

# 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ndeデバイスとして、hBNとGrapheneの積層構造に現れるスピバルブ効果の理論解析を進めた。hBN層にB原子欠損を与えると、hBN上に強い磁気秩序が現れる。この磁気効果は、B原子欠損を与えた単層のhBNによりグラフェンを挟み込んだ構造を構成しても強く生じることが、我々の共同研究によって明らかにされてきた。実際、B原子欠損を生じさせた単層hBNの磁化は、光学的観測で実験的にも確認されている。

そこで、B原子欠損を生じさせた構造で非磁性のグラフェン面を両側から挟み込み、これをスピバルブとして用いるhBN(B-vac)/Graphene/hBN(B-vac)構造を構成することで、巨大な磁気抵抗効果を生じるスピントロクスデバイスが設計できる。この系のスピ伝導特性が、トンネル磁気抵抗比が400%にも至るものであることを理論的に示す研究に貢献を行った。[I-1, I-2]

## 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, 北谷基治

Kusakabe, K.

原子スケールの位置を選択して電子スピンを適切に配置できる水素化されたナノグラフェン構造を設計して、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構成できることを示した。[II-1] 具体的には、炭素骨格の設計をPTM法により行い、原子欠損の周期的配置を与えた例を、複数提供した。

これらの典型的な構造の実現可能性を議論するため、原子欠損の作成と同様な効果を与えるオントップ水素吸着によって局在ゼロモードが作れることを、密度汎関数法計算を併用して確認した。得られた局在ゼロモードを、最局在ワニエ化の手法を用いて具体的に得たうえで、それらの間に現れる電子ホッピングの強度を求めた。その結果、設計された系ではディラック電子が共存するにも関わらず、むしろ運動交換相互作用と直接交換相互作用がゼロモード間に適切に発生して、結果として $S = 3/2$ ハイゼンベルグ量子スピン系が現れることが分かった。

このようにしてナノグラフェンを基にした量子スピン系を、プロトン核スピンと電子スピンの共存系として構築する方法を提供した。この系では、さらに進んで、核スピンと電子スピンの磁気応答を基にした量子コンピューティング素子の構築が期待できる。この研究は、大学院博士前期課程の小松謙慎氏、JAXAの森下直樹氏との共同研究である。

### 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.

前年度からスピン磁気モーメントと電流回転の直接電磁相互作用の理論を開始した。この理論は、光子伝搬関数の解析的性質に基づいて、電子スピン演算子と電流回転演算子との直接相互作用の数学的表現を導いたものである。

これを進めて、我々の表現理論に基づいた電子状態計算理論についての考察を行った。  
[III-1] 磁化  $M$  から生じる電流寄与  $\text{rot}M$  を用いず、スピンと電流回転により表記することの利点として、磁気秩序変数の扱いが容易になる場合があることを指摘した。さらに、量子化されたスピン磁気モーメントからの相互作用の結果として、電流回転の量子化を議論できることを指摘した。また、電子相関効果を顕著に扱う電子状態理論の解説も行った。  
[III-2]

### IV 巨大ラシュバ・スピン軌道結合効果の理論

Theory of Giant Rashba Spin-Orbit Coupling Parameter

草部浩一

Kusakabe, K.

巨大ラシュバ・スピン軌道結合を発生するスピン依存伝導現象が注目されており、特に物質選択の自由度を高めながら強いラシュバ・スピン軌道結合を生じさせる理論設計が試みられている。その一つとして、スピン軌道相互作用が大きくなる重元素を取って用いず、卑金属や軽元素のみで構成された物質構造によりスピン依存伝導現象を発生させる方法の発見と開発が求められている。

そこで、前川らの発案による  $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{N}$  超格子に着目して、理化学研究所との共同研究として理論計算を進めた。その結果、超格子が作る原子配置によりこの効果が強く変化すること、界面での原子構造の選択によっては巨大ラシュバ・スピン軌道結合効果が現れること、その界面形成した超格子の合成は十分に期待ができること、などの結論を得ることに貢献した。[IV-1]

### 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, 北谷基治

Kusakabe, K., Kitatani, M.

生体関連物質のセンシング・デバイス開発へ貢献することを目指して、グラフェン表面に吸着した PASE 分子の挙動を理論的に解析した。この系では、表面吸着状態に特有の立体障害効果が生じて、直線状吸着状態から PASE 分子が曲がった配置を採る構造に至るエネルギー活性障壁が、グラフェン状の PASE 吸着状態では顕著に高まっていることを解明した。[V-1] さらに、3D-RISM 計算により溶液中での PASE 分子の動力学特性が水和により顕著に影響を受けていることを確認した。

## 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.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の各種表面構造を解析し、新たに Se 過剰表面の安定構造の一つを理論的に同定した。[VI-1] 光電子顕微鏡 (PEEM) の測定結果の解析に理論計算結果を提供しながら、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  の特異なディラック電子系を示す表面状態の特徴を明らかにした。[VI-2] 半導体表面励起状態の精密理論解析を目指して、エキシトン状態の表現理論を展開し、GaN におけるエキシトン精密決定計算事例の発表にも貢献した。[VI-3,4]

## VII 遷移金属酸化物超伝導の相図計算

Calculation of the phase diagram of nickelate superconductors

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、これまで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 (D  $\Gamma$  A) を用いて転移温度の計算を行うことで、実験結果に整合する相図が得られている。[VII-1] この成果を踏まえ、さらなる展開として、幅広いパラメータに対する包括的なモデル計算と第一原理計算を組み合わせることによって銅酸化物・ニッケル酸化物やパラジウム酸化物を総合した高温超伝導体に関する最適物質の設計を行った。[VII-2,3,4,5]

その他にも、非フェルミ流体的系におけるネマティックな振る舞いに関する超伝導理論 [VII-6] や新しい有限温度実周波数依存性計算理論 [VII-7] に関する計算を進め、それぞれの学術論文として発表した。

### 発表論文 List of Publications

- I-1** H. Harfah, Y. Wicaksono, G. K. Sunnardianto, M. A. Majidi, and K. Kusakabe, “Ultra-thin van der Waals magnetic tunnel junction based on monoatomic boron vacancy of hexagonal boron nitride”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 9733-9740 (2024).
- I-2** H. Harfah, Y. Wicaksono, G.K. Sunnardianto, M.A. Majidi, K. Kusakabe, “Application of Monoatomic Boron Vacancy of Hexagonal Boron Nitride as Ultra-thin Van der Waals Magnetic Tunnel Junction”, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024 年 3 月 22 日).
- II-1** K. Komatsu, N. Morishita, M. Kitatani, K. Kusakabe, “Designing a polymerized phenalenyl tessellation molecule to realize a super-honeycomb antiferromagnetic  $S = 3/2$  spin system”, arXiv:2405.06249 (<https://arxiv.org/abs/2405.06249>, 10 pages)

- III-1** 草部浩一, “スピン・電流回転相互作用の量子化による電子状態計算理論”, 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年 9 月 17 日).
- III-2** 草部浩一, “磁性と第一原理計算 第 2 回 第一原理計算の基礎”, まぐね/Magnetics Jpn. **18**, 287-294 (2023).
- IV-1** Y. Wicaksono, K. Kusakabe, S. Yunoki, S. Maekawa, “Giant Rashba Spin-Orbit Coupling Parameter in Cu/Cu<sub>3</sub>N Polar Superlattice”, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024 年 3 月 22 日).
- V-1** Y. Oishi, M. Kitatani, K. Kusakabe, “Possible bi-stable structures of pyrenebutanoic acid-linked protein molecules adsorbed on graphene: theoretical study”, Beil. J. Org. Chem., **20**, 570-577 (2024).
- VI-1** 山本陸人, 草部浩一, 北谷基治, “Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の Se 過剰表面における準安定構造の理論計算”, 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年 9 月 18 日).
- VI-2** K. Fukumoto, S. Lee, Y. Suzuki, K. Kusakabe, M. Kitatani, R. Yamamoto, K. Ishida, Y. Nakagawa, D. Shiga, H. Kumigashira, M. Merkel, S. Adachi, “Surface Terminations Control Charge Transfer from Bulk to Surface States in Topological Insulators”, Sci Rep **14**, 10537-1-9 (2024).
- VI-3** 小橋正幹, 草部浩一, 石田邦夫第一原理計算に基づく GaN の格子モデル励起子理論 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年 9 月 16 日)
- VI-4** 小橋正幹, 草部浩一, 石田邦夫第一原理有効モデルによる GaN 励起子理論と励起子間相互作用の定量評価日本物理学会 2024 年春季大会 (2024 年 3 月 20 日)
- VII-1** M. Kitatani, “ Calculation of the phase diagram of infinite-layer nickelate superconductors ”, Workshop on High-Tc Nickelate Superconductors, Guangzhou, China, (2023 年 11 月 18 日).
- VII-2** M. Kitatani, L. Si, P. Worm, J.M. Tomczak, R. Arita, K. Held, “Optimizing Superconductivity: From Cuprates via Nickelates to Palladates”, Phys. Rev. Lett., **130**, 166002 (2023).
- VII-3** 北谷基治, 「ニッケル酸化物超伝導の相図計算とそれに基づく物質設計」, 研究会「強相関電子系のフロンティア」(名古屋大学), (2023 年 8 月 22 日).
- VII-4** 北谷基治, L. Si, P. Worm, J. M. Tomczak, 有田亮太郎, and K. Held, 「パラジウム酸化物での高温超伝導の可能性」, 日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年 9 月 16 日).
- VII-5** M. Kitatani, “Calculation of the phase diagram of nickelate superconductors and possible superconductivity in palladates”, The Asia-Pacific Workshop on Strongly Correlated Systems 2023 (APW 2023), Beijing, China, (2023 年 9 月 24 日).

**VII-6** S. Sayyad, M. Kitatani, A. Vaezi, H. Aoki, “Nematicity-enhanced superconductivity in systems with a non-Fermi liquid behavior”, J. Phys. Condens. Matter, **35**, 245605 (2023).

**VII-7** M. Kitatani, S. Sakai, R. Arita, “Natural orbital impurity solver for real-frequency properties at finite temperature Phys. Rev. B, **108**, 195124 (2023).

## 科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会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 日本学術振興会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 日本学術振興会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
- 4 日本学術振興会科学研究費助成事業（科学研究費補助金）（令和5年度～令和8年度）  
学術変革領域研究(B) 課題番号: 23H03816  
研究課題 量子古典融合アルゴリズムが拓く計算物質科学  
研究代表者 品岡 寛  
研究分担者 北谷基治
- 5 日本学術振興会科学研究費助成事業（科学研究費補助金）（令和5年度～令和8年度）  
学術変革領域研究(B) 課題番号: 23H03817  
研究課題 量子埋め込み理論による物質の有効模型構築  
研究代表者 品岡 寛  
研究分担者 北谷基治

## I 低次元磁性体の新奇量子現象

### Novel Phenomena of Low-Dimensional Magnets

坂井 徹・中野博生  
Sakai, T., Nakano, H.

量子効果の強い低次元磁性体においては、いくら温度を下げても、従来の長距離秩序が生じずに、さまざまな新奇量子現象が起きることが知られている。高温超伝導の起源として提唱された量子スピン液体、従来の長距離秩序と量子スピン液体の間とも言えるべきスピネマティック相、対称性に守られたトポロジカル相などがあげられる。本研究グループでは、いくつかの磁気異方性やスピントラステーションのある低次元磁性体の磁化過程における、新しいメカニズムによるスピネマティック相や、磁場誘起スピンギャップ（磁化プラトー）相などについて、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 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。2023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。特に「富岳」における全系計算で実施した高プロセス並列ジョブの限界的状況を的確に捉え、また、量子スピン系の対角化計算が200万を超えるプロセス並列数でも並列化により加速させることができることを実証した。この成果は、「富岳」のようなスーパーコンピュータシステムで大規模並列シミュレーションを発展させていく上で基盤となる知見となった。

### III 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 Toru Sakai, Kiyomi Okamoto, Kouichi Okunishi, Masaru Hashimoto, Tomoki Houda, Rito Furuchi, Hiroki Nakano: Translational symmetry broken magnetization plateau of the  $S=1$  antiferromagnetic Heisenberg chain with competing anisotropies, *Physical Review B* 108, 174435 (2023).
- I-2 Hironori Yamaguchi, Hiroki Takahashi, Takashi Kawakami, Kiyomi Okamoto, Toru Sakai, Takeshi Yajima, and Yoshiki Iwasaki: Spin-Peierls transition to a Haldane phase, *Physical Review B* 107, L161111 (2023).
- 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 Toru Sakai, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Kiyomi 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, 011 (2023).
- I-5 Toru Sakai, Rito Furuchi, and Hiroki Nakano: Quantum Phase Transition of the Shastry – Sutherland System and ESR Forbidden Transition, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011155 [6 pages] (2023).
- I-6 Ryosuke Nakanishi, Takaharu Yamada, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Hirono Kaneyasu, Kiyomi Okamoto, Takashi Tonegawa, Toru Sakai: Field-Induced Spin Nematic Liquid of the  $S = 1/2$  Bond-Alternating Chain with the Anisotropy, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011156 [6 pages] (2023).
- I-7 Takaharu Yamada, Ryosuke Nakanishi, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Hirono Kaneyasu, Kiyomi Okamoto, Takashi Tonegawa, Toru Sakai: Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the  $S=2$  Antiferromagnetic Chain with Anisotropies, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011163 [6 pages] (2023).
- I-8 Takashi Tonegawa, Kiyomi Okamoto, Kiyohide Nomura, Toru Sakai: Nematic Tomonaga-Luttinger Liquid Phase in an  $S = 1/2$  Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011154 [6 pages] (2023).
- I-9 Masaru Hashimoto, Tomoki Houda, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Kiyomi Okamoto, Toru Sakai: Field-Induced Spin Liquids in the  $S=1/2$  Distorted Diamond Spin Chain with Anisotropic Ferromagnetic Interaction, New Physics: Sae Mulli. 73, 1127 (2023).
- I-10 Toru Sakai, Masaru Hashimoto, Tomoki Houda, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Kiyomi Okamoto, Kouichi Okunishi: Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the Spin- $1/2$  Ferromagnetic and Antiferromagnetic Bond-Alternating Spin Chain with Competing Anisotropies, New Physics: Sae Mulli. 73, 1131 (2023).
- I-11 Toru Sakai: Magnetization process of antiferromagnetic quantum spin chains with the biquadratic exchange interaction, AIP Advances 14, 015332-1-4 (2024).
- I-12 Toru Sakai: Field-Induced Spin Nematic Phase of a Magnet on the Shastry-Sutherland Lattice with the Anisotropic Ferromagnetic Interaction, IEEE INTERMAG 2023 (仙台、2023年5月)

- I-13 坂井徹：ジャロシンスキー守谷相互作用と ESR 禁制遷移、学術変革領域研究 (A)アシンメトリ量子キックオフミーティング (岡山大学、2023 年 6 月)
- I-14 Masaru Hashimoto, Tomoki Houda, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Kiyomi Okamoto, Toru Sakai: Field-Induced Spin Liquids in the  $S=1/2$  Distorted Diamond Spin Chain with Anisotropic Ferromagnetic Interaction, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2023)(Incheon, 2023 年 7 月)
- I-15 Toru Sakai, Masaru Hashimoto, Tomoki Houda, Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Kiyomi Okamoto, Kouichi Okunishi : Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the Spin-1/2 Ferromagnetic and Antiferromagnetic Bond-Alternating Spin Chain with Competing Anisotropies, Interaction, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2023)(Incheon, 2023 年 7 月)
- I-16 利根川孝、坂井徹：異方的  $S=1/2$  三本脚格子系の基底状態相図：トリアティック TLL 相とネマティック TLL 相、日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年) (東北大学、2023 年 9 月)
- I-17 橋本理、古内理人、中野博生、岡本清美、坂井徹：異方的強磁性相互作用のある歪んだダイヤモンドスピン鎖における磁場誘起スピンネマティック液体、日本物理学会第 78 回年次大会(2023 年)(東北大学、2023 年 9 月)
- I-18 岡本清美、坂井徹、奥西巧一：異方的  $S=1$  鎖における  $1/2$  飽和磁化プラトー II、日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年) (東北大学、2023 年 9 月)
- I-19 坂井徹、岡本清美、奥西巧一、古内理人、中野博生：競合する異方性のある  $S=1/2$  ボンド交代鎖の磁化プラトー、日本物理学会第 78 回年次大会 (2023 年) (東北大学、2023 年 9 月)
- I-20 Toru Sakai: Magnetization process of antiferromagnetic quantum spin chains with the biquadratic exchange interaction, 68th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2023)(Dallas, USA, 2023 年 10~11 月)
- I-21 坂井徹：歪んだダイヤモンドスピン鎖の  $3$  分の  $1$  磁化プラトーにおけるスピギャップの ESR 直接観測、第 62 回電子スピンサイエンス学会年会 (神戸大学、2023 年 11 月)
- I-22 T. Sakai, M. Hashimoto, T. Houda, R. Furuchi, H. Nakano, K. Okamoto : Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional Quantum Spin Systems in Magnetic Field、Asia-Pacific Conference on Condensed Matter Physics 2023 (花蓮、台湾、2023 年 11 月)
- I-23 坂井徹：新しい磁化プラトーの理論的・計算科学的研究、強磁場科学研究会「強磁場研究における次世代ネットワーク形成とサイエンスの新展開」 (東北大学、2023 年 12 月)
- I-24 T. Sakai, M. Hashimoto, T. Houda, R. Furuchi, H. Nakano, K. Okamoto, Quantum Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional Spin

