoline Directing Groups via C(sp³)-H Activation and its UV-vis/NMR Spectroscopic, Crystallographic, DFT, and Electrochemical Studies" Keishiro Tahara, Shun Takezaki, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2022**, *95*, 400-409.
- V-3 "Charge storage of redox-active self-assembled monolayers toward organic transistor applications", Keishiro Tahara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8 2022), (Taiwan/オンライン, 2022.08) .
- V-4 "Preparation of Self-Assembled Monolayers of Pt(II) Catecholate Complexes Containing an Organic Semiconductor Unit to Improve Organic Transistor Performance" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 錯体化学会第 72 回 討論会 (九州大学, 2022.09) .
- V-5 「BTBT 骨格を配位子に導入した新規ヘテロレプティック銅(I)二核錯体の合成と同定」 池田 貴志・田原 圭志朗・角屋 智史 (甲南大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 103 春季年会 (東京理科大学野田キャンパス, 2023.03) .

物質科学専攻

博士後期課程

- 池田貴志：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を利用した有機デバイス材料の開発
松田雄貴：蒸気誘起発光特性を示す新規レニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動

博士前期課程

- 下元直樹：ITO 基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築
中内健司：金(I)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズム・ピエゾクロミズム
池田祥貴：ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ハニカムネットワーク結晶の構造制御と磁気特性の解明
藤原麻友香：銀(I)多核金属錯体のゲスト包接結晶における高圧下結晶構造と発光ピエゾクロミズムの解明

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽) 2021~2022 年度 課題番号：21K19029
研究課題 超高压印加に基づく構造・エネルギー極限操作：新概念「分子弾性」の提唱と実証
研究代表者 阿部正明
2. 科学研究費補助金 基盤研究(C) 2021~2023 年度 課題番号：21K04834
研究課題 逐次積層によるレドックス活性錯体ナノ薄膜の開発と有機トランジスタメモリの高性能化
研究代表者 田原圭志朗
3. 科学研究費補助金 基盤研究(C) 2022~2024 年度 課題番号：22K05147
研究課題 発光性多核金属錯体における柔軟な分子構造に基づく高圧下での結晶化学
研究代表者 小澤芳樹

Synchrotron High-Pressure Material Science

放射光高圧物質科学

I 新規水素化物の高温高圧合成

High-Pressure Synthesis of Novel Hydrides

齋藤寛之・綿貫 徹
Saitoh, H., Watanuki, T.

SPRING-8 BL14B1 に設置された高温高圧装置を用いて、金属水素化反応の様子をその場観察しながら新規水素化物の高温高圧合成研究を行っている。水素を GPa 領域まで加圧するとその化学ポテンシャルが急増し反応性の高い状態になるため、常圧近傍では得ることのできない新規水素化物を合成することが可能となる。高密度水素貯蔵、高速イオン伝導、高温超伝導などの機能性の発現を目指している。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Sato (芝浦工大)・H. Saitoh・R. Utsumi・Y. Nakahira (量研)・K. Obana (芝浦工大)・S. Takagi (東北大)・S. Orimo (東北大) : Hydrogen absorption reactions of a hydrogen storage alloy LaNi₅ under high pressure, *Molecules*, 28, 1256 (2023)
- I-2 齋藤寛之 : 貴金属を使わずにアルミニウムと鉄の合金で水素を蓄える, *月刊 JETI*, 71, 61 (2023)
- I-3 齋藤寛之 : アルミニウムと鉄で水素を蓄える, *クリーンエネルギー*, 31, 28 (2022)
- I-4 齋藤寛之 : 放射光を利用したアルミニウム-遷移金属合金 水素化物の高温高圧合成, *日本結晶学会誌*, 64, 165 (2022)
- I-5 齋藤寛之 : アルミニウムと鉄で水素を蓄える, *金属*, 92, 57 (2022)

物質科学専攻

博士後期過程

内海伶那 : 難水素化金属から構成される合金の高温高圧下水素化反応の放射光その場観察

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費助成事業 (令和 4~令和 6 年度) 基盤研究(B) 課題番号 : 22H01821
研究課題 アルミニウム-遷移金属薄膜の大気からの水素吸蔵メカニズム
研究代表者 齋藤寛之

Surface and Interface of Solid

表面界面物性学

I 半導体結晶成長中の放射光その場X線回折

In situ synchrotron X-ray diffraction during molecular-beam epitaxial growth of semiconductors

佐々木 拓生
Sasaki, T.

