

物質理学研究科

Graduate School of Material Science

I 有機導体でのエネルギーの磁場依存性と 量子ホール効果の理論

Theory of magnetic-field-dependence of the energy
and quantum Hall effects in organic conductors

長谷川泰正
Hasegawa, Y.

結晶中の電子の持つエネルギーはバンド構造といわれる波数依存性を持つが、グラフェンや擬2次元分子性導体では、二つのバンドが波数空間の一点でのみ交差し、その点のまわりのエネルギーが波数の1次の依存性を示すことが最近実験的に明らかになり、非常に興味をもたれている。このエネルギーの波数依存性は、質量ゼロのディラック粒子の場合と同じであり、質量ゼロのディラック粒子が物質中で実現できたと注目されている。また、トポロジカル絶縁体やトポロジカル超伝導体を考える場合の良いモデルとなることから多くの関心を集めている。擬2次元分子性導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃ では、圧力によって電子状態が大きく変えられることも知られている。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ に約 3kbar 以上の一軸性圧力を加えた場合、線形のエネルギー分散を示すディラックコーンが大きく傾いた質量ゼロのディラックコーンが実現していることが知られている。我々は、それ以下の圧力ではディラックコーンの傾きが臨界値を越えてしまい、ちょうど臨界圧力の時には、ディラックコーンが傾いた方向 ($+k_x$ 方向とする) に対してはエネルギーの波数依存性の1次の項が消え、2次の項が重要になることを示した。その場合にも、 $-k_x, +k_y, -k_y$ の3方向については、質量ゼロのディラック点の場合と同じく、エネルギーは波数の1次依存性を示す。我々は、このような点を $3/4$ ディラック点と名づけ、磁場によるエネルギーの量子化、量子ホール効果、磁化の磁場依存振動現象 (de Haas - van Alphen 振動) などを理論的に調べた。

II フラストレーションのある反強磁性体での 磁化ジャンプ現象

Magnetization jump in frustrated antiferromagnets

長谷川泰正・中野博生
Hasegawa, Y, Nakano, H.

物質の持つ磁性は電子のスピンに由来し、量子力学の持つ演算子の非可換性や重ね合わせの原理のため、エネルギーの固有状態が複雑で興味深い性質を持つ。理論的には、ハイゼンベルク反強磁性モデルで記述することができる。三角形の構造を持ちフラストレーションのある場合には、外部磁場が加えられたときに、磁化プラトーや磁化ジャンプなど、興味深い性質が見られる。正方カゴメ格子(正方形と二等辺三角形の手裏剣構造を持つ結晶格子)上の反強磁性ハイゼンベルクモデルの磁化過程における磁化ジャンプを、数値的厳密対角化および近似的固有関数を用いて理論的に調べた。

III 大規模数値シミュレーションに基づく 量子スピン模型の理論的研究

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

中野博生

Nakano, H.

量子スピン模型は絶縁体磁性を記述する模型として、これまでに多くの研究が行われている。しかしながら、この系は相互作用の効果が本質的であるために、数学的な厳密解が得られるのはごく限られた場合だけで、一般には依然として最も難しい多体問題の一つである。そこで、相互作用を近似しない直接数値計算によって、近似に依らない知見を得ることは非常に重要である。そのような直接数値計算の一つとして、ランチョス法に基づく数値的厳密対角化法が知られている。その計算の規模は、原子数に関して指数関数的に増大するため、使用する計算機の資源量に応じた小さい系しか取り扱えない。この欠点を克服して出来る限り大きなシステムサイズを取り扱う方法の一つとして、単一計算ノードを超えて並列計算を可能な限り大規模に実行することが考えられる。そのような計算プログラムで、高速な実行速度が実現できるものを開発することは一般に困難であるが、我々は量子スピン模型についてそのような並列プログラムを開発し、その物性解明に活用している。我々は、カゴメ格子や三角格子といったフラストレート・ハイゼンベルク反強磁性体などの様々な系の性質を数値的に調べている。このプログラムを「京」や Oakforest-PACS などのスーパーコンピュータで実行し、我々は、 $S = 1/2$ スピン系 42 サイト系の磁化過程の計算に世界で唯一成功している研究グループである。2017 年度は、 $S = 1/2$ カゴメ格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁化過程を数値的厳密対角化法により 45 サイト系について全領域で求めることに世界で初めて成功した。この系は、飽和磁化の 9 分の 1 の高さに磁化プラトーが発現する可能性が指摘されていた。我々は数値的厳密対角化法で得た 45 サイトまでの磁化過程を慎重に検討し、この高さに関する知見としてプラトーが開いているとは言えない、という結論を得た。

発表論文 List of Publications

- I-1** K. Kishigi(熊本大学教育学部), Y. Hasegawa: Three-quarter Dirac points, Landau levels, and magnetization in α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$, Phys. Rev. B **96** 085430(1-23) (2017)
- I-2** 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・綾部真知 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正 : 3/4 ディラックコーンとランダウ準位、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- I-3** 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正 : α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序下における 3/4 ディラックとランダウ準位、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- I-4** 長谷川泰正・岸木敬太 (熊本大学教育学部) : 3/4 ディラック点近くでの磁場効果、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- II-1** Y. Hasegawa, H. Nakano, T. Sakai: Metamagnetic jump in the spin- $\frac{1}{2}$ antiferromagnetic Heisenberg model on the square kagome lattice, Phys. Rev. B **98** 014404(1-9) (2018)
- III-1** H. Nakano, T. Sakai: Ferrimagnetism in the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on a Distorted Triangular Lattice, J. Phys. Soc. Jpn. **86** 063702(1-5) (2017)
- III-2** H. Nakano, T. Sakai: Magnetization Process of the Spin-1/2 Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet with Next-Nearest-Neighbor Interactions – Plateau or Nonplateau –, J. Phys. Soc. Jpn. **86** 114705(1-6) (2017)
- III-3** A. Shimada (京都大学理), H. Nakano, T. Sakai, K. Yoshimura (京都大学理) : Spin-1/2 Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet with $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Type Distortion – Behavior around the Boundaries of the Intermediate Phase, J. Phys. Soc. Jpn. **87** 034706(1-7) (2018)
- III-4** H. Nakano, T. Sakai: Numerical-Diagonalization Study of Magnetization Process of Frustrated Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnets in Two Dimensions: – Triangular- and Kagome-Lattice Antiferromagnets –, J. Phys. Soc. Jpn. **87** 063706(1-5) (2018)
- III-5** 嶋田ありさ (京都大学理)・中野博生・坂井徹・吉村一良 (京都大学理) : $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 型の歪みを持つ三角格子上的 $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性体– 磁化過程と磁化率 –, 粉体および粉末冶金 65 巻 3-9 (2018)
- III-6** H. Nakano, T. Sakai: Quantum Spin Liquid in the Kagome-Lattice Antiferromagnet and Related Systems, J. Phys.: Conf. Series **868** 012006(1-11) (2017)

- III-7 A. Shimada (京都大学理), T. Sakai, H. Nakano, K. Yoshimura (京都大学理): Spontaneous Magnetization of the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on the Triangular Lattice with a Distortion, J. Phys.: Conf. Series **969** 012126(1-6) (2018)
- III-8 T. Sakai, H. Nakano: Quantum Spin Fluid Behaviors of the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets, J. Phys.: Conf. Series **969** 012127(1-6) (2018)
- III-9 T. Sakai, H. Nakano: Gapless spin excitations in the S=1/2 Kagome- and triangular-lattice Heisenberg antiferromagnets, Physica B **536** 85-88 (2018)
- III-10 中野博生・坂井徹: 数値対角化による 2 次元フラストレート反強磁性体の量子相転移の研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- III-11 嶋田ありさ (京都大学理)・坂井徹・中野博生・吉村一良 (京都大学理): 歪んだ三角格子ハイゼンベルク反強磁性体の比熱、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- III-12 坂井徹・中野博生・野尻浩之 (東北大学金研): 直行ダイマー系の量子相転移における ESR 禁制遷移、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- III-13 福元好志 (東京理科大学理工)・横山祐人 (東京理科大学理工)・中野博生: 球体カゴメ系 W72V30 の磁化過程の厳密対角化計算: ステップ構造消失の起源について、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- III-14 轟木義一 (千葉工業大学)・中野博生: 反強磁性次近接相互作用のある積層三角格子反強磁性体の磁場中相図、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学、2017 年 9 月)
- III-15 嶋田ありさ (京都大学理)・中野博生・坂井徹・吉村一良 (京都大学理): 歪みを持つ三角格子上の S=1/2 ハイゼンベルク反強磁性体の相転移と磁化率、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- III-16 坂井徹・中野博生: 磁化率解析法による量子系のスピングャップ有無の判定、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- III-17 中野博生: 【招待講演】大規模数値対角化計算で見たカゴメ格子反強磁性体とその周辺、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- III-18 前田悠登 (東京理科大学理工)・井上晃来 (東京理科大学理工)・福元好志 (東京理科大学理工)・中野博生: ミクロカノニカル熱的量子純粋状態を用いた球体カゴメ系のカノニカルアンサンブル計算、日本物理学会 第 73 回年次大会 (2018 年) (東京理科大学、2018 年 3 月)
- III-19 嶋田ありさ (京都大学理)・中野博生・坂井徹・吉村一良 (京都大学理): 歪みを持つ三角格子反強磁性体の相転移、粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会 (早稲田大学、2017 年 5 月)

III-20 嶋田ありさ (京都大学理)・中野博生・坂井徹・吉村一良 (京都大学理): 歪みをもつ三角格子反強磁性体の量子相転移、粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋季大会 (京都大学、2017 年 11 月)

III-21 H. Nakano:【invited talk】The destabilization of the ferrimagnetic ground state of a spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet owing to frustrations, JSPMIC2017 - 60th Anniversary - (京都大学、2017 年 11 月), J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy **65** 243-248 (2018)

III-22 A. Shimada (京都大学理), T. Sakai, H. Nakano, K. Yoshimura (京都大学理): Phase Transitions of the Heisenberg Antiferromagnet on a Distorted Triangular Lattice, JSPMIC2017 - 60th Anniversary - (京都大学、2017 年 11 月)

III-23 H. Nakano : An eigenvalue problem for sparse matrices with a large dimension – huge-scale parallel calculations in K computer and Oakforest-PACS –, JSST2017 (東京電機大学、2017 年 10 月)

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) (平成 28 ~ 31 年度)
基盤研究 (C) 課題番号:16K05418
研究課題 大規模並列計算によるフラストレーションが誘起する磁性体の異常量子物性の新展開
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) (平成 28 ~ 30 年度)
基盤研究 (C) 課題番号:16K05419
研究課題 カゴメ格子反強磁性体の ESR 禁制遷移を利用したスピンギャップ観測の理論的研究
研究代表者 坂井 徹
研究分担者 中野博生

I 表面におけるスピン-軌道相互作用

Spin-Orbit Interaction at Surfaces

島 信幸・馬越健次・三井隆志
Shima, N., Makoshi, K., Mii, T.

固体表面においては、空間反転対称性が破れているため、スピン-軌道相互作用により、エネルギーバンドのスピン縮重が解ける場合（Rashba効果・Rashba分裂と呼ばれる）がある。Bi表面は大きなRashba分裂を示すが、特にAg(111)表面に吸着した場合には更に大きな分裂（巨大Rashba分裂）を示す事が観測されている。巨大Rashba分裂の起源については実験・理論面から研究されているが、完全に解明されているとはいえない状態である。我々はタイトバインディングモデル及び第一原理計算に基づいてRashba分裂をいくつかのプロセスに分けて分類し、Ag(111)、Ag(111)/Bi、Bi(111)、Gray As(111)の各モデル系に適用することで、巨大Rashba分裂の起源を解明し、新しい物質の探索の指針を得る事を目指している。

II ナノ系を通過する非平衡電流, スピン流

Nonequilibrium Electric Current and Spin Current through Nano-Systems

島 信幸・馬越健次・三井隆志
Shima, N., Makoshi, K., Mii, T.