Systems in Magnetic Field, 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」令和5年度領域研究会(東京大学物性研究所、2023年12月)

- I-25 岡本清美、坂井徹、奥西巧一、橋本理、法田朋久、古内理人、中野博生：競合する異方性のある反強磁性  $S=1$  鎖における並進対称性破れプラトーと磁気相図、第19回量子スピン系研究会(福井大学、2024年2月)
- I-26 利根川孝、古谷峻介、岡本清美、坂井徹：強磁性桁対における四次のオンサイト異方性をもつ  $S=1$  梯子系の基底状態相図：数値計算、第19回量子スピン系研究会(福井大学、2024年2月)
- I-27 古谷峻介、利根川孝、岡本清美、坂井徹：強磁性桁対における四次のオンサイト異方性をもつ  $S=1$  梯子系の基底状態相図：有効場理論、第19回量子スピン系研究会(福井大学、2024年2月)
- I-28 坂井徹、橋本理、法田朋久、古内理人、中野博生、岡本清美、利根川孝：低次元量子スピン系の磁場誘起スピンネマティック相、第19回量子スピン系研究会(福井大学、2024年2月)
- I-29 古内理人、坂井徹、中野博生：五角形格子上ハイゼンベルク反強磁性体におけるフェリ磁性の崩壊に関する数値的研究、第19回量子スピン系研究会(福井大学、2024年2月)
- I-30 利根川孝、古谷峻介、岡本清美、坂井徹：強磁性桁対における四次のオンサイト異方性をもつ  $S=1$  梯子系の基底状態相図：数値計算、日本物理学会2024年春季大会(オンライン、2024年3月)
- I-31 古谷峻介、利根川孝、岡本清美、坂井徹：強磁性桁対における四次のオンサイト異方性をもつ  $S=1$  梯子系の基底状態相図：有効場理論、日本物理学会2024年春季大会(オンライン、2024年3月)
- I-32 岡本清美、坂井徹、奥西巧一、橋本理、法田朋久、古内理人、中野博生：競合する異方性のある反強磁性  $S=1$  鎖における並進対称性破れプラトーと磁気相図、日本物理学会2024年春季大会(オンライン、2024年3月)
- I-33 坂井徹、岡本清美、奥西巧一、橋本理、法田朋久、古内理人、中野博生：競合する異方性のあるスピンラダー系の並進対称性の破れた磁化プラトー、日本物理学会2024年春季大会(オンライン、2024年3月)
- I-34 橋本理、法田朋久、古内理人、中野博生、岡本清美、坂井徹：強磁性相互作用のある歪んだダイヤモンドスピン鎖の磁化プラトー、日本物理学会2024年春季大会(オンライン、2024年3月)
- I-35 Toru Sakai: Translational Symmetry Broken Magnetization Plateau of the One-Dimensional Quantum Spin Systems with Competing Anisotropies, アメリカ物理学会マーチミーティング(Minneapolis, USA, 2024年3月)
- II-1 中野博生、轟木義一(千葉工業大学)、多田野寛人(筑波大学)：富岳における高プロセス並列ジョブのメモリ消費について、日本シミュレーション学会論文誌 **15**, 56-63 (2023)
- II-2 Hiroki Nakano, Tôru Sakai: Large-Scale Numerical-Diagonalization

- Study of the Shastry-Sutherland Model, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011166 [6 pages] (2023)
- II-3 Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Tôru Sakai: Numerical Study of  $S=1/2$  Heisenberg Antiferromagnet on the Floret Pentagonal Lattice, Proceedings of the 29th International Conference on Low Temperature Physics (LT29), JPS Conf. Proc. **38**, 011167 [6 pages] (2023)
- II-4 中野博生: (招待講演) 富岳における高プロセス並列シミュレーションと数値対角化計算, TNスキームに基づく異分野融合型計算科学研究ワークショップ, (大阪大学, 2024年3月)
- II-5 中野博生: 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, 第10回 HPCIシステム利用研究課題成果報告会 (品川グランドホール, 2023年10月)
- II-6 中野博生, 轟木義一 (千葉工業大学), 多田野寛人 (筑波大学), 坂井徹: 富岳における大規模並列化による量子スピン系シミュレーション, 日本物理学会第78回年次大会 (2023年) (東北大学, 2023年9月)
- II-7 古内理人, 中野博生, 轟木義一 (千葉工業大学), 坂井徹: 五角形格子ハイゼンベルク反強磁性体のフェリ磁性基底状態の崩壊, 日本物理学会第78回年次大会 (2023年) (東北大学, 2023年9月)
- II-8 Hiroki Nakano: Parallel calculations of the extremely large number of MPI processes in Fugaku, The 42nd JSST Annual International Conference on Simulation Technology (新潟大学, 2023年8月)
- III-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2023 (大阪大学、2023年9月)
- III-2 坂井徹: (出前授業) 量子力学の世界-粒子の波動性から高温超伝導まで- (兵庫県立御影高校、2023年9月)

## 物質科学専攻

### 博士後期課程

古内理人: 五角形格子上のフラストレート磁性体に関する理論的研究

### 博士前期課程

春名信吾:  $UTe_2$ における電子相関に起因したs波超伝導とポイントノード的なギャップ構造

法田朋久: フラストレート磁性体の異常量子現象の理論的研究

岩本睦生: Ginzburg-Landau方程式による2成分秩序変数状態と超伝導電流の磁場温度依存性の解析

土井 洸輝 : Ginzburg-Landau理論によるchiral状態の磁場による履歴過程  
の解析、及びEliashberg理論に基づいた超伝導状態の解析手法  
橋本 理 : 歪んだダイヤモンドスピン鎖のスピンネマティック相の数値的  
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5~令和8年度) 基盤研究(C) 課題番号:23K11125  
研究課題 巨大次元行列の固有値計算の高並列・高精度シミュレーションの挑戦  
研究代表者 中野博生
- 2 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5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
- 3 令和5年度HPCIシステム利用研究課題(2023年度A期) 課題番号:hp230114  
研究課題 固有値問題のシミュレーションにおける超高並列化の限界への挑戦  
研究代表者 中野博生
- 4 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

## I 非線形消散型波動方程式の解の大域存在と爆発

Global existence and blow-up for semilinear damped wave equation

加藤 正和  
Kato, M.

非線形消散型波動方程式に関して、消散項が、解の爆発と大域存在を分ける臨界指数や爆発解のライフスパンにどのような影響を与えるかを研究している。空間変数に依存する低階項を伴う空間3次元の半線型波動方程式について、空間変数の係数が臨界指数やライフスパンにどう影響するか不明であったが、初期値の空間遠方での減衰が速い場合には、臨界指数は係数に依存するシュトラウス指数になり、減衰が遅い場合には、その減衰度に応じた藤田タイプの指数になることを解明した。また、最適なライフスパンの評価を導き、熱的なライフスパンが波動的に変化する閾値を明らかにした。

## II Levenberg-Marquardt の反復法により 構成される列の収束速度について

On a convergence rate of sequences  
constructed by the Levenberg-Marquardt method

永安 聖  
Nagayasu, S.

de Hoop-Qiu-Scherzer (2012) は、Banach 空間に於ける非線型作用素についての逆問題が Hölder 安定性を持つ場合の、Landweber の反復法で構成した列の収束速度を解析している。この結果が Levenberg-Marquardt (LM) の反復法に対しても成立するかどうかについて解析した。その結果、考える空間を Hilbert 空間とし、又逆問題が Lipschitz 安定性を持つ場合について、LM の反復法で構成した列の収束速度に関する同様の評価を得ることができた。引き続き、入力データに誤差が入っている場合について解析する予定である。以上は石田あかり氏、中村玄氏との共同研究である。

### III 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。結果の予想は容易に出来るが正確な証明は今までに見当たらなかった。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密度関数とベータ関数との畳み込みに似た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。

### IV 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  
Komyo, A.

点付きコンパクトリーマン面上の放物接続のモジュライ空間のダルブー座標について調べた。コンパクトリーマン面が射影直線の場合、このダルブー座標を与える方法論が確立していたが、一般の点付きコンパクトリーマン面の場合はその構成方法は確立していなかった。そこで、Frank Loray 氏・齋藤政彦氏・Szilárd Szabó 氏と共同で、一般の点付きコンパクトリーマン面の場合にダルブー座標の構成についての研究を行った。その結果、階数が 2 の場合に、ダルブー座標を与える方法論を確立することができた。この成果は論文にまとめ現在投稿中である。

### V 離散キルヒホッフ弾性棒

Discrete Kirchhoff elastic rods

川久保 哲  
Kawakubo, S.

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)。これまでの研究により分類問題については解決しているが、離散キルヒホッフ弾性棒自体の明示公式については完全には求められていなかった。特に、円柱座標の軸を通る場合の明示公式の導出が未完であった。今年度中にこれを解決する予定であったが、まだ完成には至っていない。しかし今年度には、軸を通る平面内への問題に帰着させる、というアイデアを得ることができ、この方向で研究を大幅に推進させることができた。

## VI 指数 2 の 4 次元擬ユークリッド空間内の時間的極小曲面の分類

Classification of minimal timelike surfaces in the four-dimensional pseudo-Euclidean space of index two

守屋 克洋  
Moriya, K.

指数 2 の 4 次元擬ユークリッド空間における時間的極小曲面を表現する方法を提案した。この方法は、1 変数の 8 つの実数値関数とその導関数を用いて曲面をパラメータ化することで実現する。提案方法では、指数 2 の 4 次元擬ユークリッド空間の反射空間と、曲面上の自明な階数 4 のベクトル束の平坦な接続という概念を利用している。反射空間は、4 次元ユークリッド空間におけるツイスター空間に対応する概念である。提案方法は、ユークリッド空間における極小曲面の Weierstrass-Ennper 公式とは異なり、積分を全く必要としない。例として、Lorentz-Minkowski 平面でパラメータ化された時間的極小曲面を構成した。これらの例は、実定数係数を持つ 2 次同次線形常微分方程式の解から導出される。本研究成果は、指数 2 の 4 次元擬ユークリッド空間における時間的極小曲面の理解と、関連する物理現象のモデリングに役立つことが期待される。論文は現在投稿中である。

## VII 連続系および離散系のシュレディンガー作用素のスペクトル・散乱理論

Spectral and scattering theory of Schrödinger operators on continuum and discrete spaces

只野 之英  
Tadano, Y.

固体物理で現れる強束縛ハミルトニアン、連続系のシュレディンガー作用素の離散近似の 2 側面がある離散シュレディンガー作用素のスペクトル・散乱理論を研究している。離散シュレディンガー作用素の連続極限を一般の格子の場合に考察したプレプリントを公開した（中村周氏（学習院大学）、三上溪太氏（理研）との共同研究）。具体的には三角格子、六角格子などの格子上で定義された離散シュレディンガー作用素の連続極限をスペクトル論の文脈で定式化し、その極限としてユークリッド空間上のシュレディンガー作用素が得られること、その応用として連続系のシュレディンガー作用素の固有値、固有関数を離散シュレディンガー作用素のそれらを用いて誤差評価付きで近似できることを示した。また、多次元ユークリッド空間上のシュレディンガー方程式の基本解の非正則性に関するプレプリントも公開した（加藤圭一氏、中橋渉氏（ともに東京理科大学）との共同研究）。



## VIII 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  $\theta$  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

- I-1 M. Kato: 消散項とポテンシャル項を伴う非線型波動方程式の臨界指数について, One day workshop on Nonlinear wave equations, 2023.07.22
- I-2 M. Kato: 弱い消散項を伴う非線型波動方程式の解の時間大域存在と爆発について, 室蘭工業大学数理科学談話会, 2024.03.11
- IV-1 光明 新, Canonical coordinates for moduli spaces of rank two irregular connections on curves, パンルヴェ方程式の幾何学とその周辺 (東京理科大学 神楽坂キャンパス), 2023 年度
- VII-1 Y. Tadano: Continuum limit of discrete Schrödinger operators on lattices, 34th International Workshop on Operator Theory and its Applications, 2023.08.04
- VII-2 Y. Tadano: Continuum limit of discrete Schrödinger operators on lattices, 10th International Congress on Industrial and Applied Mathematics, 2023.08.21
- VII-3 Y. Tadano: Continuum limit of discrete Schrödinger operators on lattices, 箱根における偏微分方程式研究会 2023, 2023-08-26
- VII-4 Y. Tadano: 格子上的離散シュレディンガー作用素の連続極限, 夏の作用素論シンポジウム 2023, 2023-09-17
- VII-5 Y. Tadano: Continuum limit of discrete Schrödinger operators on lattices, 2nd Chile-Japan Workshop on Mathematical Physics and Partial Differential Equations, 2023-09-26
- VII-6 Y. Tadano: Continuum limit of discrete Schrödinger operators on lattices, RIMS 共同研究 (公開型) 「量子場の数理とその周辺」, 2023-12-04
- VII-7 K. Mikami, S. Nakamura, Y. Tadano: Continuum limit for Laplace operators on lattices, 日本数学会 2024 年度年会, 2024-03-17

VII-8 K. Mikami, S. Nakamura, Y. Tadano: Continuum limit for discretized elliptic operators on square lattice, 日本数学会 2024 年度年会, 2024-03-17

VII-9 K. Kato, W. Nakahashi, Y. Tadano: Non-smoothness of the fundamental solutions for Schrödinger equations with super-quadratic and spherically symmetric potentials, 日本数学会 2024 年度年会, 2024-03-19

## 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
- 3 学術振興会科学研究費補助金 (令和 5-9 年度) 若手研究 課題番号: 23K12991  
研究課題 離散シュレディンガー作用素のスペクトル・散乱理論的性質の解明  
研究代表者 只野之英

## 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

- I-1 春名信吾、荻田采希、野村拓司、兼安洋乃：UTe<sub>2</sub>におけるオンサイト斥力に対する摂動のバーテックス補正による超伝導安定化、日本物理学会第78回年次大会（仙台、2023年9月）。
- I-2 S. Haruna, T. Nomura, H. Kaneyasu: Analysis of Superconducting Pairing Symmetry in UTe<sub>2</sub> on the Basis of Third-Order Perturbation Theory, The 10th International Workshop on the Dual Nature of f-Electrons, Himeji, 2023/6/28.
- I-3 春名信吾、野村拓司、兼安洋乃：UTe<sub>2</sub>におけるポイントノード的ギャップ構造を持つ非従来型 s 波超伝導の可能性、京都大学基礎物理学研究所研究会「超伝導研究の発展と広がり」（京都、2023年12月）。
- I-4 春名信吾、野村拓司、兼安洋乃：UTe<sub>2</sub> における異方的 s 波超伝導の可能性とそのギャップ構造、日本物理学会 2024 年春季大会（オンライン、2024年3月）。
- II-1 小林弘樹、野村拓司：X 線磁気円偏光発光における多重電子-正孔対励起の効果、日本物理学会第78年次大会（仙台、2023年9月）。
- II-2 小林弘樹、野村拓司：X 線磁気円偏光発光に関する研究 磁石の内部の磁性を見る、知の交流シンポジウム 2023（神戸、2023年9月）。
- II-3 H. Kobayashi, T. Nomura: Effect of multiple electron-hole pair excitations on x-ray magnetic circularly polarized emission, Asia-Pacific Conference on Condensed Matter Physics 2023, Taiwan, 2023/11/27.
- II-4 小林弘樹、野村拓司：X 線磁気円偏光発光に関する理論研究 磁石の内部の磁性を見る、第8回新潟大学 PhD リクルートフォーラム（新潟、2023年12月）。
- II-5 H. Kobayashi, T. Nomura: Effect of multiple electron-hole pair excitations on x-ray magnetic circularly polarized emission, The 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, Kagoshima, 2024/3/15.