新しい原理に基づく電子デバイスの開発は、ナノワイヤ・ナノドットなどの低次元構造や、磁性体と半導体とのヘテロ接合など、従来の枠を超えた結晶成長をいかに実現するかにかかっている。これらを可能にするためには、原子レベルにまでさかのぼった成長機構の解明が重要である。シンクロトロン放射光X線回折による半導体結晶成長過程のその場・実時間測定技術を開発し、高効率太陽電池・光デバイス・パワーデバイスなどへの応用が期待されている窒化インジウムガリウム (InGaN) 薄膜、グラフェン上の窒化ガリウム (GaN) 薄膜などの成長過程を明らかにした。

発表論文 List of Publications

- I-1 山口智広 (工学院大)、山田純平 (上智大)、富樫理恵 (上智大)、田原開悟 (工学院大)、赤川広海 (工学院大)、佐々木拓生、村上尚 (東京農工大)、尾沼猛儀 (工学院大)、本田徹 (工学院大)、名西徳之 (立命館大)、岸野克巳 (上智大) : RF-MBE 成長赤色発光 MQW における GaInN 下地層挿入の効果、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (東北大)、2022
- I-2 竹内丈 (工学院大)、佐々木拓生、藤川誠司 (量研)、横山晴香 (工学院大)、尾沼猛儀 (工学院大)、本田徹 (工学院大)、山口智広 (工学院大)、名西徳之 (立命館大) : その場 XRD-RSM を用いた RF-MBE GaInN ヘテロエピタキシャル成長における緩和過程観察、第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 (東北大)、2022
- I-3 竹内丈 (工学院大)、佐々木拓生、横山晴香 (工学院大)、尾沼猛儀 (工学院大)、本田徹 (工学院大)、山口智広 (工学院大)、名西徳之 (立命館大) : その場 XRD-RSM を用いた GaN 上 GaInN Buffer 層挿入 GaInN RF-MBE 成長における格子緩和過程観察、第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (上智大)、2023

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ (令和 3~)
研究課題 放射光先端設備共用・実験データ共用
研究分担者 佐々木 拓生ほか
- 2 科学研究費補助金 (令和 4~令和 7) 国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化 (B))
課題番号 : 22KK0055
研究課題 結晶のヘテロ極性制御を利用した GaN CMOS モノリシック集積回路技術の開発

- 3 研究代表者 林 侑介 (大阪大) 研究分担者 佐々木 拓生ほか
科学研究費補助金 (令和 2~令和 4) 基盤研究 (C) 課題番号 : 20K05348
研究課題 In 系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるヘテロ界面制御技術
の構築
研究代表者 山口 智広 (工学院大) 研究分担者 佐々木 拓生ほか

Molecular Reaction Dynamics

物質反応論 I

I 分子・クラスターの光イオン化解離過程の 動力学的研究

Dynamics of photo-induced ionization reactions

下條 竜夫
Gejo, T.

近年の第3世代シンクロトロン放射光（SR）やX線自由電子レーザーと関連する分光技術の目覚ましい進歩により、分子の詳細な物理量および微細構造の測定、およびその時間変化の観測が可能となっている。我々はコインシデンス分光法、高分解能光電子分光、画像観測法、角度分解飛行時間質量スペクトル法などを用い、様々な内殻励起状態における分子および気相クラスターの光イオン化解離のダイナミクスを研究している。また、近年はX線自由電子レーザーと紫外光レーザーを併用して、ポンプ・プローブ分光法による分子の解離過程の動力学研究も行っている。

II 凝縮相における超高速分子ダイナミクスの 観測と解明

Observation and elucidation of ultrafast molecular dynamics in condensed phase

相賀 則宏・竹内 佐年
Aiga, N., Takeuchi, S.