近年、走査トンネル顕微鏡法 (STM)・分光法 (STS) 等のトンネル現象を用いて原子レベルでの表面の構造や電子状態を探ることが可能になった。これらの実験を理解する上で、STMにおけるトンネル現象に関連した基礎理論の構築は避けて通れない。我々は有限のバイアス電圧がかかった非平衡定常電流の基礎理論の構築に取り組んでいる。又、これらの理論を、電流における電子間クーロン相互作用の効果や、表面・吸着分子の振動状態を励起して起こる非弾性トンネル過程の問題にも応用している。表面に形成された金属細線でのスピン・軌道相互作用を考慮するとRashba効果により表面に電場を印加するのみでスピン流が生じる場合がある事が理論的に示され、スピントロニクスへの応用が期待される。我々はより具体的な系でこのスピン流を理論的に検証することを目指している。

III 超伝導における界面と磁場の効果

Effect of Interface and Magnetic Field on Triplet Superconductivity

兼安洋乃
Kaneyasu, H.

母物質 Sr_2RuO_4 に μm サイズの Ru 結晶が析出した共晶体 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ 系では、スピン三重項 p 波超伝導である Sr_2RuO_4 のバルク超伝導転移温度より高い温度で Ru 結晶片の周りに界面超伝導を生じる。この界面超伝導の超伝導秩序変数の軌道部分は高温側では Ru 結晶片界面に沿った成分が支配的であるが、この状態に RuO_2 面に垂直な磁場をかけると Ru 結晶界面に垂直な成分が誘起される。この様子を Ginzburg-Landau 理論に基づいて磁場依存エネルギー項と界面の効果の関係から説明した。秩序変数の温度-磁場相図と電流特性を数値的に求めて、この相図と既に関験で示されている臨界磁場 H_{c2} 及びトンネル効果の微分コンダクタンスにおいてゼロバイアスピークが生じる磁場 H^* の温度-磁場相図との対応を考察し、定性的な説明を行った。

IV スピンナノチューブの異常量子現象

Anomalous Quantum Phenomena in Spin Nanotubes

坂井 徹
Sakai, T.

量子スピン反強磁性鎖が鎖間方向に複数結合した系をスピンラダー系と呼ぶのに対し、このスピンラダー系の両端の鎖を結合して筒状にした系をスピンナノチューブと呼ぶ。スピンの自由度、すなわち磁性を持つナノチューブとして、次世代の多機能材料開発を目指し、理論的・計算科学的手法を用いて、この物質が示す新しい量子現象を探索している。とくにユニットセルが正三角形のスピンナノチューブでは、右巻き・左巻きというカイラリティの自由度も現れ、新しい超伝導機構にもつながるスピギャップ・カイラリティギャップなどの量子現象が予測されている。これらの新現象を SPring-8 の放射光や中性子散乱で観測する方法も検討している。

V フラストレーション系の新現象

Magnetism of Frustrated Systems

坂井 徹
Sakai, T.

隣接する量子スピンを反平行にそろえようとする反強磁性交換相互作用が三角格子・カゴメ格子・ジグザグ鎖格子などにはたらくとき、スピンの安定構造が一意的には決まらないフラストレーションが生じる。このようなフラストレーション系では、いくら低温にしても磁気秩序を伴う相転移が起こらず、絶対零度ですら量子ゆらぎのために秩序が融解したスピン液体が実現する。また、外部磁場をかけることにより、スピンの対角成分と非対角成分が同時に凝縮するスーパーソ

リッド相や、隠れた秩序とも呼ばれるスピン・ネマティック相などのエキゾチックな現象が起きることもわかってきた。これらのフラストレーション系の新現象を、大規模数値シミュレーションにより理論予測し、量子ビームによる観測法を検討している。

VI 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、強相関電子系特有のスピンゆらぎが有力とされているが、最近の SPring-8 の放射光を用いた実験により、フォノンも重要な役割を果たしている可能性が示唆されている。そこでフォノン効果もとりにれた強相関電子系の理論模型に対する数値的厳密対角化により、銅酸化物高温超伝導体におけるフォノン効果の役割について理論的に研究している。

発表論文 List of Publications

- I-1 藤原聖基・島信幸・馬越健次・坂井徹：Bi(111)における Γ 点周りのRashba分裂の解析、日本物理学会2017年秋季大会（岩手、2017年9月）
- I-2 藤原聖基・島信幸・馬越健次・坂井徹：DV-LDA法によるBi(111)とBiAg(111)でのラシュバ効果の解析、日本物理学会第73回年次大会（野田、2017年3月）
- IV-1 T. Hikihara(群馬大), T. Tonegawa(神戸大), K. Okamoto(芝浦工大) and T. Sakai, Exact ground states of frustrated quantum spin systems consisting of spin-dimer units, *J. Phys. Soc. Jpn.* 86 (2017) 054709-1-8.
- IV-2 T. Tonegawa, K. Okamoto, T. Hikihara and T. Sakai, Frustrated $S=1/2$ Two-Leg Ladder with Different Leg Interactions, *J. Phys.: Conf. Ser.* 828 (2017) 012003-1-8.
- IV-3 K. Ito, S. Yokoo, K. Okamoto, T. Sakai : Quantum Phase Transition in the Twisted Three-Leg Spin Tube, *POLYHEDRON* 136 (2017) 42-44.
- IV-4 坂井徹：低次元量子磁性体におけるスピンネマティック相の理論的研究, *J-Physics トピカルミーティング「局在多極子と伝導電子の相関による新現象」* (東京大学物性研究所、2017年4月)
- IV-5 坂井徹：はじめに、日本物理学会・領域3・7・8・11合同シンポジウム「Haldane現象とその展開」、日本物理学会2017年秋季大会（岩手、2017年9月）
- IV-6 山之口諒、岡本清美、坂井徹：異方性のある $S=1$ スピンラダー系の量子相転移、日本物理学会2017年秋季大会（岩手、2017年9月）
- IV-7 利根川孝、古谷峻介、岡本清美、引原俊哉、坂井徹：脚相互作用が異なった異方的 $S=1/2$ 2本脚ラダーの基底状態：数値計算、日本物理学会2017年秋季大会（岩手、2017年9月）

- IV-8 古谷峻介、利根川孝、岡本清美、引原俊哉、坂井徹：脚相互作用が異なった異方的 $S=1/2$ 2本脚ラダーの基底状態：ボゾン化、日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手、2017 年 9 月）
- IV-9 T. Sakai : Spin-Nematic and Spin-Liquid Phases in Low-Dimensional Antiferromagnets. International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena(Hachimantai, Iwate, 2017 年 9 月)
- IV-10 坂井徹：低次元量子反強磁性体のスピンネマティック相、J-Physics 多極子伝導系の物理・平成 29 年度領域全体会議（東京大学物性研究所、2017 年 3 月）
- IV-11 伊藤敬佑、岡本清美、横尾駿、坂井徹：ねじれた三本鎖スピントチューブにおけるスピングャップの数値的研究、日本物理学会第 73 回年次大会（野田、2018 年 3 月）
- IV-12 山之口諒、岡本清美、坂井徹：異方性のある $S=1$ スピンラダー系の量子スピン液体、日本物理学会第 73 回年次大会（野田、2018 年 3 月）
- IV-13 利根川孝、岡本清美、古谷峻介、引原俊哉、坂井徹：脚相互作用が異なった異方的 $S=1/2$ 2本脚ラダーの基底状態 IV、日本物理学会第 73 回年次大会（野田、2018 年 3 月）
- IV-14 岡本清美、利根川孝、古谷峻介、引原俊哉、坂井徹：脚相互作用が異なった異放的 $S=1/2$ 2本脚ラダーの基底状態 V、日本物理学会第 73 回年次大会（野田、2018 年 3 月）
- V-1 S. Okubo, R. Nakata, S. Idehara, N. Takahashi, T. Sakurai, W. Zhang, H. Ohta, T. Shimokawa, T. Sakai, K. Okuta, S. Hara, and H. Sato, Dzyaloshinsky-Moriya Interaction and the Ground State in $S=3/2$ Perfect Kagome Lattice Antiferromagnet $KCr_3(OH)_6(SO_4)_2$ (Cr-Jarosite) Studied by X-Band and High-Frequency ESR, J. Phys. Soc. Jpn. 86 (2017) 024703-1-6.
- V-2 H. T. Sakai and H. Nakano, Gapless Quantum Spin Liquid of the Kagome-Lattice Antiferromagnet, POLYHEDRON 126 (2017) 42-44.
- V-3 H. Nakano and T. Sakai, Ferrimagnetism in the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on a Distorted Triangular Lattice, J. Phys. Soc. Jpn. 86 (2017) 063702-1-4.
- V-4 H. Nakano and T. Sakai: Quantum Spin Liquid in the Kagome-Lattice Antiferromagnet and Related Systems, J. Phys.: Conf. Ser. 868 (2017) 012006-1-10
- V-5 坂井徹、中野博生：磁化率の計算によるスピングャップ解析、東京大学物性研究所短期研究会 物性研究所スパコン共同利用・CCMS 合同研究会「計算物質科学の今と未来」（東京大学物性研究所、2017 年 4 月）
- V-6 T. Sakai and H. Nakano: Gapless Spin Excitations in the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (プラハ、2017 年 7 月)
- V-7 T. Sakai: Numerical Diagonalization Study on Kagome-Lattice Antiferromagnet and Related Systems, スイス連邦工科大チューリッヒ校セミナー(Zurich, 2017 年 7 月)
- V-8 T. Sakai and H. Nakano (招待講演) :Quantum Spin Fluid Behaviors of the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets, 28th International

- Conference on Low-Temperature Physics (LT28) (スウェーデン・ヨーテボリ、2017年8月)
- V-9 坂井徹、中野博生、野尻浩之：直行ダイマー系の量子相転移における ESR 禁制遷移、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手、2017 年 9 月)
- V-10 中野博生、坂井徹：数値対角化による 2 次元フラストレート反強磁性体の量子相転移の研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手、2017 年 9 月)
- V-11 嶋田ありさ、中野博生、坂井徹、吉村一良：歪んだ三角格子ハイゼンベルグ反強磁性体の比熱、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手、2017 年 9 月)
- V-12 T. Sakai and H. Nakano: Gapless Quantum Spin Liquid of Kagome-Lattice Antiferromagnet, Junjiro Kanamori Memorial International Symposium (東京大学・小柴ホール、2017 年 9 月)
- V-13 T. Sakai and H. Nakano: Quantum Spin Liquid of the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets and Related Materials, YIPQS Long-Term and Nishinomiya-Yukawa Memorial Workshop Novel Quantum States in Condensed Matter 2017 (京都大学基礎物理学研究所、2017 年 11 月)
- V-14 T. Sakai and H. Nakano: Quantum Spin Liquid of Kagome-Lattice Antiferromagnet, CEMS (創発物性科学研究センター) Symposium on Trends in Condensed Matter Physics (理化学研究所・和光、2017 年 11 月)
- V-15 坂井徹、中野博生：直行ダイマー系の量子相転移における ESR 禁制遷移、第 56 回電子スピンスイェンス学会年会(東京工業大学・大岡山キャンパス、2017 年 11 月)
- V-16 坂井徹：フラストレーション系における磁場誘起量子現象の大規模数値対角化による研究、強磁場フォーラム研究会「強磁場コラボラトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」(物質・材料研究機構・つくば、2017 年 11 月)
- V-17 坂井徹、中野博生：大規模数値対角化によるフラストレーション系の研究、第 12 回量子スピン系研究会 (大阪府箕面市・みのお山荘、2017 年 12 月)
- V-18 T. Sakai: Gapless Spin Excitations in the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets, 岡山大学理学部・物性理論セミナー (岡山大学理学部、2018 年 1 月)
- V-19 A. Shimada, H. Nakano, T. Sakai and K. Yoshimura: $S=1/2$ Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet with $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -type Distortion, J. Phys. Soc. Jpn. 87 (2018) 034706-1-7.
- V-20 T. Sakai and H. Nakano: Gapless Quantum Spin Liquid of the Kagome-Lattice Antiferromagnet, アメリカ物理学会マーチミーティング (ロサンゼルス、2018 年 3 月)
- V-21 A. Shimada, H. Nakano, T. Sakai and K. Yoshimura: $S=1/2$ Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet with $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -type Distortion-Magnetization Process and Magnetic Susceptibility-, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 65 (2018) 3-9.
- V-22 坂井徹、中野博生：磁化率解析法による量子系のスピギャップ有無の判定、日本物理学会第 73 回年次大会 (野田、2018 年 3 月)