## 物質科学専攻

博士後期課程

小林弘樹：X 線磁気円偏光発光における多電子-正孔対励起の効果

## 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 ( $^4\text{He}$ ,  $^3\text{He}$ ) 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 Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Magnetic properties of a quasi-one-dimensional antiferromagnet  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$ , *J. Alloys Compd.* **976**, 173014 (2024).
- I-2 Yu Yamane, Yuta Kobayashi, Kentaro Mori, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: One-Dimensional Magnetism of Polar Chiral compounds  $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$  (Tr = Fe, Co, Ni), *MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting 2023*.
- I-3 山根 悠・谷口貴紀(東北大)・隈下敦貴・岡部博孝(東北大)・中村惇平(KEK)・幸田章宏(KEK)・山口 明・住山昭彦: 直方晶  $\text{Eu}$  化合物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  における反強磁性秩序とスピンドYNAMIXス, 日本物理学会 第 78 回年次大会(東北大)、2023
- I-4 金子 廉・山根 悠・藤井拓斗・中井祐介・山口 明・住山昭彦・水戸 毅: 擬一次元  $\text{Eu}$  化合物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  の NMR による研究, 日本物理学会 第 78 回年次大会(東北大)、2023
- I-5 本山 岳(島根大)・篠崎真碩(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口 明・阿曾尚文(琉球大)・武藤 哲也(島根大)・真砂全宏(島根大)・三好清貴(島根大)・山根 悠, 藤原賢二(島根大)・住山昭彦・上床美也(東京大): 奇パリティ多極子候補物質  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  における磁化率の圧力変化, 日本物理学会 第 78 回年次大会(東北大)、2023
- I-6 Yu Yamane, Yuta Kobayashi, Kentaro Mori, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: One-Dimensional Magnetism in Hexagonal Compounds  $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$  (Tr : Transition Metal) with a Chiral Structure, *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023(仁川)*, 2023.
- I-7 Kentaro Mori, Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Magnetic order of a

- mono-axial chiral compound  $\text{LnRhC}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023(仁川), 2023.
- I-8 Yu Yamane, Takanori Taniguchi(東北大), Atsuki Kumashita, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Antiferromagnetic Order and Spin Dynamics in an Europium-Based Quasi-One-Dimensional Compound  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$ , The Workshop on the Dual Nature of  $f$  Electrons(姫路) 2023.
- I-9 Kentaro Mori, Yu Yamane, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama: Magnetic Order of a Mono-Axial Chiral Compound  $\text{LnRhC}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ), The Workshop on the Dual Nature of  $f$  Electrons(姫路) 2023.
- I-10 Akira Yamaguchi<sup>1</sup>, Gaku Motoyama(島根大), Yu Yamane, Akihiko Sumiyama, Yoshinori Haga(原子力機構), Kenji Shirasaki(東北大): Magnetic susceptibility and electrical resistance of ternary uranium intermetallic  $\text{U}_3\text{TiGe}_5$ . The Workshop on the Dual Nature of  $f$  Electrons(姫路) 2023.
- I-11 Y. Yamane, Y. Kobayashi, K. Mori, A. Yamaguchi, A. Sumiyama: One-dimensional Magnetism in Chiral Polar Compounds  $\text{La}_3\text{TrGaS}_7$  ( $\text{Tr} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), 学術変革領域研究 A アシメトリ量子 キックオフミーティング(岡山), 2023.
- I-12 本山 岳(島根大)・篠崎真碩(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口 明・阿曾尚文(琉球大)・武藤哲也(島根大)・真砂全宏(島根大)・山根 悠, 藤原賢二(島根大)・住山昭彦・上床美也(東京大): Ce ジグザグ鎖を持つ  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  の圧力下磁化測定, 学術変革領域研究 A アシメトリ量子 キックオフミーティング(岡山), 2023.
- II-1 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): Simulations of Surface X-ray Diffraction from a Monolayer  $^4\text{He}$  Film Adsorbed on Graphite, JPS Conf. Proc. 38, 011004 (2023).
- II-2 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): 放射光によるヘリウム原子層薄膜の構造観測の現状: 極低温透過 X 線回折用実験装置と吸着基板の評価、日本物理学会第 78 回年次大会(東北大)、2023
- II-3 Akira Yamaguchi, Hiroo Tajiri(JASRI), Atsuki Kumashita, Jun Usami(産総研), Yu Yamane, Akihiko Sumiyama, Tomoki Minoguchi(東京大), Masaru Suzuki(電通大), Yoshiharu Sakurai(JASRI), Hiroshi Fukuyama(東京大): Structural study of two-dimensional helium on graphite with synchrotron radiation X-rays (invited). The 2023 International Symposium on Quantum Fluids and Solids (Manchester, 2023).
- II-4 Atsuki Kumashita, Jun Usami(産総研), Hiroshi Fukuyama(東京大), Kazuma Mori, Yu Yamane, Akihiko Sumiyama, Akira Yamaguchi: Search for the Gas-Liquid Critical Point in  $^3\text{He}$  Monolayer on Graphite. The 2023 International Symposium on Quantum Fluids and Solids (Manchester, 2023).
- II-5 隈下敦貴・山口 明: 放射光 X 線回折によるグラファイト上単原子層ヘリウム薄膜の構造研究～極低温で現れる不思議な量子相の観測を目指して～、知の交流シンポジウム 2023(神戸)、2023
- III-1 山口 明・池田祥貴・住川 舜・高村一輝・山根 悠・住山昭彦・小澤芳樹・阿部正明・Liviu

- Ungur(Nat'l. Univ. of Singapor)・岩原直也(千葉大)・梅村真由美(奈良女子大)・土射津昌久(奈良女子大) : 水素結合ネットワークを形成する 3 核金属錯体(金属=Cr, Ru)の磁性、日本物理学会第 78 回年次大会(東北大)、2023
- III-2 明松凜也・山根 悠・住山昭彦・谷口貴紀(東北大)・藤田 涉(東京海洋大)・山口 明 : 分子性キラル磁性体 L 酒石酸銅の低温磁性と中性子線回折実験、日本物理学会 2024 年春季大会(オンライン)、2024
- III-3 住川 舜・池田 祥貴・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山昭彦・阿部正明 : 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、日本化学会 第 103 春季年会(東京理科大)、2024
- III-4 山口 明 : Quantum spin liquid in two dimensional MOF  $\text{Cu}_3(\text{HTTP})_2$  and recent topics: 科学研究費特別推進研究「分子性強等方性構造の科学構築と機能」第 3 回成果報告会(愛媛大)、2023
- IV-1 Ruo Hibino(北海道大), Tatsuya Yanagisawa(北海道大), Yoshito Mikami(北海道大), Hiroyuki Hidaka(北海道大), Hiroshi Amitsuka(北海道大), Sergei Zherlitsyn(マックスプランク研), Joachim Wosnitza(マックスプランク研), Yu Yamane, and Takahiro Onimaru(広島大): Elemental Dilution Effect on the Elastic Response due to a Quadrupolar Kondo Effect of the Non-Kramers System  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ , J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 074708 (2023).
- IV-2 Ruo Hibino(北海道大), Tatsuya Yanagisawa(北海道大), Yoshito Mikami(北海道大), Hiroyuki Hidaka(北海道大), Hiroshi Amitsuka(北海道大), Sergei Zherlitsyn(マックスプランク研), Joachim Wosnitza(マックスプランク研), Yu Yamane, and Takahiro Onimaru(広島大): Change in the Ground State of  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  due to a Quadrupolar Kondo Effect with Pr Concentration  $x$ , JPS Conf. Proc. **38**, 011089 (2023).

## 物質科学専攻

博士後期課程

隈下敦貴 : 極低温 2次元量子ヘリウム薄膜の研究

博士前期課程

森 賢太郎 : 擬スクッテルダイト化合物  $R\text{RuSn}_3$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}$ )における結晶場効果

## 科学研究費補助金等

1. 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

2. 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



3. 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

4. 公益財団法人 プロテリアル材料科学財団 第37回材料科学研究助成募集

研究課題 キラルな構造に起因した磁性を示す半導体化合物の開発

研究代表者 山根 悠

## 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・藤井 拓斗

Mito, T., Nakai, Y., Fujii, T.

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。SmB<sub>6</sub> 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、4f 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。

### 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・藤井 拓斗

Mito, T., Nakai, Y., Fujii, T.

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 <sup>31</sup>P-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  $\alpha$ -EuP<sub>3</sub> についても NMR 測定に取り組んでいる。

### III 層状超伝導体 NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub> およびその類縁物質の核磁気共鳴

NMR studies of layered superconductor NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

水戸 毅・中井 祐介・藤井 拓斗  
Mito, T., Nakai, Y., Fujii, T.

新規な層状超伝導体  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  は、van der Waals 力という非常に弱い力で結合した  $\text{SnAs}$  を伝導層とする二次元的な層状物質であるが、バルク超伝導を示す。層間の結合が弱いいため、層間に存在する元素を変更することで、超伝導のみならず、熱電材料・電極材料など多彩な物性が発現することがわかりつつある。本研究では、核磁気共鳴の元素選択的な特長を活かして、本物質群に対して微視的な構造および電子状態の解明に取り組んでいる。

## IV 多極子秩序系の核四重極共鳴、核磁気共鳴

NQR and NMR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・中井 祐介・藤井 拓斗  
Mito, T., Nakai, Y., Fujii, T.

電氣的、磁氣的多極子秩序を示すと考えられる化合物について、核四重極共鳴 (NQR) と核磁気共鳴 (NMR) を用いた研究を行なっている。 $\text{CeB}_6$  は、3.3 K 以下において反強四極子秩序を示す物質であるが、この物質について初めて  $^{11}\text{B}$ -NQR 観測に成功した。また、0.05 T の極弱磁場下での  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定にも成功した。秩序状態での  $^{11}\text{B}$ -NQR スペクトル測定の結果、これまで考えられてきた  $O_{xy}$  型の反強四極子秩序構造で期待される形状変化が観測されなかった。また、磁場中反強四極子相で誘起される内場が有限の磁場下でゼロになる振る舞いが観測され、磁場中とゼロ磁場中では反強四極子秩序構造が異なる可能性を示唆する新しい実験結果が得られた。

## V ユーロピウム化合物の核磁気共鳴による研究

NMR studies on europium compounds

水戸 毅・中井 祐介・藤井 拓斗  
Mito, T., Nakai, Y., Fujii, T.

ユーロピウム (Eu) を含む化合物が示す磁性や Eu 価数について、NMR 測定による研究を行なっている。Eu は 3 価で非磁性であるのに対し、2 価では軌道角運動量を持たないにもかかわらず、 $7\mu_{\text{B}}$  もの大きな磁気モーメントを持つという特徴がある。特に、擬一次元 Eu 硫化物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  の磁性について NMR 測定を用いて調べている。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** Shogo Yoshida, Hajime Ueda, Tetsuya Mutou, Shun Katakami, Masato Okada, Yuichi Yokoyama, Masaichiro Mizumaki, Naoka Hiraoka, Kentaro Kitagawa, Yoshinori Haga, Takuto Fujii, Yusuke Nakai, Takeshi Mito: Unique Band Structure of Pressure Induced Semiconducting State in SmS Characterized by  $^{33}\text{S}$ -Nuclear Magnetic Resonance Measurements, *J. Phys. Soc. Jpn.* 93, 013702 (2024).
- I-2** Hajime Ueda, Shun Katakami, Shogo Yoshida, Takehide Koyama, Yusuke Nakai, Takeshi Mito, Masaichiro Mizumaki, Masato Okada: Bayesian approach to  $T_1$  analysis in NMR spectroscopy with applications to solid state physics, *J. Phys. Soc. Jpn.* 92, 054002 (2023)
- I-3** Hajime Ueda, Shun Katakami, Shogo Yoshida, Takehide Koyama, Yusuke Nakai, Takeshi Mito, Masaichiro Mizumaki, Masato Okada: Efficient NMR measurement and data analysis supported by the Bayesian inference : The case of the heavy fermion compound  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$ , *Journal of Magnetic Resonance* 357, 107585 (2023)
- I-4** Shogo Yoshida (Invited): Anomalously weak magnetism near a pressure-induced magnetic transition in SmS, *The 10th International Workshop on the Dual Nature of f-Electrons*, 2023 年
- I-5** 吉田章吾, 合田翔, 平岡奈緒香, 北川健太郎, 武藤哲也, 上田朔, 片上舜, 岡田真人, 横山優一, 水牧仁一朗, 芳賀芳範, 藤井拓斗, 中井祐介, 水戸毅: SmS 金色相における特異なギャップ状態 II、日本物理学会 第 78 回年次大会
- I-6** 西川智稀, 藤井拓斗, 中井祐介, 水戸毅, 伊賀文俊: 近藤絶縁体  $\text{SmB}_6$  単結晶試料の角度制御 NMR 測定、日本物理学会 第 78 回年次大会
- I-7** Nishikawa Tomoki, Fujii Takuto, Nakai Yusuke, Mito Takeshi, Iga Fumitoshi: Angle-controlled  $^{11}\text{B}$ -NMR studies of Kondo insulator  $\text{SmB}_6$ , *International Conference on Hyperfine Interactions and their Applications (HYPERFINE2023)*
- I-8** 西川智稀, 藤井拓斗, 中井祐介, 水戸毅, 伊賀文俊:  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定で観測される近藤絶縁体  $\text{SmB}_6$  の低温異常、日本物理学会 2024 年春季大会
- II-1** Yusuke Nakai, Takuto Fujii, Kenta Fujiwara, Michihiro Hirata, Yasumasa Hasegawa, Takuji Nomura, Yuichi Akahama, Takeshi Mito: Unraveling the Nature of Dirac Fermions in Black Phosphorus through Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023 (SCES2023)*
- II-2** 横山駿, 藤井拓斗, 中井祐介, 水戸毅, メイヨーアレックス浩, 高橋英史, 石渡晋太郎: トポロジカル磁性半金属  $\alpha\text{-EuP}_3$  の角度分解  $^{31}\text{P}$ -NMR 測定、日本物理学会 第 78 回年次大会
- II-3** 横山駿, 藤井拓斗, 中井祐介, 近藤雅起, 酒井英明, 花咲徳亮, 水戸毅: 磁性ワイル半金属候補物質  $\text{EuMg}_2\text{Bi}_2$  の Eu-NMR による研究、日本物理学会 2024 年春季大会

**III-1** Shota Nakanishi, Yusuke Nakai, Yosuke Goto, Yoshikazu Mizuguchi, Takuto Fujii and Takeshi Mito: Site-Selective NMR/NQR Study on Layered Tin Pnictide Superconductor  $\text{NaSn}_2\text{Pn}_2$  ( $\text{Pn} = \text{P}$  and  $\text{As}$ ), J. Phys. Soc. Jpn. 93, 023703 (2024).