原理限界に近い極短パルス光の発生・評価と非線形光学過程にもとづく独自の分光法の開発により、凝縮相分子の励起状態ダイナミクスや反応ダイナミクスを観測し、その分子機構を解明する。特に、電子コヒーレンスや振動コヒーレンスの重要性を念頭に置きつつ、電子状態と振動状態の両面から分子ダイナミクスを観測する。これにより、反応分子の電子状態変化と構造変化をリアルタイムで追跡し、両者の連動性・協奏性を解明し、反応座標の全体像の理解をめざす。

III 単分子に対する線形・非線形分光方法論の開拓

Development of linear/nonlinear spectroscopic methods for single molecules

相賀則宏・竹内佐年
Aiga, N., Takeuchi, S.

単一分子レベルの特性や振舞いを明らかにするために、超高真空極低温走査型トンネル顕微鏡と極短パルス光源を融合させた新たな分光方法論の開拓をめざしている。トンネル接合部位に外部から極短パルス光を導入することで、探針部位近傍のプラズモン共鳴によりその直下に生じた局所増強電場を利用して線形および非線形分光を行う。これにより高い時空間分解能を備えた分子観測を実現し、トンネル顕微鏡による幾何学的構造情報に加えて、様々な分光による物理的・化学的特性の評価とダイナミクスの観測をめざす。超高真空槽への極短パルス光の伝送などの基盤技術の開発から取り組んでいる。

発表論文 List of Publications

- I -1 T. Gejo, Y. Tanaka, T. Sakano, S. Takeuchi, O. Takahashi (広島大), H. Osawa, K. Sugimoto, K. Tamasaku, M. Oura (理研), "Investigation of multi-ionization processes of Kr and Xe using short-pulse X-rays and time-of-flight apparatus", *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* 56, 065002 (7 pp) (2023).
- II -1 P. Kumar, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara (理研), "Photoexcited plasmon-driven ultrafast dynamics of the adsorbate probed by femtosecond time-resolved surface-enhanced time-domain Raman spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 14, 2845 - 2853 (2023).
- II -2 M. Iwamura, R. Urayama, A. Fukui, K. Nozaki (理研), L. Liu, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara (理研), "Spectroscopic mapping of the gold complex oligomers (dimer, trimer, tetramer, and pentamer) by excited-state coherent nuclear wavepacket motion in aqueous solutions", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25, 966 - 974 (2023).
- II -3 K. Hanaoka (慶応大), S. Iwaki, K. Yagi (理研), T. Myochin, T. Ikeno, H. Ohno, E. Sasaki, T. Komatsu, T. Ueno, M. Uchigashima, T. Mikuni, K. Tainaka, S. Tahara, S. Takeuchi, T. Tahara (理研), M. Uchiyama, T. Nagano, Y. Urano (東大), "A general design strategy to precisely control the emission of fluorophores via a twisted intramolecular charge transfer (TICT) process", *Journal of the American Chemical Society*, 144, 19778 - 19790 (2022).
- II -4 岩村宗高・野崎浩一 (富山大)・Li Liu・倉持光・竹内佐年・田原太平 (理研): 「様々な濃度の溶液中におけるジシアノ金(I)錯体の2量体から5量体の核波束運動」、第16回分子科学討論会2022横浜、神奈川・横浜、2022年9月。
- II -5 岩村宗高・浦山里奈・福井愛理・野崎浩一 (富山大)・Li Liu・倉持光・竹内佐年・田原太平 (理研): 「水溶液中におけるジシアノ金(I)錯体の励起2量体から5量体の吸収・発光および振動スペクトル」、第33回配位化合物

の光化学討論会、オンライン、2022年8月.