- V-23 嶋田ありさ、中野博生、坂井徹、吉村一良：歪を持つ三角格子上の $S=1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性体の相転移と磁化率、日本物理学会第 73 回年次大会（野田、2018 年 3 月）
- V-24 H. Nakano and T. Sakai: magnetization Process of the Spin-1/2 Triangular-Lattice Heisenberg Antiferromagnet with Next-Nearest-Neighbor Interactions -Plateau or Nonplateau-, J. Phys. Soc. Jpn. 86 (2017) 114705-1-4.
- V-25 T. Sakai and H. Nakano: Gapless Spin Excitation in the $S=1/2$ Kagome and Triangular-Lattice Antiferromagnets, Physica B 536 (2018) 85-88.
- VI-1 坂井徹：量子力学の世界－粒子の波動性から高温超伝導まで－、播磨科学公園都市まちびらき 20 周年事業 やさしいサイエンスセミナー（兵庫県・播磨科学公園都市、2017 年 10 月）
- VI-2 坂井徹：量子力学の世界－粒子の波動性から高温超伝導まで－、出前授業（尼崎市立尼崎高等学校、2017 年 12 月）
- VI-3 坂井徹、遠山貴己：量子ビームと計算物質科学、SPRING-8 シンポジウム 2017（広島大学・東千田未来創生センター、2017 年 9 月）

大学院物質理学研究科

博士後期課程

藤原聖基：タイトバインディング近似によるラッシュバ効果の解析

博士前期課程

伊藤敬祐：スピンナノチューブの数値的研究

榎田裕也：p波超伝導に対する界面と磁場の効果

山之口諒： $S=1$ スピンラダー系の量子相転移

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 (C)

研究課題 カゴメ格子反強磁性体の ESR 禁制遷移を利用したスピンギャップ観測の理論的研究

研究代表者 坂井 徹
- 2 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究「J-Physics：多極子伝導系の物理」公募研究

研究課題 フラストレーション系におけるスピン多極子秩序と新奇伝導の理論的数値的研究

研究代表者 坂井 徹
- 3 平成 29 年度 A 期 HPCI システム利用

研究課題 (京コンピュータ)「低次元量子スピン系における対称性に守られたトポロジカル相の数値的研究」

研究代表者 坂井 徹

受賞

Journal of the Physical Society of Japan 誌の「2016 Highly Cited Article 賞」

(受賞論文) H. Nakano and T. Sakai: Magnetization Process of the Spin-S

Kagome-Lattice Heisenberg Antiferromagnet, J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 063705

著者：中野博生・坂井徹

I ランダム磁場シュレーディンガー作用素のスペクトル

The Spectrum of Schrödinger operators with random magnetic fields

野村祐司

Nomura, Y.

ユークリッド平面上のランダムな Aharonov-Bohm 磁場をもつシュレーディンガー作用素のスペクトルの下端における状態密度関数の漸近挙動を調べている。自由粒子に対応するラプラシアンの状態密度は、冪オーダーで減衰することが知られているが、このランダム作用素の場合には状態密度が指数関数的に減衰する、所謂 Lifshitz tail と呼ばれる現象に関する結果を得ることができた。Aharonov-Bohm 磁場については、Anderson 型、Poisson 型を含むある程度弱い条件下において、2次元デルタ型磁場に対する Hardy 型不等式を援用し、大偏差原理により指数関数的減衰を導くことができる。

II 離散シュレーディンガー作用素のスペクトル

The Spectrum of discrete Schrödinger operators

野村祐司

Nomura, Y.

Z^d および無限正則 Tree 上の離散ラプラシアンに台が有限個のポテンシャルを摂動したときのスペクトルを調べている。現在までに、本質的スペクトルの外側に現れる固有値の個数を、ラプラシアンのグリーン関数により数え上げる結果を得ることができた。また、埋め込まれた固有値や閾値レゾナンスをもつポテンシャルの全体からなる集合（多様体）を決定し、その幾何学的構造と元の作用素のスペクトルの性質の関係を調べている。

III Koszul グラフ写像の微分とコホモロジーペアリングの研究

Derivations of Koszul graph maps and cohomology pairings

遊佐 毅

Usa, T.

前年度の研究の続きとして目標としていた Koszul グラフ写像の微分をコホモロジー群のペアリングを用いて記述する一般論を構築する事ができた。これにより、ホモロジー殻の普遍族の中で、与えられたホモロジー殻の syzygies の定める Koszul 類の無限小変動を調べることが可能となった。

IV 安定分布の最大値の密度関数の漸近性について

Asymptotic of the density of maximum for stable distributions

平野克博

Hirano, K.

安定分布の分布関数や密度関数の具体的な形は、正規分布など幾つかの典型的な場合を除いてわかってはいないが、その末尾部の漸近挙動は古くから知られていた。近年、応用の観点から発生した問題であるが、安定分布の最大値の密度関数の末尾部の漸近挙動を決定することが重要になっている。この問題について、ランダムウォークのある種の極限定理から派生した方法を用いることで、最大値の密度関数が安定分布の密度関数の積分変換で表されることがわかった。さらに、この積分表示を用いることで \liminf の評価が得られた。一方、この方法だと \limsup の評価はうまくいかず、まだ解決に至っていない。

V 相対論的シュレディンガー作用素の スペクトル散乱理論

On the study of spectral and scattering theory
for relativistic Schrödinger operators

榎田登美男

Umeda, T.

空間次元が3の場合に、相対論的シュレディンガー作用素の散乱行列のゼロ・エネルギー漸近挙動を調べた。ゼロ・エネルギーが固有値であるか、否かが大きな影響を及ぼすことが解明できた。さらに、相対論的シュレディンガー作用素がゼロ・エネルギーを固有値に持つのは稀であることを関数解析的手法で示した。

VI シュレディンガー作用素の固有値問題

On the study of eigenvalue problems for Schrödinger operators

榎田登美男

Umeda, T.

von Neumann - Wigner 型ポテンシャルを持つシュレディンガー作用素が、任意個数の、任意の正値を固有値として持つことを示した。この性質はポテンシャルが複素数値であっても成り立つことも示めた。

VII 局所誘導階層のソリトン曲線

Soliton curves of the localized induction hierarchy

川久保哲

Kawakubo, S.

渦糸運動を表す局所誘導方程式に付随した発展方程式の無限系列を局所誘導階層とよぶ。第 n ソリトン曲線とは、第 n 番目の発展方程式に対する定常問題の解のことである。 \mathbf{R}^3, S^3, H^3 内の第 1 ~ 第 3 ソリトン曲線については、全ての解の陽な表示が知られており、幾何学的性質も詳しく調べられている。一方、第 4 ソリトン以降については、 \mathbf{R}^3 においても、まだ良く分かっていない対象である。以前に、フレネ振率が一定ではない第 4 ソリトン曲線の例を構成したが、本研究では、この例についてさらに詳細な解析を行った。具体的には、この曲線の座標表示を Jacobi の楕円関数を用いて陽に表し、曲線が周期的になるための条件について調べた。その結果、周期的な曲線が存在することを、大筋の部分について示すことができた。

また、局所誘導階層及びソリトン曲線は、可積分系の観点から、ある種のエルミート対称リー代数内に自然に拡張できる。これに関してはランガーらによって再帰作用素が求められているが、階層の陽な表示にはなっていない。本研究では、ランガーの結果を改良して、階層を陽に表すことを試みた。

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

A depth-dependent stability estimate in inverse problems

永安 聖

Nagayasu, S.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Nomura : 離散群の作用で不変な磁場を持つシュレーディンガー作用素のスペクトルについて, 一橋大学数理科学セミナー, 2016.2.3
- I-2 Y. Nomura : Lifshitz tail for Schrödinger operators with random Aharonov-Bohm magnetic fields, Himeji Conference on Partial Differential Equations, 2018.2.21-2.22

- I-3 Y. Nomura : Schrödinger operators with random δ magnetic fields, *Annales Henri Poincaré*. **18** (2017), 1349-1369. (joint work with T. Mine)
- II-1 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の埋め込まれた固有値について, 第 23 回超局所解析と古典解析, 2016.12.3-12.4
- II-2 Y. Nomura : 埋蔵固有値の Persistent 多様体について, 愛媛大学スペクトル・散乱セミナー, 2016.12.22
- II-3 Y. Nomura : 埋め込まれた固有値の Persistent 多様体について, 岡山-広島 解析・確率論セミナー 2017, 2017.2.20-2.21
- II-4 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスについて, 2017 鹿児島スペクトル幾何学研究会, 2017.3.29-3.31
- II-5 Y. Nomura : 離散 Schrödinger 作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスの Persistent 多様体について, 第 162 回学習院スペクトル理論セミナー, 2017.11.18
- II-6 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の埋蔵固有値、閾値レゾナンスに関する逆問題について, 数理解析研究所研究集会「関数不等式の最良定数とその周辺」, 2017.9.19-9.21
- II-7 Y. Nomura : 離散 Schrödinger 作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスの Persistent 多様体について, 第 24 回超局所解析と古典解析, 2017.12.2-12.3
- II-8 Y. Nomura : On the number of discrete eigenvalues of a discrete Schrödinger operator with a finitely supported potential, *Lett. Math. Phys.* **106** (2016), 1465 - 1478. (joint work with Y. Hayashi, Y. Higuchi and O. Ogurisu)
- III-1 T.Usa : Good homological shells of a smooth projective curve given by an intersection of two Segre 3-folds in P^5 , Report of Univ. of Hyogo, No.27, pp.1-14 (2016).
- III-2 T.Usa : Infinitesimal directions for strong Betti constancy in the Hilbert scheme of P^N , Report of Univ. of Hyogo, No.28, pp.1-12 (2017).
- III-3 T.Usa : Homological shells (Infinitesimal directions for Betti stability), 射影多様体の幾何とその周辺 2016, 高知工科大学 永国寺キャンパス, 2016.10.09.
- III-4 T.Usa : The local stability of homological shells and the Betti stability, 第 14 回代数曲線論シンポジウム, 神奈川工科大学 アクティブラーニング横浜, 2016.12.18.
- III-5 T.Usa : The local stability of homological shells and the Betti stability, 代数幾何学ミニワークショップ, 多可町公民館, 2017.01.08.
- III-6 T.Usa : Koszul グラフ写像の微分, 射影多様体の幾何とその周辺 2017, 高知大学, 2017.11.05.
- III-7 T.Usa : Infinitesimal directions for strong Betti constancy in the Hilbert scheme of P^N , 代数幾何学ミニワークショップ, 多可町公民館, 2018.01.07.
- V-1 T. Umeda : Low energy spectral and scattering theory for relativistic Schrödinger operators, *Hokkaido Mathematical Journal* **45** (2016), 141 - 179. (Joint work with S. Richard)

VI-1 T. Umeda :Schrödinger operators with n positive eigenvalues: an explicit construction involving complex valued potentials, Proc. Japan Acad. **92**, Ser.A (2016), 7 - 12. (Joint with S. Richard and J.Uchiyama)

VII-1 S. Kawakubo : Frenet 振率一定ではない第4ソリトン曲線について, 小磯憲史先生退職記念研究集会, 2017.3.13

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27-31年度) 基盤研究(C) 課題番号: 15K04960
研究課題 周期的およびランダムな磁場付きシュレーディンガー作用素のスペクトル
研究代表者 野村祐司
- 2 学術振興会科学研究費補助金(平成26-29年度) 基盤研究(C) 課題番号: 26400175
研究課題 相対論的作用素のスペクトル理論と固有値問題
研究代表者 榎田登美男
- 3 学術振興会科学研究費補助金(平成25-28年度) 基盤研究(C) 課題番号: 25400210
研究課題 再生核理論を用いたソボレフ不等式の最良評価とその応用
研究分担者 榎田登美男
- 4 学術振興会科学研究費補助金(平成27-30年度) 基盤研究(C) 課題番号: 15K04863
研究課題 リーマン多様体内の1次元弾性体の数学的モデルとその応用
研究代表者 川久保哲
- 5 学術振興会科学研究費補助金(平成26-30年度) 基盤研究(C) 課題番号: 26400069
研究課題 曲線の運動方程式のリーマン幾何学的摂動
研究分担者 川久保哲
- 6 学術研究助成基金助成金(平成27-30年度) 研究若手(B) 課題番号: 15K17555
研究課題 介在物同定の逆問題に対する安定性評価の解析
研究代表者 永安 聖

I 強相関電子系における超伝導の理論的研究

Theoretical Study of Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems

野村拓司
Nomura, T.