**III-2** Shota Nakanishi, Yusuke Nakai, Takeshi Mito, Yosuke Goto, Yoshikazu Mizuguchi: Low-Temperature Anomalies in Novel Layered Superconductor  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$  Detected by NMR/NQR, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023 (SCES2023)

**IV-1** Takeshi Mito, Hiroki Mori, Keisuke Miyamoto, Taichi Tanaka, Yusuke Nakai, Koichi Ueda, Fumitoshi Iga, Hisatomo Harima: A Possible New Phase in Zero-field Region in Antiferro-quadrupole Ordered Phase of  $\text{CeB}_6$ , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2023 (SCES2023)

**V-1** 金子廉, 山根悠, 藤井拓斗, 中井祐介, 山口明, 住山昭彦, 水戸毅: 擬一次元  $\text{Eu}$  化合物  $\text{Eu}_2\text{BiS}_4$  の NMR による研究、日本物理学会 第 78 回年次大会

## 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 :  $\text{Sm}$  化合物の高圧下物性研究

### 博士前期課程

- 金子廉 : 低次元  $\text{Eu}$  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  
横山瑛俊 : 黒リン単結晶試料の NMR 法による研究

## 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  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  などの単結晶を育成し、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た。ここでは、 $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法を用いて、さらに入射・散乱光子の偏光特性を活用することで、超微細相互作用の対称性を議論している。特に、今年度は国内他研究機関と協力して  $\text{BaFe}_2\text{X}_3$  ( $X=\text{S,Se}$ ) 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展開した。

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  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  における研究も進めている。 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の基底状態は、水素置換量の増加（電子ドーピング）により第一反強磁性相  $x \sim 0$ 、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  $x \sim 0.5$  と多様な変化を示す。このように、電子ドーピング量の単一変化に伴い二種類の超伝導相とその母相が発現する物質は稀有である。そのため、電子ドーピング量に依存した  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の系統的な実験研究は、鉄系超伝導体における超伝導機構の理解に新たな手がかりを提供する。特に、二つの反強磁性相の磁気構造や結晶構造は全く異なるため、それぞれに隣接する超伝導相の超伝導機構も異なる可能性がある。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  の第一超伝導相と第二超伝導相を基底状態に持つ二つの組成 ( $x = 0.12$  と  $0.32$ ) について、100 T を超える強磁場下での電気抵抗測定技術の開発とその測定を行い、それぞれの組成における上部臨界磁場の温度依存性を調査した。その結果、二つの超伝導相における上部臨界磁場の温度依存性が全く異なっていることが分かった。この違いを明らかにするため、我々は既存の two-band model に基づく上部臨界磁場の理論モデルを非従来型ペ어링機構に拡張し、その温度依存性を解析した。その結果、第一超伝導相では電子のバンド間結合が重要な  $s$  波のモデルが実験結果に良く一致する一方で、第二超伝導相では電子のバンド間結合が極めて小さく、バンド内の強い引力的な結合を考慮することでのみ実験結果が再現された。これは、強いクーロン斥力の描像では非  $s$  波の電子対機構であることを示唆している。更に、これら二つの超伝導相における磁場による超伝導破壊効果も異なっており、第一超伝導相では軌道対破壊効果が顕著であるのに対し、第二超伝導相ではパウリ常磁性効果（スピン一重項の破壊）が顕著であることが分かった。

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の研究も行った。SPring-8 で取得した核共鳴非弾性 X 線散乱の結果の

解析から、両者のフォノンの状態密度の温度変化には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  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> とその異性体化合物である  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>,  $\alpha$ -Yb(AlFe)B<sub>4</sub> の低温・高圧力・磁場中 <sup>174</sup>Yb 放射光メスbauer分光測定の研究を展開している。

今年度は、Yb 価数揺動系準結晶の 1/1 近似結晶での圧力誘起量子臨界性の原因を探るために、低温・高圧力下 <sup>174</sup>Yb 放射光メスbauer分光測定による研究も展開した。その結果から、常圧力下で量子臨界性を示す Yb 価数揺動系準結晶の Yb イオンの基底状態と Yb 価数揺動系 1/1 近似結晶の Yb イオンの基底状態に大きな違いがあることが、実験的に明らかとなった。さらに、高圧力下の電子軌道の混成状態変化を構造物性の立場から議論するために、放射光を用いた低温高圧力下 X 線回折測定を行った。

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 300 mK での測定に初めて成功した。この新たな実験環境で価数揺動 Yb トポロジカル化合物の研究の展開を始めた。

また、国内他機関と協力して Eu 系化合物の研究も展開した。

## 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。同一 La-Co 置換量 Sr M 型フェライトにより試料作製での熱処理過程の違いにより室温での磁気異性が変化することを磁化測定により確認した。その原因は Co 置換サイトの変化によると

考えて、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光法により Co 置換サイトを推定するための詳細な測定を継続している。

マルチフェロイック物質におけるスピンと強誘電分極の微視的メカニズムの解明に向けた研究を行っている。マルチフェロイック物質は、スピンと強誘電分極を用いた高密度多値メモリーや、電流を用いない省電力メモリーへの応用が期待されている。我々が現在着目している  $\text{BiFeO}_3$  では、室温環境下でも、磁場による磁気ドメイン制御 ( $\sim 10$  T) や逐次磁気相転移 ( $\sim 12 - 15$  T) に伴って巨大電気磁気効果を示す。この巨大電気磁気効果を生み出すスピンと強誘電分極の結合には、鉄原子  $3d$  と酸素原子  $2p$  の軌道の混成が深く関わっていることが示唆されている。この微視的な電気磁気結合を追究するためには、巨視的な磁場応答だけでなく、外場に対して磁気構造や  $\text{FeO}_6$  八面体における鉄原子が感じる静電ポテンシャルの大きさとその対称性がどのように変化するかを紐解く必要がある。そこで、我々は放射光の直線偏光特性を活用した  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法で、単一ドメイン化した単結晶  $\text{BiFeO}_3$  に対する磁場、電場、及び圧力変化を、鉄原子の超微細相互作用の大きさと対称性から調査している。また、実験室で整いつつある 25 T パルス強磁場下での物性測定環境を活用しつつ、研究を展開している。

## 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 線を用いたコンプトン散乱によるイメージング測定の開発を行っている。従来の測定方法では、空間分解能の向上と観測されるコンプトン散乱強度の増強は、両立しない問題であったが、符号化開口マスクを適用することで、問題の解決を図っている。平方剰余で計算される数学的な 0 と 1 の配列を二次元に拡張し、0 を遮閉部、1 を開口部としたパターンのマスクを、パルス・レーザー加工により作製した。また、測定データからイメージ像を求めるにあたって、逐次近似画像解析法によるプログラムを作成している。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 S. Kawachi, J. Yamaura(東工大), Y. Kuramoto(KEK), S. Iimura(東工大), T. Nomura(東大), Y. Kohama(東大), T. Sasaki(東工大), M. Tokunaga(東大), Y. Murakami(KEK), and H. Hosono(東工大): Distinctive doping dependence of upper critical field in iron-based superconductor  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ . *Phys. Rev. B* **108** (2023) L100503.



- I-2** T. Shitaokoshi(東大), S. Kawachi, T. Nomura(東大), F. F. Balakirev(ロシアラモス国立研究所), and Y. Kohama(東大): Radio frequency electrical resistance measurement under destructive pulsed magnetic fields. *Rev. Sci. Instrum.* **94** (2023) 094706.
- I-3** 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「圧力下核共鳴前方散乱実験による梯子型鉄系化合物  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の磁性」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- I-4** 下起敬史(東大)・河智史朗・野村肇宏(東京電機大)・小濱芳允(東大)「極限磁場中での高周波を用いた電気抵抗測定手法の開発」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- II-1** Y. Kinoshita, H. Kobayashi, N. Nagasawa(JASRI), Y. Yoda(JASRI), R. Masuda(弘大), Y. Nakamura(名大), Y. Sakakibara(名大), Y. Yoneyama(名大), and K. Deguchi(名大): Synchrotron-radiation-based  $^{174}\text{Yb}$  Mössbauer spectroscopy of the 1/1 Au-Al-Yb approximant. *New Physics: Sae Mulli.* **73** (2023) 1145-1148.
- II-2** T. Onimaru(広大), S. Yamamoto(広大), M.A. Avila(広大), K. Suekuni(広大), S. Tsutsui(JASRI), S. Ikeda, H. Kobayashi, Y. Yoda(JASRI), and T. Takabatake(広大): Effects of Si substitution on ferromagnetic order and off-center rattling of Eu ions in the type-I clathrate  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  *J. Magn. Magn. Mater.* **588** (2023) 171379-1-8.
- II-3** 木下勇海・永澤延元(JASRI)・池田修悟・河智史朗・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)・金井辰也(名大)・出口和彦(名大)・小林寿夫「価数揺動物質 Au-Al-Yb 1/1 近似結晶の高圧力下放射光  $^{174}\text{Yb}$  メスバウアー分光」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- 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 「 $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法で探る単結晶  $\text{BiFeO}_3$  の電子状態」、日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大学)
- IV-1** 小泉昭久「Review, 高分解能コンプトン散乱および磁気コンプトン散乱を用いた研究」日本物理学会 2023 年 年次大会 (2023 年 9 月 東北大)

## 物質科学専攻

博士前期課程

- 木下 勇海 放射光  $^{174}\text{Yb}$  メスバウアー分光法を用いた価数揺動 Au-Al-Yb 準結晶  
・1/1 近似結晶の圧力下電子状態の解明
- 田村 春樹 圧力誘起超伝導体  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$  の圧力下の磁性と構造
- 瀧端 真恩 強磁場・高圧力環境を活用したマルチフェロイック物質  $\text{BiFeO}_3$  の磁気及び結晶構造の探索

## 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 低温・高圧力下鉄系超伝導体の軌道・スピン秩序の直接観測による超伝導発現機構の研究  
研究代表者 小林寿夫
- 4 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
- 5 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (B)  
研究課題 コンプトン散乱と角度分解光電子分光の相補利用で検証する銅酸化物のフェルミ面  
研究分担者 小泉昭久
- 6 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
- 7 JFE21 世紀財団 技術研究助成  
研究課題 符号化開口マスクを用いた (磁気) コンプトン散乱イメージング測定法の開発  
研究代表者 小泉昭久

## Solid State Photophysics

## 光物性学

### I 高輝度放射光・レーザービームを用いた光物性研究

Photophysics using brilliant beams from synchrotron and laser sources

田中義人, 金島圭佑  
Tanaka, Y., Kaneshima, K.

無機材料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光学応答を調べている。最近は、可視光励起に対する高速応答に加えて、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。当該年度では、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重点的に行った。また、中空ガラスファイバーを用いてX線・可視光レーザーパルスの同時搬送に成功し、ファイバー伝搬中に生じる非線形光学現象において、X線導入の影響が観測された。

### 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、相互相関器によりパルス幅を評価した。さらに、アンジュレーターのギャップに勾配をつけたり、実効的な周期数を変えたり、シード光のパルス幅を変えたりすることにより、発生光のコヒーレンス長についての考察を行った。

### 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 5 年度は、1. 放射光との同期を達成するための信号処理システムの開発、2. 実際に放射光施設にレーザーを持ち込み、放射光と同期させた状態での性能評価を行った。

### 論文・学会発表 List of Publications

- I-1 T. Tanaka, Y. Kida, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Togashi, H. Tomizawa, A. Gochi, K. Kaneshima, Y. Tanaka: **Experimental demonstration to control the pulse length of coherent undulator radiation by chirped microbunching**, Phys. Rev. Lett., **131**, 145001 (2023)
- I-2 M. Suzuki, A. Izumi, K. Yamada, K. Kaneshima, R. Kobayashi, Y. Kubota, T. Togashi, T. Ohkochi, I. Matsuda, Y. Tanaka: **Ultrafast Magnetization Dynamics Induced by Irradiation of Circularly Polarized X-ray Free-Electron Laser**, MRM2023/IUMRS-ICA2023, Kyoto, Dec. 11-16 (2023)
- I-3 田中義人: **X 線用中空ファイバー光学系の開発と放射光実験への応用の展望**, 自然科学研究機構先端光科学研究分野プロジェクト研究会, 放射光の量子性・干渉性に基づく革新的計測手法の探索 (岡崎コンファレンスセンター 2023 年 11 月)

- I-4** 小林玲, 山田貴大, 吉川大貴, 小幡竜世, 後長葵, 金島圭佑, 富樫格, 久保田雄也, 塚本新, 田中義人, 鈴木基寛: 円偏光 XFEL 励起によるフェリ磁性体 GdFeCo のフェムト秒磁気ダイナミクス, 第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (アクリエ姫路 2024 年 1 月)
- II-1** Y. Tanaka, Y. Kida, A. Gocho, K. Kaneshima, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, T. Tanaka: **Coherent short pulse generation by femtosecond laser seeding at NewSUBARU**, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2023), Yokohama, April 19-21 (2023)
- II-2** 後長葵, 金島圭佑, 田中義人, 貴田祐一郎, 橋本智, 田中隆次: ニュースバルにおける時間同期系開発とフェムト秒パルスレーザーシーディング, 第 20 回日本加速器学会 (日本大学理工 2023 年 8 月)
- II-3** 田中隆次, 貴田祐一郎, 橋本智, 宮本修治, 富樫格, 富澤宏光, 後長葵, 金島圭佑, 田中義人: 単一サイクル自由電子レーザー発振を可能とする基本原理の実証, 第 20 回日本加速器学会 (日本大学理工 2023 年 8 月)
- II-4** 後長葵, 貴田祐一郎, 金島圭佑, 橋本智, 田中隆次, 田中義人: 超短パルス光源開発に向けたフェムト秒レーザーシード型コヒーレント放射光の特性評価, ニュースバルシンポジウム 2024 (アクリエ姫路 2024 年 3 月) (学生ポスター賞)
- III-1** 石川 潔: 希ガス原子と極性二原子分子による基底状態 Li 原子のデコヒーレンス, 日本物理学会 2024 年 春季大会, 20aA2-12 (オンライン 2024 年 3 月)
- III-2** Kiyoshi Ishikawa: **Flying characterization of colliding partners by hyperfine splitting frequency of neutral paramagnetic atoms,** J. Chem. Phys. **159**, 064303 (2023)
- III-3** Kiyoshi Ishikawa, Mayu Yamamoto: **Ground-state decoherence of lithium atoms by diatomic polar molecules and noble-gas atoms,** Appl. Phys. B **129**, 113 (2023)

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

- 小幡竜世 : 中空ガラスファイバーにおける X 線・近赤外パルス光の同時伝搬特性
- 京田拓己 : 放射光と同期可能なフェムト秒ファイバーレーザーシステムの開発と評価
- 後長 葵 : ニュースバルにおけるフェムト秒レーザーシード型コヒーレント放射光の特性評価
- 菅田秀太 : 二酸化バナジウムの金属-絶縁体転移過程の超高速分光
- 高田 匠 : フェムト秒パルスレーザー励起時の半導体の近赤外過渡吸収スペクトルの励起特性

## 科学研究費補助金等

- 1 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

籠島 靖  
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。

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カーブ測定、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。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Takayama · Y. Kagoshima: Noise tolerance of a sub-pixel shift method for upsampling diffraction patterns in coherent X-ray diffraction imaging, *Japanese Journal of Applied Physics* **63**, 038001 (2024)
- I-2 Y. Kagoshima · Y. Takayama: Practical design of the inverse-phase composite zone plate for improved depth of focus, *Proceedings of the 15th International Conference on X-Ray Microscopy (XRM 2022), AIP Conf. Proc.* **2990**, 030002 (2023)
- I-3 千原 直也, 籠島 靖: X線用コンポジットゾーンプレートの結像特性シミュレーション, 第37回日本放射光学学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2024年1月, 姫路.
- II-1 Y. Yao · Y. Tsusaka · K. Hirano · K. Sasaki · A. Kuramata · Y. Sugawara · Y. Ishikawa: Three-dimensional distribution and propagation of dislocations in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> revealed by Borrmann effect X-ray topography, *J. Appl. Phys.* **134**, 155104 (2023)

## 物質科学専攻

博士前期課程

千原直也: コンポジットゾーンプレートをを用いた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 (令和5年度-令和7年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 23K11705

研究課題 X線用深焦点ゾーンプレートの原理実証と深焦点内波動伝播結像シミュレーション

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。2023年度は重い電子系化合物超伝導体  $UTe_2$ ,  $UPt_3$ ,  $CeIr_3$  などに対する研究が行われた。

#### 発表論文 List of Publications

**I-1** Ikuto Kawasaki, Kazuharu Takeuchi, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga: Strongly renormalized quasiparticles in  $UPt_3$ , *Phys. Rev. B*, **108**, 165127 (2023)

**I-2** Shin-ichi Fujimori, Ikuto Kawasaki, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Norimasa Sasabe, Yoshiki J Sato, Ai Nakamura, Yusei Shimizu, Arvind Maurya, Yoshiya Homma, Dexin Li, Fuminori Honda, Dai Aoki: Impact of the Ce  $4f$  states in the electronic structure of the intermediate-valence superconductor  $CeIr_3$ , *Electronic Structure*, **5**, 045009 (2023)