- III-1 N. Aiga, S. Takeuchi: “A straightforward optical alignment protocol for STM-based single molecule spectroscopy”, *Applied Physics Letters*, 121, 091601 (2022).
- III-2 N. Aiga, S. Takeuchi: “Single-molecule Raman spectroscopy of a pentacene derivative adsorbed on the nonflat surface of a metallic tip”, *Journal of Physical Chemistry C*, 126, 16227-16235 (2022).
- III-3 相賀則宏・竹内佐年:「走査型トンネル顕微鏡を用いたナノイメージングと単分子レベルのラマン分光研究」、兵庫県立大学教育研究全学教員集会、兵庫県立大学姫路工学キャンパス、2022年9月.
- III-4 相賀則宏・竹内佐年:「探針増強電場を用いたペンタセン誘導体の単分子ラマン分光と吸着ダイナミクスの観測」、第16回分子科学討論会2022 横浜、神奈川・横浜、2022年9月.
- III-5 長澤武範・相賀則宏・竹内佐年:「走査型トンネル顕微鏡へのレーザー光の導入技術と単一分子ラマン分光研究」、兵庫県立大学・知の交流シンポジウム2022、兵庫・姫路、2022年9月.
- III-6 長澤武範・相賀則宏・竹内佐年:「走査型トンネル顕微鏡へのレーザー光の導入技術と単一分子ラマン分光研究」、技術・人材マッチング交流会2022、兵庫・上郡、2022年12月.
- III-7 相賀則宏:「走査型トンネル顕微鏡によるナノイメージングと探針増強電場を用いた単分子レベル分光研究」、理学研究科セミナー、兵庫県立大学播磨理学キャンパス、2022年12月.
- III-8 竹内佐年:「針でなぞり、光でさぐる単一分子の構造と振舞い」、九州大学理学部化学教室公開講演会、福岡・九州大学、2022年12月(招待講演).

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金(令和2年度~5年度) 基盤研究(B) 課題番号20H02672
研究課題 マイナーアクチノイド回収用抽出剤の放射線分解機構の解明
研究分担者 下條竜夫(研究代表者:宮崎康典(JAEA))
- 2 科学研究費補助金(令和元年度~4年度) 基盤研究(A) 課題番号19H00889
研究課題 探針増強電場を用いた単一分子の非線形および時間分解分光方法論の開拓
研究代表者 竹内佐年
- 3 科学研究費補助金(令和3年度~6年度) 若手研究 課題番号21K14697
研究課題 走査型トンネル顕微鏡と極短パルス光による有機半導体単一分子の電子状態の解明
研究代表者 相賀則宏

I 新奇 π 共役有機分子の創成と機能の探求

Creation and Function of Unique π -Conjugated Compounds

三宅 由寛
Miyake, Y.

π 共役化合物は電子材料や生体材料に広く見られる骨格であり、その構造や電子状態が性質に大きな影響を与える。そのため新しい π 共役骨格の創成は新たな機能性材料を設計する上で重要である。我々のグループでは新規で特徴的な骨格をもつ π 共役化合物を合成し、その機能を探索する。

II 新規立体選択的有機合成反応の開発

Development of Highly Selective Reactions

藤田守文・下垣実央
Fujita, M., Shimogaki, M

超原子価ヨウ素を用いた酸化反応、および有機分子触媒を用いた極性反応による新規炭素-炭素結合生成反応など、新規合成反応の開発を行っている。酸化・還元・極性反応と、すべての反応様式を網羅して立体選択的な反応開発を行うことで、医薬品原料や生理活性天然物のなどの合成への応用研究を展開している。

III キラル有機分子触媒を用いた不斉反応の開発

Development of Asymmetric Synthesis Using Chiral Organocatalyst

下垣 実央
Shimogaki, M.