銅酸化物高温超伝導や鉄系高温超伝導に代表される強相関電子系超伝導では、従来の電子格子相互作用による超伝導とは定性的に異なる新奇な超伝導機構がはたらき、特異な超伝導状態が実現している。これらの新奇な超伝導の発現機構とその特異な超伝導状態を微視的に明らかにすることを目的として理論的研究を行っている。具体的には、 Sr_2RuO_4 におけるスピン三重項超伝導、鉄ニクタイトにおける高温超伝導、有機物超伝導などを扱ってきた。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、どのような超伝導状態が実現するのか理論的に研究している。

II 強相関電子系における電子励起ダイナミクスの理論的研究

Theoretical Study of Electron Excitation Dynamics in Strongly Correlated Electron Systems

野村拓司
Nomura, T.

最近、遷移金属化合物などの強相関電子系における電子の励起ダイナミクスを明らかにする目的で、共鳴非弾性 X 線散乱(RIXS)をはじめとするさまざまな 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。特に遷移金属の 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 RIXS では、散乱光子の波数変化に依存した電子の励起スペクトルが観測されている。我々は独自の計算方法を開発して、銅酸化物、鉄ニクタイト高温超伝導体

など、これまでいくつもの遷移金属化合物での散乱スペクトルを解析してきた。最近は、第一原理バンド計算に基づく電子構造を用いて励起スペクトルをより精密に解析し、その背後に隠された新奇な電子励起を探索している。実験グループとの連携も図りながら理論研究を実施している。

発表論文 List of Publications

- II-1 N. Hiraoka, and T. Nomura: Electron momentum densities near Dirac cones: Anisotropic Umklapp scattering and momentum broadening, *Scientific Reports* 7, 565 (2017).
- II-2 T. Nomura: Two-magnon excitations in resonant inelastic x-ray scattering studied within spin density wave formalism, *Phys. Rev. B* 96, 165128 (2017).
- II-3 野村拓司 : Resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) studies with a focus on low-energy magnetic excitations in cuprates and iron pnictides (from a theoretical point of view), 「放射光実験と計算科学の協奏による物性科学の進展」 "Progress of material science by the cooperation of synchrotron radiation experiment and computational science" (東京、2017年、12月)。
- II-4 野村拓司 : LaCoO_3 における磁性相関と L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) の理論、日本物理学会第 73 回年次大会 (千葉、2018 年、3 月)。
- II-5 吉井賢資、野村拓司 : マルチフェロイック希土類-鉄酸化物 RFe_2O_4 (R : 希土類) の平均場近似による基底状態解析、日本物理学会第 73 回年次大会 (千葉、2018 年、3 月)。

I 重い電子系及びその他関連物質の物性研究

Study of heavy-fermion and other related materials

住山昭彦、山口 明、川崎郁斗

Sumiyama, A., Yamaguchi, A., Kawasaki I.

重い電子系化合物の中には、磁気秩序と超伝導の共存を示す物質が存在する。また、空間反転対称性のない超伝導体の中には、時間反転対称性の破れを示唆する物質がある。このように、従来の超伝導体には見られない新奇の超伝導性を明らかにするため、SQUIDによる直流磁化・交流帯磁率測定やミュオンスピン緩和法による磁気ダイナミクスの測定などを行っている。また、重い電子系によく見られる局在性と遍歴性の二重性をコンプトン散乱実験法、及び光電子分光法から検討している。

II トンネル現象による重い電子系の研究

Study of heavy-fermion materials using tunneling phenomena

住山昭彦

Sumiyama, A.

重い電子系物質はフェルミエネルギー付近に大きな状態密度を持ち、超伝導になるものは、これまでの超伝導体とは異なる、異方的なエネルギーギャップを持つと考えられている。この状態密度やギャップの情報を得るため、 UPt_3 , UBe_{13} , $CeCu_6$ の重い電子系物質の上にジョセフソン素子や点接合を作成し、トンネル現象の研究を行っている。

III 極低温における液体・固体ヘリウムの研究

Experimental Study of Superfluid Helium

山口 明

Yamaguchi, A.

極低温における液体ヘリウム、固体ヘリウムは量子液体・量子固体と呼ばれ、量子力学的な効果を強く反映した物性を示す。超流動状態、常流動状態、固体状態のヘリウム (^4He , ^3He) の特異な物性を解明するため、様々な極限環境下の実験技術の開発、および、それらを利用した実験を行っている。超流動 ^3He では、超流動流に付随するスピン流のメカニズムを解明し、高スピン偏極状態の実現を目指している。固体 ^4He に関する研究や、液体 ^4He の電子状態に関する研究を行っている。

IV ルテニウム酸化物の物性研究

Experimental study of ruthenium oxides

ルテニウム酸化物は、量子臨界現象、非フェルミ液体異常、異方的超伝導等の興味深い物性を示し、これらの物性はRu4d軌道に由来している。Ru4d軌道は3d遷移金属の3d軌道と比較すると広がっており基本的に強い遍歴性を有するが、同時に無視できない電子相関を有しており、その電子状態は自明ではない。その電子状態や異常物性を明らかにするため、光電子分光、ミュオンスピン緩和法、各種マクロ物性測定を組み合わせ多角的な視点から研究を行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Tanaka, A. Yamaguchi, I. Kawasaki, A. Sumiyama, G. Motoyama(島根大), T. Yamamura(東北大): AC magnetic-field response of the ferromagnetic superconductor UGe₂ with different magnetized states, Phys. Rev. B Vol. 97, 020509(R) (2018).
- I-2 I. Kawasaki, S. Ogata, S. Kawai, Y. Fukuyama, A. Yamaguchi and A. Sumiyama: Magnetic Properties of 4f Localized Ferromagnet CeAgSb₂ under Transverse Magnetic Fields, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 87, 014703 (2018).
- I-3 I. Umegaki(豊田中研), H. Nozaki(豊田中研), M. Harada(豊田中研), M. Månsson(KTH Royal Inst. of Tech.), H. Sakurai(物材機構), I. Kawasaki, I. Watanabe(理研), J. Sugiyama(豊田中研): Na Diffusion in Quasi One-Dimensional Ion Conductor NaMn₂O₄ Observed by μ^+ SR, JPS Conf. Proc. Vol. 21, 011018 (2018).
- I-4 田中博之、小谷朋也、山口明、本山岳(島根大)、川崎郁斗、住山昭彦、山村朝雄(東北大): 強磁性超伝導体 UGe₂における超伝導特性のドメイン状態依存性(II)、日本物理学会秋季大会(岩手大)、2017
- I-5 本山岳(島根大)、芳賀芳範(原子力機構)、山口明、山村朝雄(東北大)、三好清貴(島根大)、藤原賢二(島根大)、川崎郁斗、住山昭彦: U-Ti-Bi 系におけるアクチノイド三元化合物の新物質探索とその特性、日本物理学会秋季大会(岩手大)、2017
- I-6 住山昭彦、永井稜、酒井翔太、黒田将司、川崎郁斗、山口明、本山岳(島根大)、芳賀芳範(原子力機構)、大貫惇睦(琉球大): 直流磁化による磁場侵入長測定法の検討と重い電子系超伝導体への応用、日本物理学会秋季大会(岩手大)、2017
- I-7 河合祥吾、川崎郁斗、山口明、住山昭彦: 横磁場下における CeAgSb₂ の磁氣的性質、日本物理学会秋季大会(岩手大)、2017
- I-8 河合祥吾、川崎郁斗、岩城宏侑、山口明、住山昭彦: 磁気トルク測定による CeAgSb₂ の横磁場誘起強磁性量子臨界点の研究、日本物理学会第 73 回年次大会(東理大)、2018
- I-9 黒田将司、川崎郁斗、山口明、住山昭彦、広瀬雄介(新潟大)、摺待力生(新潟大)、鄭国慶(岡山大)、大貫惇睦(琉球大): 直流磁化測定による空間反転対称性のない超伝導体の非従来型超伝導の検証、日本物理学会第 73 回年次大会(東理大)、2018
- I-10 山口明、本山岳(島根大)、小内貴祥、芳賀芳範(原子力機構)、山村朝雄(東北大)、川崎郁斗、住山昭彦: 反強磁性ウラン化合物 U₃TiBi₉ の高圧下電気抵抗測定、日本物理学会第 73 回年次大会(東理大)、2018
- I-11 小谷朋也、田中博之、山口明、本山岳(島根大)、川崎郁斗、住山昭彦、山村朝雄(東北大): 強磁性超伝導体 UGe₂における超伝導特性のドメイン状態依存性(III)、日本物理学会第 73 回年次大会(東理大)、2018
- I-12 A. Yamaguchi, H. Tanaka, I. Kawasaki, A. Sumiyama, G. Motoyama(島根大), T.

Yamamura(東北大): Construction of dc and ac magnetic-measurement system for a ferromagnetic superconductor, uranium digermanide, ACTINIDES2017 conference (仙台、2017)

I-13 G. Motoyama(島根大), Y. Haga(原子力機構), A. Yamaguchi, I. Kawasaki, A. Sumiyama, T. Yamamura(東北大): Crystal Structure and Magnetic Properties of New Ternary Uranium Compound U_3TiBi_9 , ACTINIDES2017 conference (仙台、2017)

III-1 小谷朋也、山口明、川崎郁斗、住山昭彦: 超伝導クラーク素子の開発～量子干渉によるフェムトボルト検出への挑戦～、知の交流シンポジウム 2017(神戸)、2017

大学院物質理学研究科

博士前期課程

河合祥吾: $CeAgSb_2$ における強磁性相転移の臨界現象に対する横磁場効果

黒田将司: 直流磁化測定による空間反転対称性のない超伝導体の非従来型超伝導の検証

酒井翔太: 強磁性超伝導体 UGe_2 の強磁性相における輸送現象測定

小谷朋也: 強磁性超伝導体の研究

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金(平成28-30年度)基盤研究(C) 課題番号16K05450

研究課題 圧力下点接合分光測定による空間反転対称性の破れた超伝導体の研究

研究代表者 本山岳

研究分担者 山口明

2. 平成29年度兵庫県立大学特別研究助成 基礎研究支援

研究課題 ウラン系強磁性超伝導体の交流臨界電流密度測定

研究者 山口明

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・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

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を行った。SmB₆ や SmS は、常圧下では Sm 価数が 2～3 価間の中間価数状態をとり、非磁性の半導体であるが、圧力の印加によって金属的かつ磁性を示すようになる。4*f* 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べるが、SmB₆ については最新の高圧力技術との組み合わせにより 7 GPa までの測定を可能にし、SmS については S 元素を NMR 観測が可能な ³³S 同位体で置換することによって、この物質の NMR 測定に初めて成功した。また SmB₆ の Sm 価数の圧力依存性を 13 GPa までの X 線吸収分光測定によって調べた。

II ユーロピウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR and NQR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

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 と NQR 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 μ_B もの大きな磁気モーメントを持つという特徴がある。EuPtP については、この物質が温度変化に対して示す二度の価数転移による秩序構造を、³¹P-NMR 測定によって明らかにした。また、この物質の低温下磁気秩序状態で、P, Pt のゼロ磁場 NMR 測定、3 価状態にある Eu の NQR 測定によって磁気秩序構造を明らかにした。その他、Eu 2 価状態にある EuRh₂Si₂、Eu 2 価から 3 価に転移する EuPd₂Si₂、Eu 3 価状態にある EuNi₂Si₂ の磁性について NMR 測定によって調べた。

III イッテルビウム化合物の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of ytterbium compounds

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

イッテルビウム (Yb) を含む化合物における非磁性-磁性転移の研究は、Ce 系や Sm 系の化合物との比較においても大変興味深い。YbXCu₄ (X= Cu, Ag, In) が示す高温の局在状態と低温の非磁性状態間の移り変わりを、共通の Cu サイト (16e サイト) の NMR 測定によって調べ、伝導電子が低温非磁性状態の形成に果たす役割について情報を得た。その他、価数揺動物質である YbPd₂Si₂ や低温で極めて大きな比熱を示す YbCo₂Zn₂₀ についても研究を行なった。

IV 隠れた秩序を示す URu₂Si₂ の核磁気共鳴、 核四重極共鳴による研究

NMR/NQR studies of URu₂Si₂ that shows the hidden order

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

ウラン (U) を含む URu₂Si₂ 化合物は、 $T_{HO}=17.5$ K 以下で秩序因子が明らかになっていない相転移 (隠れた秩序 (HO)) を示す。 T_{HO} における f 電子状態、磁性、系の対称性変化について調べるため、URu₂Si₂ の単結晶試料と ²⁹Si の濃縮粉末試料の Ru と Si サイトの NMR と NQR 測定を行なった。また、非磁性参照物質である ThRu₂Si₂ と LaRu₂Si₂ についても NMR と NQR 測定を行ない、HO 状態でのイジング的スピン相関や U 価数について情報を得た。

V ナノ粒子の核磁気共鳴

NMR study of nano-particles

水戸 毅・上田光一
Mito, T., Ueda, K.

バルクの大きさでは金属特性を示す元素をナノ粒子化し、粒子中に閉じ込められた電子に生じる量子サイズ効果や表面効果を微視的かつ直接的に観測することを目的に、銀ナノ粒子と白金ナノ粒子の NMR 測定を行なった。有機分子の化学修飾によって一定の粒径に揃えられたナノ粒子の NMR 測定に初めて成功し、バルクの金属試料との比較から、ナノ粒子の中心付近に位置する核と表面付近に位置する核からの信号分離を可能にした。

VI 重い電子系超伝導体の核磁気共鳴、核四重極共鳴

NMR and NQR studies of heavy Fermion superconductors

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

重い電子系超伝導の発生機構を解明するため、以前からの UPt_3 、 URu_2Si_2 、 UPd_2Al_3 での Pt、Si、Al 核等の NMR、Ru、Pd 核の NQR に加え、最近報告された $CePt_3Si$ の Pt、Si 核の NMR を行ない、ナイトシフト、核スピン格子緩和時間の温度変化を測定している。特に 1 K 以下の低温における NMR、NQR 測定を中心にして研究を行なっている。

VII 複数の相転移をもつ物質での核磁気共鳴

NMR study of materials with multiple phase transitions

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

希土類を含む金属間化合物（例えば $RE_5T_4X_{10}$ 、 $RE_2T_3X_5$; RE=希土類、T=遷移金属、X=Si 又は Ge）では、電荷密度波（CDW）、スピン密度波（SDW）、超伝導転移等のうち複数の相転移が、温度を変えていくと同一物質内で起こる。特に各構成原子についてのフェルミ面での電子の状態密度の測定に重点をおいて NMR 測定を行なっている。

VIII 黒リンの半導体特性の微視的研究

Magnetism of geometrically frustrated systems

水戸 毅・上田光一

Mito, T., Ueda, K.

黒リンは2次元層状構造をとり、常圧下において約 0.3 eV のナローギャップを有する半導体である。近年、圧力を印加するに従ってエネルギーギャップの大きさが減少し、約 1.5 GPa の圧力下において半金属状態に転移するという報告がなされ、新奇的な電子状態の発現の可能性が期待されている。常圧下において ^{31}P -NMR による核スピン格子緩和率 ($1/T_1$) の温度依存性測定を行ったところ、降温に伴って $1/T_1$ が指数関数的に減少する半導体的振る舞いが観測され、130 K 以上が真性領域、130 K 以下では不純物による影響が大きくなるという結果が得られた。この違いは、NMR 測定では不純物の影響を受けにくいため、より低温領域まで半導体的振る舞いが観測されたものと考えられる。

発表論文 List of Publications

- I-1** T. Mito, N. Emi, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), T. Koyama, K. Ueda, N. Ishimatsu (広大院理), F. Iga (茨城大理) : Electronic states in the pressure-induced magnetically ordered phase in SmB_6 Systems, *J. Phys.: Conf. Ser.* **868**, 012008-1-4 (2017)
- I-2** 江見直哉, 西山功兵, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大), N. Shitsevalova (Nat'l Acad. Sci. Ukraine) : 近藤半導体 SmB_6 の単結晶 NMR 測定による高圧下電子状態、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- I-3** 森 弘希, 上田光一, 水戸 毅, 小山内湧人 (茨城大院理工), 平野 航 (茨城大院理工), 伊賀文俊 (茨城大院理工, 茨城大理) : $\text{RE}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ (RE=Ce, Sm) の NMR による研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- II-1** T. Koyama, F. Ueyama, T. Maruyama, K. Ueda, T. Mito, A. Mitsuda (九大院理), H. Wada (九大院理): NMR study of EuNi_2Si_2 with trivalent Eu ion, *J. Phys.: Conf. Ser.* **868**, 012023-1-5 (2017)
- III-1** H. Yamaoka (RIKEN/SPring-8), N. Tsujii (物材機構), M. Suzuki (RIKEN), Y. Yamamoto (関学大理工), I. Jarrige (BNL NSLS II), H. Sato (広大 HiSOR), J. Lin (テキサス大), T. Mito, J. Mizuki (関学大理工), H. Sakurai (理研基幹研), O. Sakai (理研基幹研), N. Hiraoka (NSRRC 台湾), H. Ishii (NSRRC 台湾), K. Tsuei (NSRRC 台湾), M. Giovannini (ジェノヴァ大), E. Bauer (ウィーン工科大): Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic YbCu_5 -based compounds, *Scientific Reports* **7**, 5846-1-6 (2017)
- III-2** 中西隆将, 上田光一, 水戸 毅, 辻井直人 (物材機構), J. L. Sarrao (LANL), B. Idzikowski (Polish Acad. of Sci.) : YbXCu_4 (X= Ag, Cu, In) における局在一遍歴転移に伴う電子状態の変化、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- IV-1** N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, G. Motoyama (島根大院総合理工), K. Ueda, T. Kohara, T. Mito: Nature of crossover between localized and itinerant $5f$ states

- in URu₂Si₂ evidenced by ²⁹Si-NMR measurement, Phys. Rev. B **96**, 195113 1-7 (2017)
- IV-2** N. Emi, R. Hamabata, T. Koyama, K. Ueda, T. Mito, Y. Kohori (千葉大院理), Y. Matsumoto (名工大), Y. Haga (原子力機構先端研), E. Yamamoto (原子力機構先端研), Z. Fisk (カリフォルニア大): NMR and NQR studies of URu₂Si₂ and isostructural nonmagnetic references, J. Phys.: Conf. Ser. **868**, 012014-1-5 (2017)
- V-1** 藤井拓斗, 八尾浩史 (三重大院工), 白津太助, 上田光一, 水戸 毅: NMR 測定による白金ナノ粒子の電子状態、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VI-1** 森 弘希, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理): CeB₆ の ¹¹B-NQR 測定による研究、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- VII-1** H. Alloul (パリ第 11 大), P. Wzietek (パリ第 11 大), T. Mito, D. Pontiroli (パルマ大), M. Aramini (ヘルシンキ大/パルマ大), M. Riccò (Parma 大), J.P. Itie (SOLEIL), E. Elkaim (SOLEIL): Mott Transition in the A15 Phase of Cs₃C₆₀: Absence of a Pseudogap and Charge Order, Phys. Rev. Lett. **118**, 237601-1-5 (2017)
- VII-2** Y. Kawasaki (徳島大理工), R. Morioka (徳島大理工), Y. Kishimoto (徳島大理工), K. Nakamura (徳島大理工), K. Nishiyama, T. Koyama, T. Mito, T. Baba (東大物性研), T. Yamauchi (東大物性研), M. Isobe (Max Planck Inst.), Y. Ueda (豊田 PCRI): ⁵¹V-NMR study of charge order induced by cation order in δ -Ag_{2/3}V₂O₅, J. Phys.: Conf. Ser. **807**, 062001-1-6 (2017)
- VII-3** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫: CDW と超伝導を示す Lu₅Ir₄Si₁₀ の NMR による電子状態の研究 IV、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VII-4** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫: CDW と超伝導を示す Lu₅Ir₄Si₁₀ の NMR による電子状態の研究 V、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年
- VIII-1** 藤井拓斗, 赤浜裕一, 上田光一, 水戸 毅: 黒リンにおける半導体-半金属転移近傍の ³¹P-NMR 測定による研究、日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学) 2017 年
- VIII-2** 藤井拓斗, 赤浜裕一, 上田光一, 水戸 毅: 黒リンにおける半導体-半金属転移近傍の ³¹P-NMR 測定による研究 II、日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学) 2018 年

大学院物質理学研究科

博士後期課程

江見直哉 : 多角的に観測する非局在性が強い f 電子状態の研究

博士前期課程

藤井拓斗 : 高圧下における黒リンの ^{31}P -NMR 測定による研究

森 弘希 : ミクロな視点から見た SmB_6 の La 置換効果

中西隆将 : 多段相転移を示す YbPd の NMR 測定による微視的研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (平成 28~30 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:16K05457
研究課題 「希土類化合物において密接に関連する価数・磁性・輸送特性の
微視的、系統的研究」
研究代表者 水戸 毅
- 2 兵庫県立大学特別研究助成金 (平成 29 年度)
研究課題 電荷密度波転移と共存する超伝導相の研究
研究代表者 上田光一

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

池田修悟・小林寿夫
Ikeda, S. and Kobayashi, H.