- I-3** Daiki Ootsuki, Tatsuhiro Ishida, Naoya Tsutsumi, Masaki Kobayashi, Kohdai Inagaki, Teppei Yoshida, Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Akira Yasui, Saiki Kitagawa, Toshihiro Nakamura: Effect of Mn substitution on the electronic structure for Mn-doped indium-tin oxide films studied by soft and hard x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. Mat.*, **12**, 124601 (2023)
- I-4** Kazuki Sumida, Yuichi Fujita, Weinan Zhou, Keisuke Masuda, Ikuto Kawasaki, Shin-ichi Fujimori, Akio Kimura, Yuya Sakuraba: Role of on-site Coulomb interactions in the half-metallic Weyl ferromagnet candidate thin-film  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ , *Phys. Rev. B*, **108**, L241101 (2023)
- I-5** Kohdai Inagaki, Keita Ishihara, Tomoki Hotta, Yuichi Seki, Takahito Takeda, Tatsuhiro Ishida, Daiki Ootsuki, Ikuto Kawasaki, Shin-Ichi Fujimori, Masaaki Tanaka, Le Duc Anh, Masaki Kobayashi: Allotropic transition of Dirac semimetal  $\alpha$ -Sn to superconductor  $\beta$ -Sn induced by focused-ion-beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, **124**, 021602 (2024)
- I-6** Shin-ichi Fujimori, Ikuto Kawasaki, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Ai Nakamura, Yoshiya Homma, and Dai Aoki: Electronic Structure of  $\text{UTe}_2$ : a perspective from photoelectron spectroscopy, International Workshop on the Dual Nature of  $f$ -Electrons 2023 (Himeji, 2023 年 6 月)
- I-7** Ikuto Kawasaki, Kazuharu Takeuchi, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Etsuji Yamamoto, and Yoshinori Haga: Strongly renormalized quasi-particles in  $\text{UPt}_3$ , International Workshop on the Dual Nature of  $f$ -Electrons 2023 (Himeji, 2023 年 6 月)
- I-8** 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  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  の電子状態の研究: 日本物理学会 第 78 回年次大会 (東北大学、2023 年 9 月)
- I-9** Shin-ichi Fujimori: Electronic Structure of  $\text{UTe}_2$ : a perspective from photoelectron spectroscopy, 招待講演, Asia-Pacific Conference on Condensed Matter Physics 2023 (花蓮, 台湾, 2023 年 11 月)
- I-10** 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, 2023 年 12 月)
- I-11** 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, 2023 年 11-12 月)

## 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
- 3 日本学術振興会科学研究費補助金 (2024～27年度) 基盤研究 (C) 課題番号:24K15599  
研究課題 磁気秩序相内における f 電子の局在化プロセスと準粒子励起の解明  
研究代表者 川崎郁斗
- 4 日本学術振興会科学研究費補助金 (2024～27年度) 基盤研究 (B) 課題番号:23K25829  
研究課題 重い電子系の複合自由度を用いた新奇トポロジカル量子相の探索と電子構造の解明  
研究代表者 徳永陽  
研究分担者 川崎郁斗

## 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.

物質がナノメートルサイズになると、電子状態に変化が起こるため、様々な物性が変化する。そのサイズ効果がどの様に発現し、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製する様々な技術を開発している。得られたナノ粒子について、電気物性や光学物性の観点から各種サイズ効果を解明し、機能性物質としての可能性を検討する。

### II ニューロモルフィックハードウェアに関する研究

#### Research on Neuromorphic Hardware

佐藤井一  
Sato, S.

物質科学の観点からニューロモルフィックハードウェア研究を進める。本研究は(1)基礎研究と(2)応用研究の二つの側面から取り組む。(1)基礎研究では、シナプス可塑性などのニューロモルフィック特性を有するナノ物質の作製を目指し、その特性向上とメカニズムの解明に取り組む。(2)応用研究では、様々なニューロモルフィック物質の理想特性をエミュレータ回路で実現し、実際にニューロモルフィックハードウェアを構築して性能を評価する。これにより、ハードウェアの改良を進めるとともに、ハードウェアへの実装時に求められるニューロモルフィック物性への要望を基礎研究の方向性に反映させる。

### 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.

表面プラズモン、励起子、発光を結合するウィスパリングギャラリーモード (WGM) の微小共振器に関する研究を展開している。この中で令和 5 年度は、長距離伝搬表面プラズモンを閉じ込める共振器を作製し、閉じ込めたプラズモンを利用して発光の増幅が起こることを見出した。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 S. Sato, K. Kimura, K. Osuna, "Silicon nanocrystals produced by adiabatic expansion of silicon vapor: emergence of body-centered cubic silicon nanocrystals", The 9th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO), Ishikawa, June 2023.
- I-2 S. Sato, K. Kimura, K. Osuna, "Silicon nanocrystals produced by adiabatic expansion of silicon vapor: emergence of body-centered cubic silicon nanocrystals", *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 01SP28 [3 pages] (2024).
- II-1 T. Ichinohe, H. Ohno, S. Sato, "Novel cyclic shift of resistance in nitrogen containing titanium oxide films", MRM2023/IUMRS-ICA2023 Grand Meeting, Kyoto Dec. 2023.
- IV-1 H. Tajima\*, T. Oda, T. Kadoya; "Nonthermal Equilibrium Process of Charge Carrier Extraction in Metal/Insulator/Organic Semiconductor/Metal (MIOM) Junction"; *Magnetochemistry*, **9**, 180-1-9 (2023).
- IV-2 田島裕之、小田丈志、角屋智史：「金属／絶縁体／有機半導体／金属接合における熱平衡および非熱平衡型電荷抽出」、*信学技報 (IEICE Technical Report)*, OME2023-47, 21-26 (2023).
- IV-3 田島裕之、角屋智史：「金属／絶縁体／有機半導体／金属 (MIOM) 接合における非熱平衡型電荷抽出」、分子科学討論会、大阪、2023 年 9 月。

- IV-4 田島裕之、角屋智史、小田丈志：「金属 (M1) /絶縁体 (INS) /有機半導体(OS)/金属(M2) [MIOM] コンデンサーにおける非熱平衡型電荷抽出」、応用物理学会、熊本、2023年9月
- IV-5 小田丈志、田島裕之、角屋智史：「蓄積電荷測定法を用いた OS/Au (OS = phthalocyanine, pentacene) の電子注入障壁測定、応用物理学会、熊本、2023年9月
- IV-6 Hiroyuki Tajima, Tomofumi Kadoya: "Nonthermal Equilibrium Process of Charge Extraction in Metal 1 (M1)/ Insulator (INS)/ Organic Semiconductor (OS)/ Metal 2 (M2), MIOM capacitor, 日中有機半導体シンポジウム, 名古屋, 2023 12月.
- IV-7 田島裕之、小田丈志、角屋智史、「金属/絶縁体/有機半導体/金属接合における熱平衡および非熱平衡型電荷抽出」電子情報通信学会(招待講演)、姫路、2023年11月.
- V-1 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 田中義人, 小金澤智之, 仲谷友孝, 小簀剛, 一重項分裂材料から成る WGM 微小共振器, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 2024 年 3 月.
- V-2 高石みなみ, 田島裕之, 横松得滋, 前中一介, 小簀剛, ウィスパリングギャラリーモードを利用した 発光励起子;表面プラズモンの結合, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 2024 年 3 月.
- V-3 今田和希, 小簀剛, 田島裕之, 横松得滋, 前中一介, リング型プラズモニックWGM共振器の構造最適化, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 2024 年 3 月.
- V-4 縣周平, 戸川恭輔, 田島裕之, 小簀剛, 1,3-Diphenylisobenzofuran 薄膜における光酸化速度の評価, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 2024 年 3 月.
- V-5 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 小簀剛, LSPR と結合した有機薄膜WGMWGM 共振器からの自然放射増幅光の観測,第 71 回応用物理学会春季学術講演会 2024 年 3 月.
- V-6 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 田中義人, 小金澤智之, 仲谷友孝, 一重項分裂材料から成るWGM微小共振器, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 2023 年 9 月.
- V-7 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 小簀剛, 局在型表面プラズモンと結合した有機薄膜WGM共振器の発光特性, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 2023 年 9 月.
- V-8 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 小簀剛, 一重項分裂材料1,3-Diphenylisobenzofuran を利用した WGM 共振器: 結晶構造と ASE 閾値の関係, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 2023 年 9 月.
- V-9 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 小簀剛, 有機薄膜WGM共振器と LSPR の結合に適した金属ナノ構造の調査, レーザー学会第 579 回研究会有機コヒーレントフォトンクス 2023 年 9 月.
- V-10 高石みなみ, 亀田章弘, 田島裕之, 小簀剛, WGM を利用した発光・励起子・プラズモンの結合とその発光増幅への応用, レーザー学会第 579 回研究会有機コヒーレントフォトンクス 2023 年 9 月.
- V-11 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 小簀剛, 一重項分裂材料の結晶構造が利得媒質の ASE 閾値に与える影響, レーザー学会第 579 回研究会有機コヒーレントフォトンクス 2023 年 9 月.
- V-9 Minami Takaishi, Takeshi Komino\*, Akihiro Kameda, Kyosuke Togawa, Tokuji Yokomatsu, Kazusuke Maenaka, Hiroyuki Tajima: Suppression of the plasmon-quenching effect on light amplification in 20- $\mu$ m-diameter plasmonic whispering gallery mode resonators fabricated from bowl-shaped organic/metal thin films, *Physical Chemistry Chemical Physics* 26(14), 10796-10803 (2024).
- V-10 Tomoki Mikajiri, Takeshi Komino\*, Jun-ichi Yamada, Hiroyuki Tajima: Device parameter to evaluate exciton energy transfer in organic whispering-gallery-mode microresonators and its dependence on the amplified spontaneous emission threshold, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(3), 2277-2283 (2024).
- V-11 Kyosuke Togawa, Takeshi Komino\*, Tomoki Mikajiri, Jun-ichi Yamada, Hiroyuki Tajima:

Dependence of Amplified Spontaneous Emission Threshold on Atmosphere in Whispering Gallery Mode Resonators Including 1,3-Diphenylisobenzofuran as a Singlet Fission Material, Chemistry Letters, 52(4), 280-283 (2023).

## 物質科学専攻

博士前期課程

戸川 恭輔 : 「一重項分裂材料から成る光 WGM 共振器の光学特性」

三ヶ尻 智紀 : 「有機薄膜 WGM 共振器におけるデバイス化に向けたモード制御技術に関する研究」

竹川 詩菜 : 「シリコン酸化膜のアルカリ金属ドーピング: メモリスタとしての可能性」

## 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. 文部科学省科学研究費補助金 (令和5~令和7年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 23K04881  
研究課題 長距離伝搬表面プラズモンの WGM 共振器を利用した有機薄膜の発光増強とその波長制御  
研究代表者 小簗 剛
5. 公益財団法人 コニカミノルタ科学技術振興財団 コニカミノルタ画像科学奨励賞 (令和5年度)  
研究課題 励起子と長距離伝搬表面プラズモンを結合するナノスケールのマイクロ共振器の開発  
研究代表者 小簗 剛
6. 公益財団法人 双葉電子記念財団 自然科学研究助成 (令和5年度)  
研究課題 金属薄膜の電子密度変化による誘電関数の変調を利用した光物性制御  
研究代表者 小簗 剛
7. 長距離伝搬表面プラズモンを用いた新規な光物性制御: 金属薄膜における電子密度が誘電関数に与える影響の顕在化 (令和5年度)  
研究課題 公益財団法人 池谷科学技術振興財団 単年度研究助成  
研究代表者 小簗 剛



8. 一重項分裂効率の向上を指向した非晶質/結晶ヘテロ界面の局所構造制御 (令和5年度)  
研究課題 公益財団法人 加藤科学振興会 研究助成金  
研究代表者 小簗 剛

## Functional Materials II

## 機能性物質学 II

### I 安定ラジカルを活用した光機能性開殻化合物の開発

Development of opto-functional open shell compounds based on stable radicals

吾郷友宏・久保和也

Agou, T., Kubo, K.

トリアリールメチルラジカルやアミノキシラジカル等の安定ラジカルを基本構造とした近赤外色素や可視光発光体などの光機能性化合物の開発を行った。トリアリールメチルラジカルの一つであるトリス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカルに対し、電子供与部位として複数のカルバゾール基を導入した新規赤色発光体を開発した。カルバゾール基の導入数の増加とともに、発光効率と材料寿命が共に向上することを明らかにした。また、トリアリールアミン部位をドナーとしたアミノキシラジカルホウ素錯体においてホウ素錯体化によって吸収が顕著に長波長化することを見出し、この現象が不対電子の非局在化の促進に基づくものであることを見出した。

### II 高周期 15 族元素と共役拡張配位子を融合した光機能性分子の開発

Development of optically functional molecules  
by combination of heavier group 15 elements and conjugated ligands

吾郷友宏・久保和也

Agou, T., Kubo, K.

高周期 15 族元素であるアンチモンやビスマスは、重原子効果による項間交差の加速、高配位状態の形成と配位子交換による基質分子の取り込みなど、低周期元素化合物には見られないユニークな特徴を有しており、最近ではレドックス触媒や光触媒など貴金属触媒を模倣・代替する普遍元素触媒への展開も行われている。我々は優れた光吸収・発光機能に加え、種々の典型元素と強固な錯体を形成しうる共役拡張型のジピリン配位子に着目し、これまでに例の無い安定なアンチモン・ビスマスのジピリン錯体の開発を検討した。アンチモンについては Sb(V)ジピリン錯体を空気・水に安定な化合物として得ることに成功し、その触媒活性の検討を進めている。また Bi(III)錯体についても、空気安定な錯体として合成に成功しており、こちらについては構造決定を検討中である。

### III ホウ素の特性を生かした機能性発光性分子の開発

Functional luminophores by taking advantage of boron element

吾郷友宏・久保和也  
Agou, T., Kubo, K.

ホウ素の特性を活かした発光性分子として、外場の温度、粘性、極性といった環境要因に応答して発光色に変化するドナー・アクセプター型発光分子を開発した。また、紫外光源への応用が期待されている有機紫外 EL 材料への応用を志向し、紫外領域で高い発光特性を持つ新規有機ホウ素発光分子の開発を行い、その有機 EL 特性を評価した。

#### IV 低分子金属錯体を用いた新規液晶性 エレクトロクロミック材料開発

New electrochromic materials exhibiting liquid crystalline phases  
based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

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。スピコート法により 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(LL'CT)に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LL'CT 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がもつ特性を生かし、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。

また、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 $\pi$ 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。さらに、ビピリジン側にアルキル基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体でも、結晶-結晶相転移と EC 挙動が協奏する系を見出すことができた。

#### V 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・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

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( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{GaCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ) 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。現在、電気抵抗の温度変化測定やバンド計算から、これらの結晶における電子状態の解明を進めている。

## VI 超分子カチオンが柔粘性結晶内で示す多彩な分子運動 Various molecular motions exhibited by supramolecular cations in plastic crystals

久保和也・吾郷友宏  
Kubo, K., Agou, T.

クラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた柔粘性結晶の構築を通じて、有機アンモニウム部位が示す結晶内分子運動の制御法確立を目指している。我々は以前、[18]crown-6 骨格にベンゼン骨格を導入した dibenzo[18]crown-6 と *m*-halogenoanilinium<sup>+</sup> (*m*-XAni<sup>+</sup>, X = F, Cl, Br, I) からなる超分子カチオンと、ジチオレンニッケル錯体( $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ )から構築される柔粘性結晶、(*m*-XAni<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>の単結晶 X 線構造解析により、結晶内における *m*-XAni<sup>+</sup>の分子運動について、フッ素体は Flip-Flop 回転運動、塩素体と臭素体は面外振り子運動、ヨウ素体は面内振り子運動を示し、ハロゲンの種類によりカチオンの分子運動を制御できることを明らかにしている。近年、[18]crown-6 骨格にシクロヘキサン部位を導入したクラウンエーテル dicyclohexano[18]crown-6 は、シクロヘキサン部位の柔軟性により dibenzo[18]crown-6 よりも様々な有機カチオンを包摂できることがわかってきた。とくに、ジカチオンを包摂した超分子カチオン結晶が極めて安定に生成する。たとえば、1,2-シクロヘキサンジアミンのジプロトン化体 1 分子と dicyclohexano[18]crown-6 二分子が結晶内で安定な超分子カチオン構造を形成する。さらにこの超分子カチオン結晶は、300 K ではシクロヘキサンジアミンのシクロヘキサン環にディスオーダーがみられる三斜晶系 *P*1 の分子配列をもつが、93K では、このディスオーダーが消失し三斜晶系 *P*1 となる。現在、誘電率測定による相転移挙動の解明を進めている。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 P. Yang (茨城大院理工), M. Nagata (九大院工), H. Fukumoto, K. Nakashima (茨城大院理工), T. Yasuda (九大院工), T. Agou, "Synthesis and optical properties of tris(2,4,6-trichlorophenyl)methyl-type luminescent radicals bearing multiple carbazole

- substituents” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae045 (2024).
- I-2 黒田拓真, 百武梨紗, 中村鞠香, 福元博基 (茨城大院理工), 久保和也, 吾郷友宏: 近赤外吸収特性と多段階レドックス特性を有する $\pi$ 拡張アミノキシルホウ素錯体の合成と性質, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- II-1 T. Agou, S. Kuroiwa, H. Fukumoto (茨城大院理工), T. Nabeshima (筑波大院理), “Synthesis and optical properties of antimony(v) complexes of a trianionic N2O2-type tetradentate dipyrin ligand” *Chem. Commun.*, **60**, 4557-4560 (2024).
- III-1 T. Agou, S. Hayama, N. Takano (茨城大院理工), S. Yamada, T. Konno (京都工繊大院工), T. Oshiki (岡山大院工), H. Komatsuzaki (茨城高専), H. Fukumoto (茨城大院理工), “Synthesis and optical properties of dithieno-1,4-thiaborins bearing electron-donating amino groups,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **97**, uoae014 (2024).
- IV-1 K. Kubo, Y. Kim (宇都宮大工) “Transition metal complexes for electrochromic and electrofluorochromic devices,” *Pure Appl. Chem.*, **2023**, *95*, 707-731.
- IV-2 久保和也, 堀葵, キムユナ (宇都宮大工), 田原圭志朗 (香川大創造工), 梅谷優太, 吾郷友宏: 4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridine と dmit 配位子をもつ非対称平面4配位型錯体が示すエレクトロクロミズムと熱的構造相転移, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- IV-3 久保和也: 低分子化合物を用いた液晶性エレクトロクロミック材料開発～新しいディスプレイ材料の開発～, 知の交流シンポジウム2023, 神戸, 9月22日 (2023).
- V-1 望月理美, 吾郷友宏, 久保和也: 非対称平面4配位型パラジウム(II)ジチオレン錯体が形成するカチオンラジカル結晶の構造と対アニオンの効果, 分子科学討論会2023, 大阪, 9月12-15日 (2023).
- V-2 望月理美, 吾郷友宏, 久保和也: 分極性非対称型ジチオレン金属錯体のカチオンラジカル結晶構造と分子性材料開発の応用展開～新規分子性導体の開発と機能の複合化～, 知の交流シンポジウム2023, 神戸, 9月22日 (2023).
- V-3 望月理美, 久保和也: 電子ドナー性非対称型パラジウムジチオレン錯体とハロゲン含有アニオンからなる分子性導体結晶の構造, 臭素懇話会ハロゲン利用ミニシンポジウム2023, 高知, 12月1日 (2023).
- V-4 望月理美, 高橋仁徳 (北大電子研), 中村貴義 (北大電子研)・吾郷友宏・久保和也: TTF骨格を導入した非対称型パラジウム(II)ジチオレン錯体からなる分子性導体結晶の構造と伝導性, 日本化学会第104回春季年会, 船橋, 3月18-21日 (2024).
- VI-1 久保和也, 芥川智行 (東北大多元研), 中村貴義 (北大電子研): *m*-ハロゲノアニリニウム/クラウンエーテル誘導体を構成分子とする柔粘性結晶と誘電性, 臭素懇話会ハロゲン利用ミニシンポジウム2023, 高知, 12月1日 (2023).

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

望月理美: 非対称型金属ジチオレン錯体のラジカルカチオン結晶の作成と物性評価

## 科学研究費補助金等

1. 令和5特別研究プロジェクト推進事業 DX対象研究  
研究課題 光エネルギー変換を志向した機能性有機材料の開発  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 久保和也、三宅由寛、梅山有和、川瀬毅、西田純一、近藤瑞穂
2. 一般財団法人向科学技術振興財団令和4年度研究助成  
研究課題 水溶液・有機溶媒混合放射性廃液の安定処理技術の実現を目指したハイブリッド吸着材の創製  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 福元博基(茨城大院理工)、新井剛(芝浦工大工)、渡部創、荒井陽一(JAEA)、瀬古典明、保科宏行(QST)
3. 共同研究 東ソー・ファインケム株式会社  
研究課題 有機フッ素機能性材料の開発  
研究代表者 吾郷友宏
4. 公益財団法人江野科学振興財団第34回(2022年度)研究助成  
研究課題 ペルフルオロアルキレン構造を有する熱可塑性エラストマーの開発  
研究代表者 吾郷友宏
5. 科学研究費補助金 基盤研究(C)2021~2023年度  
研究課題 含ホウ素共役ラダー構造を用いた紫外発光熱活性化遅延蛍光分子の開発  
研究代表者 吾郷友宏  
研究分担者 安田琢磨(九大院工)
6. 科学研究費補助金 基盤研究(C)2022~2024年度  
研究課題 ユニークな構造をもつ大環状ジピリン錯体の合成と機能創出  
研究代表者 鍋島達弥(筑波大院理)  
研究分担者 吾郷友宏
7. 科学研究費補助金 基盤研究(A)2022~2024年度  
研究課題 有機エキシトニクスの攻究と新発光機能の開拓  
研究代表者 安田琢磨(九大院工)  
研究分担者 吾郷友宏
8. 令和5年度公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成  
研究課題 非対称型ジチオレン金属錯体による新規液晶性マルチカラーエレクトロクロミック素子開発  
研究代表者 久保和也
9. 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和5年度)展開研究B 課題番号:20234013  
研究課題 非対称型金属ジチオレン錯体を用いた液晶性エレクトロクロミック材料開発  
研究代表者 久保和也
10. 公益財団法人村田科学技術振興財団 第38回(2022-2023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

## Chemical Physics under Extreme Conditions

## 極限状態物性学

### 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、実験室の超短パルスレーザーや 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、波長が 800 nm や 1030 nm の赤外の超短パルスレーザーでフェリ磁性合金 GdFeCo や酸化物磁性体 NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の薄膜を励起し、その後の磁区を磁気光学カー顕微鏡で観測した。その結果、レーザーのパルス幅に依存した新しいタイプのレーザー励起磁化反転を、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜において発見することができた。

実験室レーザーの高次高調波長発生にも成功し、60 eV 付近までの軟 X 線パルスを得ることに成功した。今後、磁性体のダイナミクスを測定に応用を考えている。

さらに、電子ビーム蒸着による金属薄膜の作製装置を建設し、磁性体薄膜について作製から磁気測定までをカバーできるセットアップを構築した。

### 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ける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、および電荷秩序の回折ピークの観測に成功した。実験室においては XY ステージを用いた顕微ラマン散乱装置を開発し、Python を用いた自動制御によりニオブ酸化物をはじめとする複数の物質の顕微ラマン散乱スペクトルの測定に成功した。ラマン散乱装置との融合を見据え、一軸性圧力装置を Python で制御するコードも開発した。

また実験室 X 線光電子分光装置を用い、ルテニウム酸化物薄膜試料・テルル化合物多結晶試料の系統的な電子状態測定を行った。ほかにも、MoS<sub>2</sub> をはじめとする種々の 2 次元層状物質の顕微ラマン散乱測定や、SPring-8 における非弾性 X 線散乱による電荷密度波物質のフォノン分散測定など、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磁気光学カー顕微鏡を開発した。特に、初心者にも作成が容易である設計、透過型とか反射型の両方の実現、偏光顕微鏡と蛍光顕微鏡の切り替えなどを目指した。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手ごろに可能になった。

#### 発表論文 List of Publications

- I-1** S. Sawada, K. Okai, H. Fukui, R. Takahashi, N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, S. Kawaguchi, N. Hirao, T. Seki, K. Takanashi, S. Ohmura, and H. Wadati, "Lattice constants and magnetism of  $L1_0$ -ordered FePt under high pressure", *Appl. Phys. Lett.* **122**, 152406 (2023).
- I-2** Yujun Zhang, Ji Ma, Keisuke Ikeda, Yasuyuki Hirata, Kohei Yamagami, Christian Schüßler-Langeheine, Niko Pontius, Haojie Han, Yuanhua Lin, Cewen Nan, and Hiroki Wadati, "Photocarrier transport of ferroelectric photovoltaic thin films detected by the magnetic dynamics of adjacent ferromagnetic layers", *Phys. Rev. B* **107**, L220303 (2023).
- I-3** Takuo Ohkochi, Ryunosuke Takahashi, Hidenori Fujiwara, Hirokazu Takahashi, Roman Adam, Umut Parlak, Kohei Yamamoto, Hitoshi Osawa, Masato Kotsugi, Arata Tsukamoto, Hiroki Wadati, Akira Sekiyama, Claus M. Schneider, Masakiyo Tsunoda, Shigemasa Suga, and Toyohiko Kinoshita: "Investigation of deterministic and cumulative nature in helicity-dependent optical switching of ferrimagnetic Gd-Fe-Co films", *J. Mag. Mag. Mater.* **593** (2024) 171854.
- I-4** 和達 大樹, 山本 航平, "X線の時間構造を利用した強磁性と反強磁性のスピンダイナミクス観測", *応用物理* **92**, 606 (2023).
- I-5** Hiroki Wadati and Kohei Yamamoto, "Observation of spin dynamics of ferromagnets and antiferromagnets using the time structure of X-rays", *JSAP Rev.* **2023**, 230217.
- I-6** Hiroki Wadati: Optically induced magnetization switching in  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  thin films by using ultrafast lasers, *International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023* (2023年8月)



- I-7** 和達大樹: 超短パルスレーザー照射による酸化物薄膜の磁化スイッチング, 第 660 回高崎研オープンセミナー (2023 年 8 月)
- I-8** 秦 雄大, 高橋 龍之介, 中田 勝, 和達 大樹: 超短パルスレーザーによる光渦の発生と磁性体への照射効果, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (2023 年 9 月)
- I-9** 花島 颯介, 山根 治起, 高橋 龍之介, 中田 勝, 和達 大樹, 安川 雪子: TbFeCo の磁気特性に対する局在表面プラズモン共鳴による増強電場の影響, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (2023 年 9 月)
- I-10** 和達大樹: 磁気光学カー効果顕微鏡によるレーザー励起磁化反転の探索, Q-LEAP 第 30 回 ATTO 懇談会 (2023 年 9 月)
- I-11** Hiroki Wadati: "Spin dynamics in ferromagnetic and antiferromagnetic thin films studied by ultrafast lasers" 日本磁気学会第 47 回学術講演会 (2023 年 9 月)
- I-12** 和達大樹: 超短パルスレーザー照射による 磁化スイッチング現象の探索, HiSOR セミナー (2023 年 11 月)
- I-13** 中田 勝, 岡本 淳, 志賀 大亮, 高橋 龍之介, Huang Hsiao-Yu, Singh Amol, 組頭 広志, 和達 大樹, 石田 茂之, 永崎 洋, 藤森 淳, Huang Di-Jing, 鈴木 博人: 酸素 K 端共鳴被弾性 X 線散乱による銅酸化物高温超電導体 Bi2223 の電荷秩序・電化励起の観測, 第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2024 年 1 月)
- I-14** 塩川 裕斗, 高橋 龍之介, 中田 勝, 石井 順久, 和達 大樹: スピンドYNAMICS測定のための高次高調波発生装置の建設, 第 37 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2024 年 1 月)
- I-15** 米村高, 高橋龍之介, 中田勝, 山岸茂直, 永井隆之, 木村剛, 和達大樹: 偏光依存顕微ラマン分光法で見た  $\text{Na}_2\text{BaNi}(\text{PO}_4)_2$  の格子振動, 日本物理学会 2024 年春季大会 (2024 年 3 月)
- I-16** 塩川裕斗, 高橋龍之介, 中田勝, 石井順久, 和達大樹: 実験室超短パルスレーザーによるスピンドYNAMICS測定のための高次高調波発生装置の建設, 日本物理学会 2024 年春季大会 (2024 年 3 月)
- I-17** 妹尾隼人, 谷佳樹, 下元直樹, 鎌田知希, 高橋龍之介, 中田勝, 阿部正明, 和達大樹: 電圧印加によるルテニウム三核錯体のオペランドラマン分光, 日本物理学会 2024 年春季大会 (2024 年 3 月)
- I-18** 高橋 龍之介, 大河内 拓雄, 菅 大介, 島川 祐一, 和達 大樹:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  薄膜における全光型スイッチング, 2024 年第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024 年 3 月)
- II-1** Nao Komiyama, Takahiro Ohkubo, Yoshiki Maeda, Yuya Saeki, Nobuyuki Ichikuni, Hyuma Masu, Hirofumi Kanoh, Koji Ohara, Ryunosuke Takahashi, Hiroki Wadati, Hideaki Takagi, Yohei Miwa, Shoichi Kutsumizu, Keiki Kishikawa, and Michinari Kohri, "Magnetic Supramolecular Spherical Arrays: Direct Formation of Micellar

Cubic Mesophase by Lanthanide Metallomesogens with 7-Coordination Geometry”, Adv. Sci. 2024, 11, 2309226.

**II-2** 中田勝, 岡本淳, 志賀大亮, 高橋龍之介, H. Y. Huang, A. Singh, 組頭広志, 和達大樹, 石田茂之, 永崎洋, 藤森淳, D. J. Huang, 鈴木博人: 酸素 K 端共鳴非弾性 X 線散乱による銅酸化物高温超伝導体 Bi2223 の電荷秩序の観測, 日本物理学会 第 78 回年次大会 (2023 年 9 月)

**II-3** 中田勝, 岡本淳, 志賀大亮, 高橋龍之介, H. Y. Huang, A. Singh, 組頭広志, 和達大樹, 石田茂之, 永崎洋, 藤森淳, D. J. Huang, 鈴木博人: 酸素 K 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱による三層系銅酸化物 Bi2223 のプラズモン分散の観測, 日本物理学会 第 78 回年次大会 (2023 年 9 月)

**III-1** Koki Uebo, Yuto Shiokawa, Ryunosuke Takahashi, Suguru Nakata, and Hiroki Wadati, "Development of a magneto-optical Kerr microscope using a 3D printer", F1000Research 2024, 12:860.

**III-2** 高橋 龍之介, 秦 雄大, 前田 裕也, 北村 美紀, 中田 勝, 和達 大樹: 3D プリンタによる偏光顕微鏡装置の開発, 2023 年第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (2023 年 9 月)

## 物質科学専攻

博士後期課程

高橋龍之介 : 新しい遷移金属化合物における電荷・スピン秩序の研究

博士前期課程

大槻博哉 : 非線形光学材料  $\text{La}_4(\text{IV})_3\text{S}_{12}$  ( $\text{IV} = \text{Ge}, \text{V}$ ) の合成と第二高調波発生

秦雄大 : 超短パルスレーザーの光渦発生と磁性体への照射効果観測

塩川裕斗 : レーザーを用いた高次高調波発生の研究

妹尾隼人 : 新しい光機能を持つ薄膜の研究

## 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 (2023~2025 年度) 基盤研究 (B) 課題番号: 23H01108

研究課題 レーザーによるスピンの制御のための元素別超高速磁気イメージングの開発

研究代表者 和達大樹

- 4 池谷科学技術振興財団 単年度研究助成 (2023 年度)  
研究課題 磁気電気効果開拓のための第二高調波発生を用いた時間空間分解測定  
の確立  
研究代表者 和達大樹
- 5 木下記念事業団 学術研究活動助成事業 (2023 年度)  
研究課題 ダイヤモンドの NV 中心による磁気イメージング手法の開発  
研究代表者 和達大樹
- 6 村田学術振興財団 研究助成 (2023 年度)  
研究課題 多重極限環境下における半導体・量子物質の光散乱  
研究代表者 中田勝
- 7 ひょうご科学技術協会 学術研究助成 (2023 年度)  
研究課題 固体内の超高速電子系ダイナミクスの一軸性圧力による制御とその  
機構開発  
研究代表者 中田勝
- 8 日本板硝子材料工学助成会 研究助成 (2023 年度)  
研究課題 一軸性圧力による半導体の超高速電子系ダイナミクスの制御とその  
機構開発  
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  
Abe, M., Ozawa, Y.

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  
Abe, M., Ozawa, Y.

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 $\pi$ 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  
Ozawa, Y., Abe, M.