有機分子触媒は金属を使用しないため、環境負荷やコスト面で優れており、近年注目を集めている。簡便に入手できる不斉源からキラル有機分子触媒を合成するとともに、それを用いた不斉反応の開発を行っている。この新規不斉反応を鍵反応とした生理活性物質の合成も検討中である。

発表論文 List of Publications

- I-1. S. Akahori, A. Kaga, J. Kim, H. Yorimitsu, D. Kim, H. Shinokubo, Y. Miyake: Protonation-Induced Antiaromaticity in Octaaza[8]circulenes: Cyclooctatetraene Scaffolds Constrained with Four Amidine Moieties, *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200244.
- I-2. M. Nishijo, S. Mori, T. Nishimura, H. Shinokubo, Y. Miyake: Stepwise *N*-Methylation of Ruthenium and Cobalt 5,15-Diazaporphyrins: Post-Functionalization of Porphyrinoid Catalysts, *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200305.
- I-3. アミド基をもつテトラフェニル-2,7-ジアザピレンの合成および性質、小田原 正浩・溝上 諒平・原 光生・芥川 智行・関 隆広・忍久保 洋・三宅 由寛、第 32 回基礎有機化学討論会 (2022 年 9 月)
- II-1. キラル二級アミン触媒と超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシルオキシ化反応、西本 直也・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、第 49 回有機典型元素化学討論会 (2022 年)
- II-2. フェニルエチルマロン酸エステルを用いた[5+1]環化反応によるテトラリン合成、山口 真稔・下垣 実央・三宅 由寛・藤田 守文、日本化学会第 103 春季年会 (2023 年)
- II-3. キラル二級アミン触媒によるエナミン経由型反応において超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシルオキシ化反応、西本 直也・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、日本化学会第 103 春季年会 (2023 年)
- III-1. 新規キラルアニオン型ジカルボキシレート相間移動触媒を用いたフェノール類の脱芳香族的不斉フッ素化反応、松林 祐希・下垣 実央・藤田 守文・三宅 由寛、日本化学会第 103 春季年会 (2023 年)
- III-2. シンコナルカロイド由来有機分子触媒を用いた 2-ナフトール類の不斉脱芳香族的臭素化反応、大前 皓平・下垣 実央・三宅 由寛・藤田 守文、日本化学会第 103 春季年会 (2023 年)

物質科学専攻

博士後期課程

水上 佳彦：2,7-ジアザピレンを基盤とする機能性材料の創成

博士前期課程

西本 直也：キラル二級アミン触媒と超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド α 位の不斉アシル化反応

松林 祐希：新規キラルジカルボキシレート触媒を用いたフェノール類の脱芳香族的不斉フッ素化反応

大前 皓平：シンコナルカロイド由来新規不斉触媒の開発と高立体選択脱芳香族的臭素化反応

福永 陸斗：オキセタン中間体を經由するアルドール反応における環化/脱離反応の選択性の切り替え

堀木 郁里：新規キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドールの不斉フッ素化

科学研究費補助金等

1 科学研究費補助金 基盤研究 B、2020-2023 年

研究課題 水を酸素源とするアルカンの触媒的酸化反応の開発

研究代表者 三宅 由寛

I 誘電泳動による微小粒子（微粒子・リポソーム・細胞）

操作法の開発

Development of selective manipulation with various microparticles (polystyrene microsphere, liposome, and cell) by dielectrophoresis

安川智之・鈴木雅登・松原則男
Yasukawa, T., Suzuki, M., Matsubara, N.

誘電泳動を基軸とした、微小粒子（高分子微粒子、リポソーム、細胞）を超高速で自在に操作する技術の開発を行っている。高分子微粒子の表面で抗原抗体反応を形成させると微粒子表面の導電性が減少する。この減少を微粒子の誘電泳動挙動の変化として検出できることを見出した。また、細胞集団から目的の細胞を特定しその細胞の迅速で簡単な単離に成功した。

II 細胞の呼吸活性や酵素活性の電気化学検出

Electrochemical detection of oxygen consumption in microorganisms and enzyme activity

安川智之・鈴木雅登・松原則男
Yasukawa, T., Suzuki, M., Matsubara, N.

細胞は呼吸し酸素を消費し二酸化炭素を放出する。細胞の酸素消費量を計測できれば、非侵襲に細胞の状態を計測できる。ゼブラフィッシュ胚を多点電気化学計測デバイス上に配置すると、胚周囲の酸素分布を酸素の還元電流から計測できることを示した。さらに金属電極表面をカーボン材料で被覆すると酸素還元活性が向上することを見出した。

III 非標識な細胞評価法の開発とその実用化への取組

Development of a method for characterization of single cells with non-labeling manner and its practical application

鈴木雅登・安川智之
Suzuki, M., Yasukawa, T.