我々は、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 SrFe_2As_2 , $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$ の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行った。常圧における SrFe_2As_2 は、200 K 近傍において正方晶から斜方晶への構造相転移と Fe サイトの反強磁性秩序を同時に示す。静水圧により両相転移温度は減少し、約 5 GPa(= P_{c1}) 以上 8 GPa(= P_{c2}) 以下でバルクの超伝導が発現する。ここで我々は、 SrFe_2As_2 に対して高圧力下 X 線回折実験を行い、圧力誘起超伝導状態における結晶構造の決定を試みた。その結果 8 K における粉末 X 線プロファイルでは、 P_{c1} 以下では構造相転移に伴い (202) と (022) によるピークの分裂が観測されるが、超伝導を示す P_{c1} 以上ではシングルピークであることが分かった。ただしそのシングルピークの幅は広がっており、興味深いことに P_{c2} 以上で鋭くなる。以上の結果は、圧力誘起超伝導状態と P_{c2} 以上における高圧正方晶相 (常伝導) との結晶構造は異なることを示している。今後は、圧力誘起超伝導状態、結晶構造及び磁性との相関を調べるため、核共鳴前方散乱実験を行う予定である。

次に Co 置換系 EuFe_2As_2 の Eu^{2+} イオンによる局在 4f 電子の磁性と超伝導の相関に関する研究を行った。現在までの研究により、Co 置換系 $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ の超伝導転移温度 T_{sc} は、磁場により上昇することが報告されている。磁化が飽和する前に T_{sc} が最大値を示すことから、磁場による Eu サイトの磁気構造の影響が指摘されている。ここで我々は、母物質である EuFe_2As_2 と EuCo_2As_2 を育成し、それらを原料にして Co 置換 EuFe_2As_2 の単結晶育成を試みた結果、Co 置換量が約 10% の単結晶試料を育成することができた。この結晶を用いて T_{sc} の磁場依存性を測定したところ、我々の試料においても磁場による T_{sc} の増加が観測された。ただし過去の報告と異なり、 T_{sc} が最大となる磁場は磁化が飽和する磁場に一致する。従って磁場による T_{sc} の増加の起源として、Eu サイトの磁気構造の変化だけでなく、伝導電子に対する Eu サイト及び Fe サイトの分子場の異方性、または超伝導の臨界磁場の異方性等が考えられる。

現在までに我々は、鉄ヒ素系超伝導体だけでなく $\text{K}_{0.66}\text{Fe}_{1.75}\text{S}_2$ を中心とした硫黄やセレンを含む鉄系高温超伝導体のメスバウアー分光を行い、その電子状態の研究を行っている。その結果、メスバウアー分光から見積もられるセンターシフトと電場勾配を用いれば、超伝導と非超伝導体をスケールできることが分かった。今後はこのプロットの適用性をより確認するために、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の磁場中メスバウアー分光測定等を行う予定である。

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

池田修悟・小林寿夫

Ikeda, S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、重い電子系 Yb 化合物において初めて超伝導状態が観測された β -YbAlB₄ ($T_c = 80$ mK) とその類似の化合物である α -YbAlB₄ の低温・高圧力・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer分光測定の研究を展開した。

低温・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer分光測定及び構造解析の結果、 β -YbAlB₄ では外部磁場に量子臨界性の抑制に、価数揺動時間スケールの変化と Yb 4f 電子と伝導電子の異方的混成効果が強く関係していることを示した。一方、 α -YbAlB₄ では、磁場誘起の Yb 4f 電子の四極子モーメントの変化を直接観測することに成功した。 α -YbAlB₄ での磁場誘起の Yb 4f 電子の四極子モーメントの変化と結晶構造の関係を実験的に明らかにするために、単結晶低温・磁場中 X 線回折測定も併せて行った。その結果、わずかな回折強度の磁場依存性を観測したが、その変化による原子位置変化だけでは、低温・磁場中 ¹⁷⁴Yb 放射光メスbauer分光測定の結果を説明できなことを明らかにした。

III 3d 遷移金属酸化物・化合物の物性研究

Study of Magnetism in 3d Transition Metal Compounds

池田修悟・小林寿夫

Ikeda, S. and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、M 型フェライト化合物に関する実験研究を行った。M 型フェライト化合物に関しては、既に基礎的、実用的な研究が多くの実験手法を用いて行われている。しかし、全ての実験結果が矛盾なく説明されているわけではない。永久磁石材料の主成分化合物である Sr サイトを La で置換した M 型フェライト化合物の ⁵⁷Fe メスbauer・スペクトルの磁場依存性測定を行った。解析から得られた、超微細相互作用定数の磁場依存性は、単純な Fe³⁺ イオン状態からは説明できないことが分かった。この結果を説明するためには、Fe イオンにわずかな残量軌道成分の存在が必要であり、実用磁石材料としての M 型フェライト化合物の磁気異方性を考察する上での重要な結果となった。Co K-edge X 線吸収・発光分光法と ⁵⁷Fe メスbauer分光法の測定結果から、Co 置換サイトを決定した。

ドイツ及びスペインの研究機関と共同で、温度・圧力誘起の金属-絶縁体転移を示す RNiO₃ の高圧力下 X 線回折及び X 線吸収・発光分光実験を行った。高圧力下 Ni K-edge X 線吸収・発光分光法の結果からは、絶縁体相では加圧とともに吸収エッジが低エネルギー

ギー側にシフトし、金属相ではその圧力依存性がほとんどないことが分かった。また、電氣的四重極遷移に関係し、 $3d$ 電子状態を直接観測していると考えられる、吸収ピークにおいても圧力誘起の金属-絶縁体転移での異常を観測した。これらの結果は、希土類イオンの置換による絶縁体-金属転移の機構と圧力誘起の絶縁体-金属転移の機構が異なることを示唆する重要な結果である。

IV 希土類化合物の磁性の研究

Study of Structure and Magnetism in Rare Earth Compounds under High Pressure

池田修悟・小林寿夫

Ikeda, S. and Kobayashi, H.

斜方晶 $Cmcm$ の結晶構造を持つ $EuTIn_4$ ($T: Ni, Pd$) は、 Eu^{2+} サイトが反強磁性転移を示す。両化合物とも反強磁性転移温度 T_N はほぼ同じであるが、 T_N 以下の磁気異方性と磁化曲線は大きく異なる。 $EuNiIn_4$ は、 b 軸方向が磁化容易軸の一軸異方性であり、 T_N 以下の b 軸方向の磁化曲線は 5T までに 4 つの多段磁気転移を示す。一方 $EuPdIn_4$ は、 ab 軸が磁化容易軸である面内磁気異方性を持ち、両軸の磁化曲線ではスピントリップ転移のみが観測される。ここで我々は、 $EuNi_{1-x}Pd_xIn_4$ の単結晶をインジウムを媒体としたフラックス法により育成し、磁気異方性と多段磁気転移の変化を調べた。仕込み比において Pd 置換量を $x=0.5$ まで増加させたところ、磁気異方性は一軸異方性を保つが、4 つの多段磁気転移は 2 つの磁気転移に減少することが分かった。 $x=0.5$ における中間相における磁化容易軸と困難軸の磁化の比は、スピントリップ転移前の $EuPdIn_4$ の値と同じである。従って今後 ^{151}Eu メスバウアー分光測定から、 $x=0.5$ における中間相とスピントリップ転移前の $EuPdIn_4$ の磁気構造を調べ、比較する予定である。

V (磁気) 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.

ドイツのグループとの共同研究として、Yb 系の重い電子系化合物 YbT_2Si_2 ($T= Co, Rh, Ir$) を対象に高分解能コンプトンプロファイルの角度依存測定を行い、その二次元再

構成解析から運動量密度分布及び電子占有数密度を求め、電子構造の研究を行っている。 $T = \text{Rh}$ の試料は、量子臨界現象を示す可能性が指摘されており、多くの関心を集めている。 $T = \text{Co, Ir}$ の試料での測定結果や、各試料に対応するバンド計算の結果、また、ドイツのグループによる光電子分光実験との比較を通じて、この系のフェルミ面の変遷や量子臨界へ至る筋道を明らかにしたい。

発表論文 List of Publications

- I-1** 南野良介・池田修悟・小林寿夫：「Sn フラックス法による $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の磁性と超伝導の Co 置換量依存性」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- I-2** 池田修悟・永澤延元・南野良介・大浦桃子・亀掛川卓美 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・小林寿夫：「鉄系超伝導体 SrFe_2As_2 高圧力下粉末 X 線回折実験」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- I-3** 池田修悟・永澤延元・南野良介・大浦桃子・亀掛川卓美 (KEK-PF)・岸本俊二 (KEK-PF)・河口沙織 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・小林寿夫：「圧力下超伝導における SrFe_2As_2 の磁性と構造」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）
- I-4** Y. Tsuchiya, S. Ikeda, X.-W. Zhang(KEK-PF), S. Kishimoto(KEK-PF), T. Kikegawa (KEK-PF), N. Hirao(JASRI), S.I. Kawaguchi(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and H. Kobayashi: Pressure-induced Phase Transition in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$. J. Phys. Soc. Jpn. **86** (2017) 033705-1-4.
- II-1** 大浦桃子・池田修悟・増田亮 (京大)・小林康浩 (京大)・瀬戸誠 (京大)・依田芳卓 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・河口沙織 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・鈴木慎太郎 (東大)・久我健太郎 (東大)・中辻知 (東大)・小林寿夫：「重い電子系化合物 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の低温における圧力・磁場下物性」日本物理学会 2017 年秋季大会（岩手大学 2017 年 9 月）
- II-2** 大浦桃子・池田修悟・田中良和 (理研)・玉作賢治 (理研)・増田亮 (京大)・小林康浩 (京大)・瀬戸誠 (京大)・依田芳卓 (JASRI)・鈴木慎太郎 (東大)・久我健太郎 (東大)・中辻知 (東大)・小林寿夫：「重い電子系化合物 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の低温における磁場下物性」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）
- II-2** 小林寿夫・大浦桃子・池田修悟・増田亮 (京大)・小林康浩 (京大)・瀬戸誠 (京大)・玉作賢治 (理研)・依田芳卓 (JASRI)・鈴木慎太郎 (東大)・久我健太郎 (東大)・中辻知 (東大)「価数揺動物質 YbAlB_4 の低温・高圧力下 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分法による研究」日本物理学会第 73 回年次大会（東京理科大 2018 年 3 月）

- II-3** H. Kobayashi, S. Yamaoka, S. Ikeda, Y. Yoda, N. Hirao(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), and A. Ochiai(東北大): Charge ordering in Sm_4Bi_3 under pressure J. Phys.: Conf, Series **950** (2017) 042035.
- II-4** M. Oura, S. Ikeda, R. Masuda(京大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda (JASRI), N. Hirao(JASRI), S.I. Kawaguchi(JASRI), Y. Ohishi(JASRI), S. Suzuki(東大), K. Kuga(東大), S. Nakatsuji(東大), and H. Kobayashi: Valence fluctuating compound $\alpha\text{-YbAlB}_4$ studied by ^{174}Yb Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction using synchrotron radiation. Physica B **536** (2018) 162–164.
- III-1** 永澤延元・池田修悟・河口沙織 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・平岡望 (JASRI)・浦瀬真人 (阪府大)・池野豪一 (阪府大)・J.A. Alonso(マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope(マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid(ケルン大)・小林寿夫:「価数不均化を示す RNiO_3 の Ni の電子状態」日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)
- III-2** 永澤延元・池田修悟・河口沙織 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・平岡望 (JASRI)・浦瀬真人 (阪府大)・池野豪一 (阪府大)・J.A. Alonso(マドリッド大)・M.J. Martinez-Lope(マドリッド大)・M.M. Abd-Elmeguid(ケルン大)・小林寿夫:「 RNiO_3 (R : 希土類) の圧力誘起金属 絶縁体転移と Ni の電子状態」日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大 2018 年 3 月)
- III-3** H. Kobayashi: 「Unusual magnetic ordered metallic state in EuNiO_3 under pressure.」 XXIV Congress of Inter. Union of Crystallography (Hyderabad India, August 2017)
- III-4** M. Oura, N. Nagasawa, S. Ikeda, A. Shimoda(京大), T. Waki(京大), Y. Tabata(京大), H. Nakamura(京大), N. Hiraoka(JASRI), and H. Kobayashi: ^{57}Fe Mössbauer and Co $K\beta$ x-ray emission spectroscopic investigations of La-Co and La substituted strontium hexaferrite. J. Appl. Phys. **123** (2018) 033907-1–6.
- V-1** 小泉昭久・M. Guttler (ドレスデン大)・D. Vyalikh (ドレスデン大)・K. Kummer (ESRF)・C. Geibel (マックス・プランク)・久保康則 (日大文理)・辻 成希 (JASRI)・櫻井吉晴 (JASRI) :「コンプトン散乱二次元再構成実験による YbRh_2Si_2 の電子構造の研究」日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

永澤 延元 元素選択的手法を用いた遷移金属酸化物における電子状態の研究

博士前期課程

大浦 桃子 重い電子系化合物 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の圧力下結晶構造と磁場中電子状態に関する研究
 南野 良介 $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の単結晶育成と超伝導転移温度の特異な磁場依存性

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究
研究課題 局在多極子と伝導電子の相関効果
研究分担者 小林寿夫

- 2 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (C)
研究課題 価数揺動 Y b 化合物の特異な価数揺動ダイナミックスと量子臨界性に関する研究
研究代表者 小林寿夫
研究分担者 池田修悟

I 高輝度放射光 X 線を用いた光物性研究

Photophysics using brilliant synchrotron X-ray beam

田中義人・長谷川尊之
Tanaka, Y., Hasegawa, T.