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  
Ozawa, Y., Abe, M.

$d^{10}$  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

阿部正明・小澤芳樹  
Abe, M., Ozawa, Y.

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 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型ネットワークの構造制御と物性評価」 池田 祥貴・高村 一輝・田原 圭志朗(香川大)・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-2 「混合原子価ルテニウム三核クラスターの結晶構造と電荷分布および薄膜状態分析」 鎌田 知希・森野 喬・下元 直樹・高橋 龍之介・和達 大樹・小坂田 泰子(大阪大)・藤塚 守(大阪大)・田原 圭志朗(香川大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-3 「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・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-4 「水素結合ネットワークを形成する 3 核金属錯体(金属=Cr, Ru)の磁性」 山口 明・池田 祥貴・住川 舜・高村 一輝・山根 悠・住山 昭彦・小澤 芳樹・阿部 正明・Ungur Liviu・岩原 直也・梅村 真由美・土射津 昌久, 日本物理学会 第 78 回年次大会(東北大, 2023.09) .
- I-5 「ピリジルチアゾール配位子を含む白金(II)単核錯体の合成とその性質」 橋本 廉・中村 瞭汰・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- I-6 「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」 池田 祥貴・高村 一輝・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会(山口大, 2023.10) .
- I-7 「クロム(III)三核錯体の水素結合型ハニカムネットワークの構築と磁性および結晶電気化学」 住川 舜・池田 祥貴・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会(山口大, 2023.10) .
- I-8 「混合原子価クラスターを用いた可視透明-紫外・近赤外吸収色素の開発とクロミズム制御」 鎌田 知希・森野 喬・下元 直樹・小坂田 泰子(大阪大)・藤塚 守(大阪大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- 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・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山 昭彦・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- I-10 「ピリジルチアゾール配位子を含む新規白金(II)錯体における結晶多形と固体発光特性」 橋本 廉・中村 瞭汰・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .

- I-11 「イミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体結晶の固体発光とその多形依存外部刺激応答性」 仙波 舜平・中内 健司・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- I-12 「ピラジン誘導体を用いたルテニウム三核配位高分子薄膜の合成とエレクトロクロミズム」 星尾 隆徳・下元 直樹・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- II-1 "In-situ observation of vapor-induced structural transformation dynamics of novel rhenium(I) molecular crystals" Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, ICP2023 (札幌, 2023.07)
- II-2 "In-Situ Observation of the Guest-Induced Flexible Structural Transformation Dynamics of Rhenium(I) Crystals Supported by Multiple Non-Covalent Interactions", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari (大阪大), Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi (JASRI), Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 錯体化学会第 73 回討論会 (水戸市民会館, 2023.09) .
- II-3 「分子性レニウム(I)結晶が示す柔軟な構造ダイナミクスのその場観測」 松田 雄貴, 錯体化学若手研究会 (九州大, 2023.08) .
- II-4 「分子性レニウム(I)錯体の柔軟結晶が示す構造ダイナミクスと放射光粉末回折その場観測」 松田 雄貴・中村 瞭汰・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・小野 利和(九州大)・吉成 信人(大阪大)・今野 巧(大阪大)・杉本 邦久(近畿大)・小林 慎太郎 (JASRI)・河口 彰吾 (JASRI)・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会 (山口大, 2023.10) .
- II-5 "Vapor-Induced Structural Transformation Dynamics of Photoluminescent Coordination Network Crystals", Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara (香川大), Toshikazu Ono (九州大), Nobuto Yoshinari, Takumi Konno (大阪大), Kunihisa Sugimoto (近畿大), Shintaro Kobayashi, Shogo Kawaguchi (JASRI), Masaaki Abe, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .
- III-1 “フォトルミネッセンスを示す分子性多核金属錯体結晶の高圧単結晶構造解析”, 小澤 芳樹・永橋 歩美・西山 愛美・正明 阿部, *Spring-8/SACLA利用研究成果集*, 2023 11(1) 1.
- III-2 「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包摂分子依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・阿部 正明, 第 33 回配位化合物の光化学討論会 (山梨大, 2023.08) .
- 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摂分子依存性」 藤原 麻友香・阪上 琢也・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会 (水戸市民会館, 2023.09) .
- III-4 「ゲスト包摂キュバン型銀(I)四核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 小澤 芳樹・藤原 麻友香・阪上 琢也・阿部 正明, 日本結晶学会 2023 年会 (山口大, 2023.10) .
- III-5 「含窒素芳香族配位子を含む銀(I)配位高分子の結晶発光とサーモ・ピエゾクロミズム」 土谷 到・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会 (日本大, 2024.03) .

- IV-1 「パドルホイール型銅(I)六核錯体結晶の溶媒蒸気による発光応答性」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下 悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 第 33 回配位化合物の光化学討論会(山梨大, 2023.08) .
- 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・久保 雅裕・森 香織・森 まりの・小澤 芳樹・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- IV-3 「銅(I)および銀(I)パドルホイール型六核錯体結晶の発光バイポクロミック応答性」竹中 裕紀・井上 晴貴・山下 悠雅・小澤 芳樹・田原 圭志朗(香川大)・阿部 正明, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .
- IV-4 「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・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- IV-5 「銅(I)多核錯体に基づく水素結合ネットワーク結晶の構築と溶媒蒸気による発光バイポクロミズム」須原 凜・藤岡 舜・小澤 芳樹・阿部 正明, 日本化学会第 104 春季年会(日本大, 2024.03) .
- IV-6 "Crystal Structures and Piezofluorochromism of Organoboron Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety" Shun Irii (大阪公大), Takuya Ogaki (大阪公大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Arimasa Matsumoto (大阪公大), Hiroyasu Sato (リガク), Yasunori Matsui (大阪公大), Hiroshi Ikeda (大阪公大), ICP2023 (札幌, 2023.07) .
- IV-7 "Pressure-dependence in Crystal Structures and Fluorescence of Organoboron Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety", Shun Irii (大阪公大), Takuya Ogaki (大阪公大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Arimasa Matsumoto (大阪公大), Hiroyasu Sato (リガク), Yasunori Matsui (大阪公大), Hiroshi Ikeda (大阪公大), 2023 年光化学討論会(広島国際会議場, 2023.09) .
- V-1 「ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体と有機ホウ素化合物のルイス対形成を利用した電気化学発光の増強」田原 圭志朗(香川大)・池田 貴志・石松 亮一(熊本大)・小野 利和(九州大)・小澤 芳樹・阿部 正明, CSJ 化学フェスタ(慶應大, 2023.06) .
- V-2 「電気化学発光増強を目指した新規ルイスペア化合物の開発」池田 貴志・田原 圭志朗(香川大)・石松 亮一(熊本大)・小野 利和(九州大)・小澤 芳樹・阿部 正明, 2023 電気化学秋季大会(九州大, 2023.09) .
- V-3 "Lewis-Pairing-Induced Electrochemiluminescence Enhancement from Tetracoordinate Boron Complexes Containing a Benzothienobenzothiophene Unit", Takashi Ikeda, Keishiro Tahara (香川大), Ryoichi Ishimaru (熊本大), Toshikazu Ono (九州大), Yoshiki Ozawa, Masaaki Ozawa, 錯体化学会第 73 回討論会(水戸市民会館, 2023.09) .

## 物質科学専攻

### 博士後期課程

池田貴志:ホウ素錯体と遷移金属錯体を基盤とする電荷輸送機能および電気化学発光増強システムの構築

松田雄貴:発光性ネットワーク錯体の開発とゲスト吸脱着に誘起される結晶構造ダイナミクス



博士前期課程

池田祥貴：ルテニウム三核錯体を基盤とした水素結合型 ハニカムネットワーク結晶の合成と構造制御および磁気特性

藤原麻友香：(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

鎌田知希：ホスフィン誘導体を導入した新規ルテニウム三核クラスターの合成と構造および機能化

住川 舜：遷移金属三核クラスターを用いた層状ハニカムネットワーク結晶の構築と電子・磁気特性

竹中裕紀：銅(I)および銀(I)多核錯体結晶の溶媒蒸気による発光スイッチング応答

野本康平：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

橋本 廉：ピリジルチアゾール白金(II)錯体の合成と結晶構造および発光特性

### 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) 2021～2023 年度 課題番号：21K19029

研究課題 超高圧印加に基づく構造・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) 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 R. S. Varanasi ・ M. Koyama (東北大) R. Utsumi ・ H. Saitoh (量研) ・ T. Sato (芝浦工大) ・ S. Orimo ・ Eiji Akiyama (東北大) : Critical role of initial multi-phase microstructure on the phase transformations during hydrogenation in Fe-Mo alloy system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 1418 (2023)
- I-2 V. Charbonnier (産総研) ・ R. Utsumi ・ Y. Nakahira (量研) ・ H. Enoki ・ K. Asano ・ H. Kim (産総研) ・ T. Sato (芝浦工大) ・ S. Orimo (東北大) ・ H. Saitoh (量研) ・ K. Sakaki (産総研) : Hydrogenation behavior of a C14 Laves phase under ultra-high hydrogen pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, 965, 171348 (2023)
- I-3 佐藤豊人 (芝浦工大) ・ 齋藤寛之 (量研) ・ 折茂慎一 (東北大) : 鉄ベースの水素貯蔵材料研究のこれまでの進展と今後の展開, *まてりあ*, 62, 453 (2023)
- I-4 H. Saitoh : Syntheses of novel hydrides containing light elements under high pressure and high temperature, *Materials Transactions*, 64, 2400 (2023)

#### 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

博士前期課程

曾木崇弘 : 放射光その場観察を活用した新規 Al-Ru 合金水素化物の合成研究

## 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 アルミニウムー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
- 2 JST 革新的GX技術創出事業(GteX) 水素領域 課題番号：JPMJGX23H1  
研究課題 革新水素貯蔵ー水素反応の精密解析とデジタル技術の援用ー  
研究代表者 折茂慎一  
研究分担者 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物半導体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 竹内丈 (工学院大)、佐々木拓生、大熊豪 (工学院大)、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-GaInN の成長温度依存性-、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (熊本)、2023
- I-2 小田昂到 (関西学院大)、川合良知 (関西学院大)、佐々木拓生、横澤翔太 (関西学院大)、日比野浩樹 (関西学院大) : グラフェンを直接成長させたサファイア基板上での GaN リモートエピタキシーのリアルタイム X 線回折、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (熊本)、2023
- I-3 柳瀬優太 (名城大)、長村皓平 (名城大)、丸山隆浩 (名城大)、成塚重弥 (名城大)、佐々木拓生 : r 面サファイア基板上への減圧 CVD 成長したグラフェンの面内配向性評価、第 52 回結晶成長国内会議 (ウインクあいち)、2023
- I-4 横井稜也 (名城大)、柳瀬優太 (名城大)、狩野祥吾 (名城大)、丸山隆浩 (名城大)、成塚重弥 (名城大)、佐々木拓生 : グラフェンナノパターンマスクを用いた GaN-MCE 上での InGaN 成長、第 52 回結晶成長国内会議 (ウインクあいち)、2023
- I-5 Sasaki Takuo, Takuya Iwata, Sugitani Kanya, Takahiro Kawamura (三重大), Tohru Akiyama (三重大), Takahashi Masamitsu (量研), Temperature dependence of liquid-gallium ordering on the surface of epitaxially grown GaN, *Applied Physics Express* **17**, 025502 (2024)
- I-6 Sasaki Takuo, Takuya Iwata, Sugitani Kanya, Takahashi Masamitsu (量研), High-speed X-ray scattering measurements for observing surface ordering of liquid-gallium on epitaxially-grown GaN(0001), *Japanese Journal of Applied Physics* **63**, 020901-1 - 020901-5(2024)

## 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  
研究代表者 林 侑介 (大阪大)  
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", 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, (June 7 - 9, 2023, Hakata, Japan).
- II -1 H. Kuramochi, T. Tsutsumi, K. Saita, Z. Wei, M. Osawa, P. Kumar, L. Liu (理研), S. Takeuchi, T. Taketsugu (北海道大), T. Tahara (理研), "Ultrafast Raman Observation of the Phantom State of Photoisomerization", Nature Chemistry 16, 22 - 27 (2024).
- II -2 H. Kuramochi, T. Tsutsumi, K. Saita, Z. Wei, M. Osawa, P. Kumar, L. Liu (理研), S. Takeuchi, T. Taketsugu (北海道大), T. Tahara (理研), "Catching the phantom state of photoisomerization", 8th Asian Spectroscopy Conference, Atama Kogen, Niigata (Japan), September 3 - 6, 2023.
- II -3 M. Iwamura, K. Nozaki (富山大), H. Kuramochi (分子研), S. Takeuchi, T. Tahara (理研), "Nuclear-wavepacket-motions of the metallophilic oligomers in solutions", 8th Asian Spectroscopy Conference, Atama Kogen, Niigata (Japan), September 3 - 6, 2023.
- III -1 長澤武範・相賀則宏・竹内佐年:「走査型トンネル顕微鏡を用いた分子吸着構造と探針増強ラマン散乱分光法を利用した分子構造の研究」、技術・人材マッチング交流会2023、兵庫・上郡、2023年12月。
- III -2 Norihiro Aiga, Takenori Nagasawa, Satoshi Takeuchi:「Tip-enhanced Raman study of pentacene derivative on Ag surface: adsorption structure and dynamics」、NanospecFY2023、愛知・岡崎、2024年3月。
- III -3 相賀則宏・長澤武範・竹内佐年:「TIPS-ペンタセン分子膜の吸着構造と探針増強ラマン分光への展開」、日本物理学会2024春季大会、オンライン、2024年3月。

## 物質科学専攻

博士前期課程

長澤武範： 走査型トンネル顕微鏡を用いた分子吸着構造の研究と探針増強  
ラマン分光系の構築

## 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 $\pi$ 共役有機分子の創成と機能の探求

### Creation and Function of Unique $\pi$ -Conjugated Compounds

三宅由寛・岩永 修  
Miyake, Y., Iwanaga, O.

$\pi$  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  $\pi$  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  $\pi$  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 T. Sakurai, Y. Hiraoka, H. Tanaka, Y. Miyake, N. Fukui, H. Shinokubo, Easily Switchable 18 $\pi$ -, 19 $\pi$ -, and 20 $\pi$ -Conjugation of Diazaporphyrin Double-Pincer Bispalladium Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300437.
- I-2 S. Mori, T. Sakurai, T. Nishimura, N. Fukui, Y. Miyake, H. Shinokubo: One-dimensional Stacking Array of 10,20-Diphenyl-5,15-diazaporphyrin Metal Complexes, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 1035-1041.
- I-3 外周部に水素結合部位を持つテトラチア[8]サーキュレンの合成と性質、箕浦 貴大・三宅由寛、日本化学会第 104 春季年会 (2024 年)
- II-1 キラル超原子価ヨウ素を用いたケトンの  $\alpha$ -オキシ化反応によるエーテル環形成、板床 拓海、露口 結子、中西 泰己、藤田 守文、三宅 由寛、下垣 実央、第 50 回有機典型元素化学討論会 (2023 年)
- II-2 キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的テトラヒドロフラン環形成、板床 拓海、露口 結子、中西 泰己、三宅 由寛、下垣 実央、日本化学会第 104 春季年会 (2024 年)
- III-1 K. Omae, Y. Miyake, M. Shimogaki: Asymmetric Brominative Dearomatization of 2-Naphthols Using a Cinchona Alkaloid-Based Organocatalyst, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 4232-4236.
- III-2 キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドール類の 3 位の不斉フッ素化反応、杉田 陽渡・堀木 郁里・三宅 由寛・下垣 実央、日本化学会第 104 春季年会 (2024 年)
- III-3 キラルジカルボキシレート相関移動触媒を用いたフェノールおよびナフトールの脱芳香族的不斉フッ素化反応、藤原 杏輔・松林 祐希・三宅 由寛・下垣 実央、日本化学会第 104 春季年会 (2024 年)
- III-4 シンコナルカロイド由来有機分子触媒を用いたナフトエ酸類の不斉脱芳香族的臭素化反応、大前 皓平・三宅 由寛・下垣 実央、日本化学会第 104 春季年会 (2024 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

新井 翔 : 外周部にアミド部位を持つ 2,7-ジアザピレンの合成および物性評価

板床 拓海 : キラル超原子価ヨウ素を用いたエナンチオ選択的環状エーテル合成反応の開発

杉田 陽渡 : キラルジカルボン酸由来アニオン型相関移動触媒を用いた不斉フッ素化反応

稲田 響 : 臭素化反応を経由する不斉脱芳香族的アミノ化反応の開発

## 科学研究費補助金等

- 1 公益財団法人 川西記念新明和教育財団、2023 年

研究課題 ナトリウム電池を可能にする多孔性材料の創成

研究代表者 三宅 由寛

## Analytical Chemistry

## 化学分析学

### I 誘電泳動による生体関連粒子操作法の開発

Development of dielectrophoretic manipulation for various biological microparticles (liposome and plasma membrane vesicle)

安川智之・鈴木雅登・磯崎勇志  
Yasukawa, T., Suzuki, M., Isozaki, Y.