電気回転は回転電場に曝された細胞がその場で回転する現象で、回転速度は細胞の種類や状態に依存する。一度に1000個の単一細胞に対して電気回転を誘導するシステムを開発しT細胞の活性化や分化誘導過程を回転速度の変化として検出できることを明らかにした。そして、このシステムの社会実装に向けて試作機を具現化した。

発表論文 List of Publications

- I-1 M. Hata, M. Suzuki, T. Yasukawa: Selective retrieval of antibody-secreting hybridomas in cell arrays based on the dielectrophoresis. *Biosens. Bioelectron.* 209, 114250 (2022).
- I-2 Misaki HATA, Masato SUZUKI, Tomoyuki YASUKAWA: Estimation of membrane capacitance of bilayers containing cholesterol based on dielectrophoresis of liposomes. 32nd MRS-J, Yokohama (Japan), December 5-7 (2022).
- I-3 安川 智之,波多 美咲,鈴木 雅登: 誘電泳動挙動によるリポソームの電気特性評価. 電気化学会第90回大会, 東北工業大学(宮城県), 2023年3月27-29日.
- I-4 江口瑠,鈴木雅登,安川智之: 誘電泳動を利用した異種細胞の位置選択的捕捉と共培養システムの開発. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第46回研究会, アスティとくしま(徳島県), 2022年11月14-16日.
- I-5 波多美咲,鈴木雅登,安川智之: 誘電泳動を利用した特定サイズのリポソームの選択的捕捉. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第46回研究会, アスティとくしま(徳島県), 2022年11月14-16日.
- I-6 松本惇希,鈴木雅登,安川智之: VHH抗体修飾粒子の誘電泳動現象を用いた抗原検出における微粒子サイズの依存性の評価, 2022年電気化学秋季大会, 神奈川大学(神奈川県), 2022年9月8-9日.
- I-7 酒井健登,鈴木雅登,安川智之: 細胞群に存在する標的細胞を分離してアレイ化する技術の開発. 2022年電気化学秋季大会, 神奈川大学(神奈川県), 2022年9月8-9日.
- I-8 松本惇希,鈴木雅登,安川智之: 微粒子表面での抗原-VHH抗体反応に由来した微粒子表面導電率の変化を利用した抗原検出法の開発. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第45回研究会, 中央大学(東京都), 2022年5月22-23日.
- I-9 波多美咲,鈴木雅登,安川智之: 誘電泳動によるリポソームの膜容量評価とそれを指標とした脂質二分子膜のイオン透過性のモニタリング, 第82回分析化学討論会, 茨城大学水戸キャンパス(茨城県), 2022年5月14-15日.
- II-1 安川智之,鈴木雅登: 変換ストリッピングボルタンメトリー法の基礎と生体分子分析への応用, *Denki Kagaku*, 91, 56-61 (2023).
- II-2 安川智之, 鈴木雅登: 電極表面の活性化に基づく電気化学DNAセンシング, 表面技術, 73, 692-701 (2022).
- II-3 石川 蓮珠,鈴木 雅登,安川 智之: 多点電気化学測定によるゼブラフィッシュ胚内のNAD(P)Hデヒドロゲナーゼ活性測定, 電気化学会第90回大会, 東北工業大学(宮城県), 2023年3月27-29日.
- I-10 石川蓮珠, 鈴木雅登, 安川智之: 多点電気化学デバイスによるハイドロゲルに包埋したゼブラフィッシュ胚の呼吸活性測定, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第46回研究会, アスティとくしま(徳島県), 2022年11月14-16日.
- II-4 石川蓮珠,寺尾和輝,鈴木雅登,安川智之: ハイドロゲルに包埋したゼブラフィッシュ胚の呼吸活性の多点電気化学による測定, 第68回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 京都大学桂キャンパス(京都府), 2022年11月10-11日.
- II-5 武内森史,鈴木雅登,小寺史浩(旭川高専),安川智之: 金属粒子を内包したオニオンライクカーボンで修飾したマイクロ電極の作製と酸素還元応答の評価, 第68回

ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 京都大学桂キャンパス(京都府),
2022年11月10-11日.