放射光 X 線光源の時間特性と高い強度を利用して、物質の高速光応答の研究を進めている。特に、無機単結晶を対象とした光誘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標としている。手法としては、ピコ秒・フェムト秒の時間分解能をもつ X 線回折法および光電子分光法に加え、近赤外分光法も取り入れている。対象はシリコン、ヒ化ガリウムといった代表的な半導体単結晶の他、磁性体や構造相転移物質である。当該年度では、SPring-8 および SACLA を用いて、高繰り返しパルスによる時間分解硬 X 線光電子分光法の開発と、それを用いたレーザー励起によるバンドベンディングの時間変化、および X 線照射による半導体のバンドギャップ付近の光学特性を調べた。X 線励起近赤外分光では、再生増幅器を用いて大強度化されたフェムト秒レーザーパルスをサファイア結晶に集光することによって広帯域化された光をプローブ光として、SPring-8 の大電流バンチ運転による大強度 X 線パルス照射したヒ化ガリウム薄膜に対して、近赤外過渡吸収測定を行った。その結果、kHz の繰り返しでの大強度 X 線パルス照射で、過渡的なバンドギャップ変化が観測された。

II フェムト秒レーザー分光装置の整備と開発

Development of femtosecond laser spectrometer

田中義人
Tanaka, Y.

フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅器の設置を行い、繰り返し 1 kHz でパルスエネルギー 0.6 mJ の出力が得られるよう調整した。また、パルス幅を計測できるように、シングルショットオートコリレーターを自作し、パルス幅が約 150 fs であることを確認した。さらに、このレーザーシステムによるポンプ・プローブ分光システムの開発を行った。再生増幅器の出力をビームスプリッターにより 2 系統に振り分け、ポンプ光路には光学遅延を設置し、プローブ光路側にはサファイア結晶に集光して広帯域化する光学系を設置した。光学遅延は、1 ns 程度まで遅延が達成できるよう複数回ビームが往復する方式を採用し製作した。また、プローブ光は、ヒ化ガリウムのバンドギャップ近傍の吸収スペクトルの形状が計測できる範囲をカバーできるよう調整を行った。このポンプ・プローブシステムを用いてヒ化ガリウム薄膜に対して近赤外過渡吸収測定を行い、フェムト秒分光システムの実証を行った。

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、偏極希ガス溶液中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 半導体ナノ構造膜のテラヘルツキャリアダイナミクス

Terahertz-range carrier dynamics in semiconductor nanostructured films

長谷川尊之・田中義人
Hasegawa, T., Tanaka, Y.

フェムト秒レーザーで励起された半導体中のキャリアは、励起条件を反映して、複雑に時間発展する。本研究では、ナノ・マイクロメートルスケールで構造制御した半導体を主対象として、構造特有のサブピコ秒（テラヘルツ）キャリア過渡現象を明らかにすること、ならびにその制御の指針を得ることを目的としている。実験は、フェムト秒レーザーを光源とした時間分解ポンプ・プローブ計測およびテラヘルツ電磁波波形計測を主体としている。現在では、GaAs ナノ構造膜を主対象として、キャリア輸送過程およびコヒーレントフォノン・プラズモン結合系のテラヘルツ電磁波放射応答を詳細に調べている。

VI 半導体ナノ粒子塗布膜の光電流特性

Photocurrent characteristics in semiconductor nanoparticle films

長谷川尊之・田中義人
Hasegawa, T., Tanaka, Y.

半導体ナノ粒子の溶液を塗布することで形成される薄膜構造では、ナノ粒子の粒径や表面修飾基の制御によって、多様な電子輸送プロセスが発現することが期待される。本研究では、シリコンナノ粒子塗布膜を電極付基板上に作製し、半導体レーザーまたは広帯域ランプ光源を用いた光電流応答の測定から、光励起電子の生成効率および輸送プロセスを調べている。現在では、高い空間・エネルギー分解能の光電流スペクトル計測システムを構築し、塗布膜試料の光電流スペクトルを精密に測定している。

発表論文 List of Publications

- I-1** 木村彩人, 田中義人, 長谷川尊之, 高阪勇輔, 大隅寛幸: **光渦によるカイラル結晶構造への歪導入**, 応用物理学会第 78 回学術講演会 (福岡国際会議場 2017 年 9 月)
- I-2** 大隅寛幸, 高阪勇輔, 田中義人, 長谷川尊之, 木村彩人: **カイラル磁性体への光渦照射効果の走査型 X 線顕微鏡観察**, 日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)
- I-3** A. Verna, G. Greco, V. Lollobrigida, F. Offi, L.-P.Oloff, Y. Tanaka, G. Panaccione, M. Oura, G. Stefani: **Space-charge effects in time-resolved photoelectron spectroscopy with free-electron laser radiation**, FisMat2017 (Trieste, Italy, Oct. 2017)
- I-4** 田中義人: **高輝度放射光 X 線を用いた半導体光物性研究 -高速光歪効果と X 線励起分光特性-**, 多重極限物質科学研究センター研究発表会 (姫路市民会館 2018 年 1 月)
- I-5** 永島麻紀, 田中健太, 福山祥光, 安田伸広, 長谷川尊之, 田中義人: **放射光パルス X 線照射下の GaAs 単結晶の時間分解近赤外分光** 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば国際会議場 2018 年 1 月)
- I-6** 大隅寛幸, 高阪勇輔, 木村彩人, 長谷川尊之, 田中義人: **走査型 X 線顕微鏡による B20 型不斉結晶のカイラリティドメイン観察** 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば国際会議場 2018 年 1 月)
- I-7** 松波雅治, 大浦正樹, A. Chainani, L.-P. Oloff, 藤森伸一, 田中義人, 松下龍樹, 白石龍太郎, 富樫格: **時間分解硬 X 線光電子分光による重い電子系における価数転移・価数揺動現象の動的観測**, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, 早期公開既公開版 (2018)
- I-8** 山本航平, 久保田雄也, 平田靖透, 田久保耕, 上村洋平, 田中健太, 西村渉, 大河内拓雄, 鈴木基寛, 片山哲夫, 富樫格, 玉作賢治, 矢橋牧名, 田中義人, 関剛斎, 高梨弘毅, 和達大樹: **Pt L 端時間分解 X 線磁気円二色性測定でみる FePt 薄膜の磁化ダイナミクス** 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会 (早稲田大学 2018 年 3 月)
- III-1** N. Sekiguchi, T. Sato, K. Ishikawa, and A. Hatakeyama: **Spectroscopic study of a diffusion-bonded sapphire cell for hot metal vapors**, Applied Optics **57**, 52-56 (2018)
- IV-1** K. Ishikawa: **Vapor pressure of alkali-metal binary alloys in glass cells**, Calphad **59**, 40-46 (2017)
- V-1** T. Hasegawa, N. Fujimura(阪府大), and M. Nakayama(阪市大): **Ultrafast dynamics of coherent optical phonon correlated with the antiferromagnetic transition in a hexagonal YMnO₃ epitaxial film**, Appl. Phys. Lett. **111**, 192901 (2017)

- V-2 奥島雄大, 長谷川尊之, 中山正昭 (阪市大), 田中義人: **GaAs エピタキシャル構造における二種類の THz 現象共存下での電磁波放射応答**, 日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)
- V-3 長谷川尊之, 小島磨 (神戸大): **GaAs 量子井戸における励起子スペクトルに基づいた量子ビートダイナミクスの解析**, 日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大学 2017 年 9 月)
- V-4 奥島雄大, 長谷川尊之, 中山正昭 (阪市大), 田中義人: **GaAs エピタキシャル構造におけるキャリア輸送と縦光学フォノン-プラズモン結合モードに由来したテラヘルツ電磁波放射の比較解析**, 第 28 回光物性研究会 (神戸大学 2017 年 12 月)
- V-5 長谷川尊之, 小島磨 (神戸大): **励起子スペクトルによる量子ビートの電場効果の解析**, 第 28 回光物性研究会 (神戸大学 2017 年 12 月)
- V-6 長谷川尊之: **半導体ナノ構造膜から放射されるテラヘルツ波の光計測**, 第 23 回異分野融合若手研究者 Science and Technology クラブ (姫路じばさんびる 2018 年 1 月)
- V-7 長谷川尊之, 奥島雄大, 中山正昭 (阪市大), 田中義人: **電子過剰エネルギーによる GaAs エピタキシャル構造からのテラヘルツ電磁波放射の制御**, 日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学 2018 年 3 月)
- VI-1 吉角龍一, 長谷川尊之, 田中義人, 田中一生, 名古屋渉, 佐藤井一: **表面修飾されたシリコンナノ粒子で形成される薄膜の光学的・電気的特性**, 日本物理学会第 73 回年次大会 (東京理科大学 2018 年 3 月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 木村彩人 : 光渦ビームを用いた物質構造の光誘起制御
 永島麻紀 : 半導体における X 線励起分光計測
 奥島雄大 : テラヘルツ波を用いた半導体物性研究
 上田忠彌 : 放射光時間分解光電子分光計測
 田中健太 : 螺旋構造体におけるベクトルビームの透過特性
 吉角龍一 : シリコン薄膜素子における光電流応答特性

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 29-31 年度) 基盤研究 (B)
 課題番号 17H02823
 研究課題 X 線自由電子レーザー誘起スピン偏極状態の生成と超高速磁気ダイナミクスの研究
 研究分担者 田中義人 (代表者 鈴木基寛)
- 2 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 28-30 年度) 基盤研究 (B)
 課題番号 16H04030
 研究課題 気体原子スピン状態を凝縮系へ移す: 超偏極セパレータの開発
 研究代表者 石川 潔

I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究

Development of X-ray Microscopes and the Applications to Material and Life Sciences

高山裕貴・籠島 靖

Takayama, Y., Kagoshima, Y.

物質機能の基盤となる空間階層構造を高い時空間分解能で可視化することを目指し、X線光学素子および光学系の開発とX線顕微イメージングへの応用を展開している。材料や生体の機能メカニズムの理解には、対象の構造をマクロな構造から電子状態に至るまで広い空間スケールに亘って可視化することが重要である。これまでに、SPring-8兵庫県IDビームラインBL24XUにおいて、ゾンプレートを用いた走査型X線顕微鏡や広視野結像型X線顕微鏡を開発し、高度化を進めている。走査型顕微鏡では、蛍光X線による極微量元素空間分布と広角X線回折による局所構造分布をサブミクロン分解能で同時マッピング可能とし、様々な機能性材料の構造解析へ応用した。結像型顕微鏡では、特に密度差の小さい試料において、デフォーカス撮像法と波動光学計算を組み合わせることで従来法より数倍高い空間分解能かつ自然なコントラストでイメージングできることを見出し、実用化を進めている。また、結像光学素子の加工精度限界を超える、ナノメートル分解能での構造可視化を目指し、コヒーレントX線回折イメージング法を開発を行っている。本手法はコヒーレントX線回折パターンから計算機アルゴリズムにより試料像を得る方法であり、従来技術では観察が極めて難しいサブミクロン金属粒子中の空孔構造などを30 nmより高い空間分解能で可視化することに成功している。本手法にマイクロ集光ビームによるスキャン測定を導入して広視野化を図り、50 nm線幅を十分解像可能な像を得ることに成功した。

回折限界サイズのX線集光ビームを生成する場合やコヒーレントX線回折イメージング法などを行う場合、入射X線ビームのビーム特性を評価しておくことが重要である。現在、ビーム特性としてデュモンド図形(DuMond diagram)と位相空間(phase space)のマッピング測定に関する研究を行っている。これにより、入射X線ビームの水平・鉛直両方向のエミッタンスを実験的に求めることを目指している。

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、シリコン基板上的酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロッピングカーブ測定、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。

III 放射光ナノテクセンター運営への参画

Participation in Synchrotron Radiation Research Nanotechnology Center

籠島 靖・津坂佳幸・高山裕貴
Kagoshima, Y., Tsusaka, Y. Takayama, Y.