誘電泳動を基軸として微小粒子（リポソーム、細胞由来小胞）を超高速に操作し、細胞の融合や小胞アレイの構築法を開発した。また、微小な凹凸を形成させた透明電極基板上でリポソームを電気形成させると凸部へのリポソームの保持を見出した。現在は保持されたリポソーム内で化学反応を誘起させ、小胞内の化学反応を経時解析する分析方法の構築に挑戦している。

### II 電気化学や電気回転によるバイオ分析の新原理創出

Innovating new principles for biosensors based on electrochemical reactions and electrorotation

安川智之・鈴木雅登・磯崎勇志  
Yasukawa, T., Suzuki, M., Isozaki, Y.

電気化学や電気回転を利用した非標識な免疫分析法の開発に取り組んでいる。特にガラスマイクロロッド表面にDNA分子が吸着すると、マイクロロッド表面の電氣的雰囲気の変化し電気回転速度が変化することを見出した。この方法は標識不要で簡便なDNAやRNAの検出に繋がる。回転速度と表面に結合したDNA量の連関を調べ、標識不要なDNAセンサの開発に取り組んでいる。

### III 電気回転を利用した粒子・細胞の非標識分析法の開発

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

安川智之・鈴木雅登・磯崎勇志  
Yasukawa, T., Suzuki, M., Isozaki, Y.

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。我々は一度に1000単一細胞の一括電気回転計測システムを構築した。細胞の回転運動の観察を光学顕微鏡からイメージセンサに改良した結果、手のひらサイズで細胞の電気回転計測できることを示した。培養槽や細胞培養工程での細胞の品質管理への応用を目指して研究開発を進めている。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 S. Fujiwara (Osaka Metro. Univ.), M. Hata, I. Onohara, D. Kawasaki (Osaka Metro. Univ.), K. Sueyoshi (Osaka Metro. Univ.), H. Hisamoto (Osaka Metro. Univ.), M. Suzuki, T. Yasukawa, T. Endo (Osaka Metro. Univ.): Dielectrophoretic trapping of nanosized biomolecules on plasmonic nanohole arrays for biosensor applications: simple fabrication and visible-region detection. *RSC Advances*. 13, 21118-21126 (2023).
- I-2 江口瑠,鈴木雅登,安川智之:膜タンパク質を組み込んだ Giant Plasma Membrane Vesicles の作製と誘電泳動特性の評価. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第47回研究会, 東北大学川内キャンパス (宮城県), 2023年5月13日-14日.
- I-3 江口瑠,鈴木雅登,安川智之: Connectosomesの作製と誘電泳動特性の評価. 日本分析化学会近畿支部創設70周年記念式典, 大阪工業大学梅田キャンパス (大阪府), 2023年6月24日.
- I-4 福井太一,鈴木雅登,安川智之:電気パルス細胞融合における電極被覆による細胞破裂抑制. 第17回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイ・ランド (大阪府), 2023年8月7日.
- I-5 辻千尋,鈴木雅登,安川智之:電解還元パターン化ITO基板を用いた細胞サイズのリポソームアレイの構築. 第17回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイ・ランド (大阪府), 2023年8月7日.
- I-6 安川智之,波多美咲,鈴木雅登:コレステロール含有率の異なるリポソームの誘電泳動挙動と電気特性評価. 2023電気化学秋季大会, 九州大学伊都キャンパス (福岡県), 2023年9月11日-12日.
- I-7 辻千尋,鈴木雅登,安川智之:電解還元パターン化ITO基板を用いた細胞サイズリポソームの選択的形成法の開発. 日本分析化学会第72年会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年9月13日-15日.
- I-8 江口瑠,鈴木雅登,安川智之:チャンネルタンパク質を組み込んだ細胞外小胞の誘電泳動特性の評価. 日本分析化学会第72年会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年9月13日-15日.
- I-9 Tomoyuki Yasukawa, Masato Suzuki: Discrimination and selective retrieval of specific cells in a cell-based array by dielectrophoresis. 2023 Fall Conference of the Korean Sensors Society Conference, The Ocean Resort (Jeollanam-do, Korea), 2023/10/10 - 13.
- I-10 福井太一,磯崎勇志,鈴木雅登,安川智之:電気パルス細胞融合における電極の薄膜被覆による細胞破裂の抑制. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第48回研究会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年11月6日-9日.
- I-11 Ryu Eguchi, Masato Suzuki, Tomoyuki Yasukawa: Characterization of the Opening and Closing of Channel Proteins Embedded in Giant Plasma Membrane Vesicles by Dielectrophoresis. 14th Asian Conference on Chemical Sensors, University of Santo Tomas (Manila, Philippine), 2023/11/20-23.
- I-12 辻千尋,磯崎勇志,鈴木雅登,安川智之:電解還元によるパターン化ITO基板表面の評価とリポソームアレイの作製. 第25回関西表面技術フォーラム, 甲南大学ポートアイランドキャンパス (兵庫県), 2023年11月30日-12月1日.
- I-13 Ryu Eguchi, Masato Suzuki, Tomoyuki Yasukawa: Electrical Characterization of Giant Plasma Membrane Vesicles with Embedded Channel Proteins by Dielectrophoresis, MRM2023/IUMRS-ICA2023, Kyoto

- International Conference Center (Kyoto, Japan), 2023/12/11 – 16.
- I-14 辻 千尋,磯崎 勇志,鈴木 雅登,安川 智之:電解還元パターン化ITO基板を用いたリポソームアレイの作製とイオンチャネルの形成による機能性評価, 電気化学会第91回大会, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県), 2024年3月14日 – 16日.
- II-1 Kazuki Terao, Masato Suzuki, Ryota Kunikata (Japan Aviation Electronics Industry), Atsushi Suda (Japan Aviation Electronics Industry), Kumi Y. Inoue (University of Yamanashi), Kosuke Ino (Tohoku University), Tomokazu Matsue (Tohoku University), Tomoyuki Yasukawa: Effect of Valinomycin on the Respiration Activity of Zebrafish Embryos Using a Large-Scale-Integration-based Multiple Amperometric Biosensor, *Sensors and Materials*, 35, 10, 4781 (2023).
- II-2 鈴木雅登,松本惇希,安川智之:微粒子の誘電泳動挙動の画像解析を利用した,微粒子上での抗原抗体複合体形成の検出. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第47回研究会, 東北大学川内キャンパス (宮城県), 2023年5月13日 – 14日.
- II-3 武内 森史,鈴木 雅登,小寺 史浩,安川 智之:オニオンライクカーボンを固定化担体とした酵素修飾マイクロ電極の作製と電気化学応答評価. 第83回分析化学討論会, 富山大学五福キャンパス (富山県), 2023年5月20日 - 21日.
- II-4 水田早紀,鈴木雅登,安川智之:誘電泳動を用いたリポソームアレイの構築と電気化学免疫測定への応用. 第17回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイ・ランド (大阪府), 2023年8月7日.
- II-5 磯崎勇志,湊元幹太 (三重大学),鈴木雅登,安川智之,富田昌弘 (三重大学): IgGタイプの立体構造特異的モノクローナル抗体の選択的作製法の開発. 第75回日本生物工学会大会, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県), 2023年9月3日 - 5日.
- II-6 松本誠聡,鈴木雅登,安川智之:3次元グリッド電極を用いたペプチド核酸修飾シリカマイクロロッドの一括電気回転による誘電特性評価. 2023電気化学秋季大会, 九州大学伊都キャンパス (福岡県), 2023年9月11日 – 12日.
- II-7 鈴木雅登,松本惇希,安川智之:VHH抗体修飾微粒子の誘電泳動挙動の解析に基づく抗原検出. 日本分析化学会第72年会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年9月13日 - 15日.
- II-8 石川蓮珠,鈴木雅,安川智之:ゼブラフィッシュ胚内のNAD(P)Hデヒドロゲナーゼ活性の多点電気化学測定による測定. 第69回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 五島市 (長崎県), 2023年10月25日 - 26日.
- II-9 武内森史,鈴木雅登,小寺史浩,安川智之:金属粒子を内包したonion like carbonを固定化担体とした酵素アレイの電気化学応答評価. 第69回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 五島市 (長崎県), 2023年10月25日 - 26日.
- II-10 水田早紀,磯崎勇志,鈴木雅登,安川智之:新規免疫測定法の開発を目指した抗体修飾リポソームの誘電泳動によるアレイ化. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第48回研究会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年11月6日 – 9日.
- II-11 松本誠聡,鈴木雅登,安川智之:核酸修飾マイクロロッドの電気回転挙動. 第25回関西表面技術フォーラム, 甲南大学ポートアイランドキャンパス (兵庫県), 2023年11月30日 – 12月1日.
- II-12 Tomoyuki Yasukawa, Masato Suzuki: Detection of Antigen-antibody Complexes Using an Image Analysis of Dielectrophoretic Behavior of

Microparticles. MRM2023/IUMRS-ICA2023, Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan), 2023/12/11 – 16.

- II-13 水田 早紀,磯崎 勇志,鈴木 雅登,安川 智之: 抗体修飾リポソームのサイズ別選択捕捉と免疫反応検出への応用. 電気化学会第91回大会, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県), 2024年3月14日 – 16日.
- III-1 鈴木雅登: 単一細胞の非標識・網羅的な解析のためのマイクロ電極デバイスの開発と バイオセンサへの応用. *Chemical Sensors*, 39, 39-48 (2023).
- III-2 青木真希子 (順天堂大学), 鈴木雅登, 鈴木 聡 (神奈川工科大学), 岡山久代 (筑波大学): 月経前症候群症状を有する女性の感情刺激画像提示における脳血流の特徴. *医工学治療*, 35, 147–156 (2023).
- III-3 鈴木雅登: 大学発シーズの事業化で日本の未来を切り開く「関西スタートアップアカデミア・コアリション(KSAC)」, *Forbes Japan*, 116, 71.
- III-4 山田稜河, 鈴木雅登, 安川智之: 不均一な回転電場による細胞の回転位置制御と単一細胞の薬剤応答評価への応用. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第47回研究会, 東北大学川内キャンパス (宮城県), 2023年5月13日 – 14日.
- III-5 鈴木 雅登, 中澤 亜美, 安川 智之: 細胞表層への石灰化反応を利用した、電気回転法によるアルカリフォスファターゼ分泌細胞の識別. 第83回分析化学討論会, 富山大学五福キャンパス (富山県), 2023年5月20日 - 21日.
- III-6 青木真希子 (順天堂大学), 鈴木雅登, 岡山久代 (筑波大学): 月経前症候群を有する女性の近赤外分光法による感情調整機能評価とその特徴, 第11回看護理工学会学術集会, 神戸大学六甲大第二キャンパス (兵庫県), 2023年6月10日 - 11日.
- III-7 鈴木 雅登: まわしてなんぼ - 細胞の回転でわかること -. 第7回幹細胞・細胞分化に関する合同リトリート, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫県), 2023年7月31日 - 8月1日.
- III-8 Masato Suzuki, Moe Fujimoto, Tomoyuki Yasukawa: Identification of immunoactivated T cells based on simultaneous electrorotation. *The 19th International Meeting on Chemical Sensors, Changchun (China)*, 2023/8/4-7.
- III-9 松本誠聡, 鈴木雅登, 安川智之: マイクロロッドの電気回転法によるペプチド核酸 (PNA) を用いた相補DNA の検出. 第17回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイ・ランド (大阪府), 2023年8月7日.
- III-10 鈴木 雅登: 単一細胞の非標識・網羅的な解析のためのマイクロ電極デバイスの開発とバイオセンサへの応用. 2023電気化学秋季大会, 九州大学伊都キャンパス (福岡県), 2023年9月11日 – 12日.
- III-11 Masato Suzuki: Non-invasive detection of cell surface morphological changes induced by T-cell activation using simultaneous electrorotaion. *UC San Diego | Kyoto University - KSAC Joint Research Symposium*. 2023/10/11-12.
- III-12 鈴木雅登, 中澤亜美, 磯崎勇志, 安川智之: 一括電気回転計測によるアルカリフォスファターゼ分泌活性を有する細胞の識別. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第48回研究会, 熊本城ホール (熊本県), 2023年11月6日 – 9日.
- III-13 Ryoga Yamada, Masato Suzuki, Tomoyuki Yasukawa: Monitoring Cell Membrane Capacitance by Cell Electrorotation in Microwells with Three Microelectrodes. *14th Asian Conference on Chemical Sensors, University of Santo Tomas (Manila, Philippine)*, 2023/11/20-23.

Ⅲ-14 鈴木 雅登,山田 稜河,磯崎 勇志,安川 智之:細胞の縦方向の電気回転を誘導する新規電気回転デバイスの開発と細胞薬剤応答検出への応用. 電気化学会第91回大会, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県), 2024年3月14日-16日.

Ⅲ-15 鈴木雅登:単一細胞の種類や活性を非標識で一括に計測する電極チップとその方法. JST 新技術説明会, オンライン, 2023年10月17日.

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

- 江口 瑠 :細胞膜由来小胞の誘電泳動挙動に基づくコネキシンタンパク質の開閉状態の評価
- 石川蓮珠 :魚類胚急性毒性試験の迅速化に向けた多点電気化学による酵素活性測定法の開発
- 武内森史 :誘電泳動を利用したonion like carbon粒子の局所固定と微小マルチ酵素センサへの応用
- 山田稜河 :縦型電気回転現象による細胞の薬剤応答モニタリングおよび表面抗原検出
- 辻 千尋 :電気形成法による均一なリポソーム形成法の開発とその誘電泳動特性の評価
- 福井太一 :異なる直径の細胞ペアの構築と非対称電場形成による細胞融合
- 松本誠聡 :マイクロロッドの電気回転を利用した非標識アッセイの開発
- 水田早紀 :誘電泳動による巨大膜小胞アレイ化を利用した迅速, 簡便, 高感度な免疫アッセイ法の開発

## 科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金(令和5~令和8年度) 基盤研究B  
研究課題 迅速で高効率な細胞融合法とスクリーニング不要なモノクローナル抗体作製法の確立  
研究代表者 安川智之  
研究分担者 鈴木雅登、湊元幹太(三重大学)
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(三重大学)
3. 科学研究費補助金(令和5~令和8年度) 基盤研究B  
研究課題 単一細胞のサイトカイン分泌能の簡便・迅速・非標識な分析プラットフォームの創出  
研究代表者 鈴木雅登  
研究分担者 安川智之
4. 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 官民による若手研究者発掘支援事

業（スタートアップ課題解決支援型）（令和5年度）

研究課題 細胞性食品構成細胞の品質管理のための顕微鏡不要で簡便な細胞  
評価装置の開発

研究代表者 鈴木雅登

5. 競輪とオートレースの補助事業 2023年度研究補助 ステップアップ研究（令和5年度）

研究課題 単一細胞の網羅的な電気特性評価装置の社会実装に向けた研究開  
発補助事業

研究代表者 鈴木雅登

6. 公益財団法人 島津科学技術振興財団 2022年度研究開発助成金（令和5年度）

研究課題 電気回転速度を指標とした単一細胞の非染色電気特性評価装置の  
開発

研究代表者 鈴木雅登

7. クリタ水・環境科学振興財団 2022年度 国内研究助成（令和5年度）

研究課題 水環境の簡便で定量的な評価を目指した水生生物の呼吸活性の電  
気化学的計測法の開発

研究代表者 鈴木雅登

研究分担者 安川智之

8. 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（順天堂大学）

研究分担者 鈴木雅登、岡山久代（筑波大学）

9. 令和5年度 富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター 一般共同研究

研究課題 ペプチド核酸修飾マイクロロッドの調製とバイオセンサへの応用

研究代表者 鈴木雅登

研究分担者 阿部孝之（富山大），安川智之