- III-1 M. Suzuki, S. Kawai, C. Fei-Shee (Kyushu Univ.), R. Yamada, S. Uchida (Kyushu Univ.), T. Yasukawa: Development of a simultaneous electrorotation device with microwells for monitoring the rotation rates of multiple single cells upon chemical stimulation. *Lab. Chip.* 23, 692-701 (2022).
- III-2 M. Aoki (Kanagwa Inst. Tech.), M. Suzuki, S. Suzuki (Kanagwa Inst. Tech.), H. Takao (Kanagwa Inst. Tech.), H. Okayama (Univ. of Tsukuba): Cognitive function evaluation in premenstrual syndrome during the follicular and luteal phases using near-infrared spectroscopy. *Comprehensive Psychoneuroendocrinology*, 10, 100117 (2022).
- III-3 R. Yamada, M. Suzuki, T. Yasukawa: Monitoring of Cellular Responses to Chemical Stimuli based on an Electrorotation by Microwell Arrays with Three-electrodes. The 32nd Annual Meeting of MRS-J, Yokohama (Japan), December 6-7 (2022)
- III-4 M. Aoki (Kanagwa Inst. Tech.), M. Suzuki, S. Suzuki (Kanagwa Inst. Tech.), H. Takao (Kanagwa Inst. Tech.), H. Okayama (Univ. of Tsukuba): Characterization of Cerebral Oxygenated Hemoglobin Concentration in females with premenstrual syndrome during N-back task. 25nd east Asian forum of nursing scholars, Hsinchu (Taiwan), April 21 (2022).
- III-5 鈴木雅登, 藤本萌, 安川智之: 一括電気回転計測に基づく, 細胞膜形態変化を伴うT細胞の免疫活性化の検出. 電気化学会第90回大会, 東北工業大学(宮城県), 2023年3月27-29日.
- III-6 鈴木雅登: 細胞の回転運動を指標としたラベルフリー 細胞評価装置の社会実装に向けた研究開発. 神戸医療産業都市クラスター交流会×第27回 OPEN INNOVATION café, ポートアイランド(兵庫県), 2022年12月16日.
- III-7 鈴木雅登: 標識不要な単一高機能化細胞の評価・単離回収装置の開発. 求む、CXO人材! 世界を驚かすビジネスを生み出そう!, 京都アカデミアフォーラムin丸の内(東京都), 2022年10月11日.
- III-8 鈴木雅登, 鶴田美央, Fei Chean Shee (九大), 内田誠一(九大), 安川智之: 交流電場による細胞の回転運動を利用した、非標識に細胞の誘電特性を計測する電極デバイスの開発, 第60回 日本生物物理学会年会, 函館アリーナ(北海道), 2022年9月28-30日.
- III-9 藤本萌, 鈴木雅登, 安川智之: 3次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転による T細胞集団からの活性化誘導細胞の識別. 日本分析化学会第71年会, 岡山大学(岡山県), 2022年9月14-15日.
- III-10 鈴木雅登, 鶴田美央, 竹内梨乃, Fei Chean Shee (九大), 内田誠一(九大), 安川智之: 一括電気回転による赤血球様細胞への分化の非標識な評価法の開発, 日本分析化学会第71年会, 岡山大学(岡山県), 2022年9月14-15日.
- III-11 鈴木雅登, 鶴田美央, Fei Chean Shee (九大), 内田誠一(九大), 安川智之: 四電極を持つマイクロエルデバイスによる細胞の網羅的電気回転計測と単一細胞の選択的操作, 2022年電気化学秋季大会, 神奈川大学(神奈川県), 2022年9月8-9日.
- III-12 鈴木雅登: 細胞の回転速度を指標とした, 非標識な細胞評価用の電極デバイスの

開発. 超異分野学会大阪大会2022, グランフロント大阪(大阪府), 2022年8月27日.

- Ⅲ-13 青木真希子(神奈川工大), 鈴木雅登, 鈴木聡(神奈川工大), 高尾秀伸(神奈川工大), 岡山久代(筑波大): 月経前症候群の成人女性における感情刺激課題の感情価と覚醒度の評価. 日本人間工学会第63回大会, 尾道市役所(広島県), 2022年7月30-31日.
- Ⅲ-14 鈴木雅登, 鶴田美央, Fei Chean Shee(九大), 内田誠一(九大), 安川智之: 回転速度を指標とした薬剤刺激によって誘導される細胞膜容量の変化の検出—画像解析による細胞の電気回転速度の経時変化解析—, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第45回研究会, 中央大学(東京都), 2022年5月21-22日.
- Ⅲ-15 山田稜河, 鈴木雅登, 安川智之: マイクロウェルアレイ型3極式電気回転デバイスの開発と電気回転による化学刺激時の細胞応答のモニタリング, 第82回分析化学討論会, 茨城大学水戸キャンパス(茨城県), 2022年5月14-15日.
- Ⅲ-16 青木真希子(神奈川工大), 鈴木雅登, 鈴木聡(神奈川工大), 岡山久代(筑波大): 月経前症候群を有する成人女性における感情刺激時の脳血流の特徴. 第38回日本医工学治療学会学術大会, 太和屋本店(愛媛県), 2022年5月13-14日.

大学院物質理学研究科

博士後期課程

波多美咲 : 単一細胞操作技術による抗体分泌細胞の識別・分離・回収法の確立

物質科学専攻

博士前期課程

- 酒井健登 : 細胞群から標的細胞のみを選択的に濃縮しアレイ化する方法の構築
- 藤本 萌 : 一括電気回転を利用した活性化したT細胞の非標識識別法の開発
- 松本惇希 : 免疫複合体形成に伴う微粒子表面導電率の変化を利用した免疫分析法の開発
- 江口 瑠 : 選択的な細胞のペアを構築法の確立と細胞間物質伝達の人工モデルの構築
- 石川蓮珠 : ハイドロゲルに包埋したゼブラフィッシュ胚の呼吸活性評価
- 武内森史 : 新規炭素材料の酸素還元能の評価
- 山田稜河 : マイクロウェル内で細胞を電気回転させる新規電極デバイスの開発

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金(令和2~令和4年度) 基盤研究B
研究課題 細胞群から極少数の標的B細胞のハイブリドーマを作製し選択的に回収する手法の開発
研究代表者 安川智之
研究分担者 鈴木雅登
2. 科学研究費補助金(令和4~令和5年度) 挑戦的研究(萌芽)
研究課題 マイクロウェルアレイ電極を用いた非対称パルス電場による異なるサイズの細胞の融合

研究代表者 安川智之
研究分担者 鈴木雅登, 湊元 幹太

3. 京阪神スタートアップ アカデミア・コアリション START-GAPファンド (令和4年度)
研究課題 細胞の回転運動を指標としたダメージレス細胞評価装置の社会実装に向けた研究開発
研究代表者 鈴木雅登
4. 科学研究費補助金 (令和4～令和6年度) 基盤研究C
研究課題 機械学習によるPMS/PMDDの包括的重症度評価法の構築とその検証
研究代表者 青木真希子 (神奈川工科大学)
研究分担者 鈴木雅登, 岡山久代 (筑波大学)
5. 公益財団法人双葉電子記念財団 (令和4年度) 2022年度自然科学研究助成金
研究課題 電気回転速度を指標とした, 均質な細胞集団取得法の開発
研究代表者 鈴木雅登
6. 公益財団法人 テルモ生命科学振興財団 (令和4年度) 2021 年度 III研究助成金
研究課題 細胞の一括電気回転による免疫応答の検出法の開発
研究代表者 鈴木雅登