兵庫県では、放射光研究における産業利用を促進するため、平成 10 年度に 1 本目の県専用ビームラインである BL24XU の供用を開始し、マイクロビームを使った各種イメージング・局所分析等に対応し、具体的な研究成果を挙げてきた。その後、産業界においてより製品化に直結する技術開発段階での材料分析ニーズが増加し、また材料利用技術の高度化に伴って、新しい機能を有する材料の開発等が盛んになってきたことなどから、BL24XU が有する手法に加え、小角 X 線散乱、広域 X 線吸収微細構造解析、高精度粉末 X 線回折、単色 X 線トポグラフィ等の手法についても対応すべく、2 本目の県専用ビームラインである BL08B2 を建設し、平成 17 年度より供用を開始した。平成 20 年 1 月には、SPring-8 の利用企業等を支援し、多様な共同研究プロジェクトの拠点となる兵庫県放射光ナノテク研究所の供用を開始した。

これら施設の管理・運営については、BL24XU の供用開始当初から公益財団法人ひょうご科学技術協会が兵庫県からの委託を受けて実施してきたが、平成 25 年度から公立大学法人兵庫県立大学が、放射光ナノテクセンターとして実施することとなった。本研究室の教員は、放射光ナノテクセンターの連携教員としてその運営に参画している。

発表論文 List of Publication

I-1 Yuki Sekiguchi(慶應大), Amane Kobayashi(慶應大), Yuki Takayama, Mao Oide(慶應大),

- Asahi Fukuda(慶應大), Takahiro Yamamoto(慶應大), Koji Okajima(慶應大), Tomotaka Oroguchi(慶應大), Takeshi Hirakawa(東京理科大), Yayoi Inui(東京理科大), Sachihiko Matsunaga(東京理科大), Masaki Yamamoto(理研) and Masayoshi Nakasako(慶應大), Coherent X-ray diffraction imaging of Cyanidioschyzon merolae, in Cyanidioschyzon merolae: A New Model Eukaryote for Cell and Organelle Biology, Chapter 15, Springer (2017). [査読有]
- I-2 Yuki Takayama, Yuki Takami, Keizo Fukuda, Takamasa Miyagawa, Yoshimasa Urushihara, Shigeo Kuwamoto and Yasushi Kagoshima, Coherent X-ray Diffraction Imaging at SPring-8 Hyogo Beamline BL24XU, The 24th Congress of the International Commission for Optics, Tokyo, Japan, Aug. 2017.
- I-3 Hikaru Hayakawa, Atsushi Mineshige, Takuma Nishimoto, Akie Heguri, Tetsuo Yazawa, Yuki Takayama, Yasushi Kagoshima, Hidekazu Takano, Shingo Takeda(SES) and Junji Matsui, Preparation of Lanthanum Silicate Electrolyte with High Conductivity and High Chemical Stability, 21st International Conference on Solid State Ionics, Padua, Italy, Jun. 2017.
- I-4 Yuki Takayama, Yuki Takami, Takamasa Miyagawa and Yasushi Kagoshima, Coherent X-ray Diffraction Imaging at SPring-8 Hyogo Beamline BL24XU, International Conference on X-ray Optics and Application 2017, Yokohama, Japan, Apr. 2017.
- I-5 H. Takano, K. Sumida, H. Hiroto, T. Koyama, S. Ichimaru, T. Ohchi, H. Tanenaka, and Y. Kagoshima, Hard X-ray multilayer zone plate with 25-nm outermost zone width, Journal of Physics: Conference Series **849**, 012052 (2017) (3 pages). [査読有]
- I-6 Y. Kagoshima, T. Miyagawa, S. Kagawa, S. Takeda and H. Takano, Measurement of synchrotron radiation phase-space beam properties to verify astigmatism compensation in Fresnel zone plate focusing optic, Rev. Sci. Instrum. **88**, 086110 (2017) (3 pages).
- I-7 宮川天将, 香川咲貴, 竹田晋吾, 高山裕貴, 籠島 靖: 「位置-角度-波長の3次元空間における放射光ビームの特性評価に関する研究」、第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018年1月つくば国際会議場
- I-8 籠島 靖: 「ディープフォーカスゾーンプレートの提案」、第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2018年1月つくば国際会議場
- I-9 籠島 靖: 「ディープフォーカスゾーンプレートの提案」、第13回X線結像光学シンポジウム、2017年11月、筑波大学
- II-1 M. Imanishi, T. Yoshida, T. Kitamura, K. Murakami, M. Imade, M. Yoshimura, M. Shibata, Y. Tsusaka, M. Matsui and Y. Mori, Homoepitaxial Hydride Vapor Phase Epitaxy Growth on GaN Wafers Manufactured by the Na-flux Method, Cryst. Growth Des. **17**, 3806 (2017) (6 pages). [査読有]
- II-2 津坂佳幸、鶴丸哲也、松井純爾: 「Si中ミスフィット転位のバーガスベクトル決定に有利な多波回折明視野X線トポグラフィ」、X線トポグラフィ研究会、2017年8月、大阪大学吹田キャンパス

- II-3 堀川智之、菊地慧、仙田剛士、藤森洋行、津坂佳幸、松井純爾：「放射光 X 線散漫散乱法による Si 結晶中の酸素析出物解析」、第 14 回 SPring-8 産業利用報告会、2017 年 8 月、川崎市産業振興会館
- II-4 鶴丸哲也、水落博之、鎌本春花、津坂佳幸、籠島靖、松井純爾：「Si 中ミスフィット転位のパーガースペクトル決定に有利な多波回折明視野 X 線トポグラフィ」、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月、福岡国際会議場
- II-5 水落博之、鶴丸哲也、津坂佳幸、松井純爾、今西正幸、今出完、森勇介：「多波回折明視野 X 線トポグラフィによる Na フラックス法 GaN 基板中転位の同定」、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月、早稲田大学

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 鶴丸哲也：多波回折明視野 X 線トポグラフィによる Si 中のミスフィット転位観察
- 宮川天将：位置-角度-波長の 3 次元空間における放射光ビームの特性評価に関する研究
- 鎌本春花：多波近似明視野トポグラフィによる SiC 基板の評価
- 福田敬三：ゾーンプレートを用いた X 線タイコグラフィ法の開発
- 水落博之：Na フラックス法 GaN 基板の結晶性評価

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 28-30 年度）基盤研究(C) 課題番号 16K05019
 研究課題 回折限界を超える X 線用回折格子型集光素子の提案とシミュレーションによる原理検証
 研究代表者 籠島 靖（代表者）
- 2 科学研究費補助金（平成 28-29 年度）若手研究(B) 課題番号 16K21621
 研究課題 ホログラフィック X 線回折イメージング法による単細胞藻類細胞分裂機構の研究
 研究代表者 高山裕貴（代表者）
- 3 独立行政法人科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 ALCA (先端的低炭素化技術開発) (平成 24 年度～30 年度)
 研究課題 省エネデバイス用 8 インチ超大口径 GaN ウェハ
 研究分担者 津坂佳幸
- 4 ひょうご科学技術協会（平成 29 年度）学術研究助成
 研究課題 材料・細胞試料の階層構造可視化に向けた広視野・高分解能 X 線顕微鏡の開発
 研究代表者 高山裕貴（代表者）

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.

水素貯蔵材料、イオン伝導材料、高温超伝導材料などの機能性材料の探索を目的として、新規水素化物の合成研究を進めている。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。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進めている。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Saitoh, S. Takagi(東北大), T. Sato(東北大), Y. Iijima(東北大), S. Orimo(東北大) : Synthesis of Novel Hydride $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ at High Temperature and Pressure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 22489-22495 (2018)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

森本勝太：高温高圧下の遷移金属合金水素化反応の放射光その場観察

宇野和仁：放射光その場観察を利用したアルミニウム-クロム合金水素化物の探索

谷上真惟：アルミニウム-遷移金属合金水素化物の高温高圧合成

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費助成事業（平成 25～29 年度）基盤研究(S) 課題番号：25220911

研究課題 高密度水素化物の材料科学

－水素の結合自由度を利用したハイドライド・ギャップの克服

研究分担者 齋藤寛之

- 2 文部科学省 光・量子融合連携研究開発プログラム（平成 25～29 年度）

研究課題 エネルギー貯蔵システム実用化に向けた水素貯蔵材料の量子ビーム融合研究

担当責任者 齋藤寛之

I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一
Sato, S.

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

II ナノ粒子組織体・分散系の物性

A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一
Sato, S.

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

III 光 CELIV 法に関する研究

Studies on Photo-CELIV measurements

田島裕之
Tajima, H.

光 CELIV 法は、サンドイッチ型接合デバイスに光照射で光キャリアを生成し、生じたキャリアを電場で抽出するという実験手法である。この実験は、解析法、実験手法を含めて世界的に注目され

ているが、われわれは極低温での実験を通して、基礎的な解析手法を確立した。現在この実験手法を有機薄膜太陽電池に適用し、必要に応じて磁場効果を調べて、励起子挙動の解明を目指した研究を進めている。

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・佐藤井一
Tajima, H., Sato, S.

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 有機伝導体および強相関電子系に関する研究

Studies on Organic Conductors and Strongly Correlated Electron System

田島裕之
Tajima, H.

鉄フタロシアニン分子は、分子が持つ4回対称性のために、軌道磁気モーメントの消失が起こっていないという特異的な性質を持つ分子である。この分子からなる有機伝導体においては、巨大負磁気抵抗、自発磁化、異方的磁化率など、各種の異常な磁気電導特性を示す。この物質の物性を調べるための各種実験を現在展開中である。

発表論文 List of Publications

- I-1 佐藤井一：多孔質シリコン膜形成用ナノ粒子インク，コンバーテック，526, 63 - 65 (2017).
- I-2 K. Tanaka, W. Nagoya, K. Moriki, S. Sato: Porous Silicon Film Formation from Silicon-Nanoparticle Inks: the Possibility of Influences of van der Waals Interactions on Uniform Film Formation, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, PO1-32 (福井, 2017. 6).
- I-3 W. Nagoya, K. Tanaka, K. Moriki, S. Sato: Influence of Ambient Gas on the Electrical Conduction of Porous Silicon films Produced from Silicon Nanoparticle Inks, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related

- Nanotechnologies, PO1-34 (福井, 2017. 6).
- I-4 K. Tanaka, W. Nagoya, K. Moriki, S. Sato: Jpn. J. Appl. Phys. 57, 02CC05 [4 pages] (2018).
- I-5 坪田秀平, 田中一生, 名古屋渉, 田邊彩枝, 本保すみれ, 森迫優, 佐藤井一: IV 族半導体ナノ粒子インクの作製とその塗布膜の電氣的評価, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 19p-P8-7 (東京, 2018.3).
- I-6 吉角龍一, 長谷川 尊之, 田中義人, 田中一生, 名古屋渉, 佐藤井一: 表面修飾されたシリコンナノ粒子で形成される薄膜の光学的・電氣的特性, 第 73 回日本物理学会年次大会講演要旨集 22a-PS-113 (東京, 2018.3).
- II-1 佐藤井一: シリコンナノ粒子インクー塗って作る新たなナノシリコン膜, クリーンテクノロジー, 27, 56 - 60 (2017).
- IV-1 H. Tajima, K. Yoshida, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada: "Estimation of the charge injection barrier at a metal/organic semiconductor interface based on accumulated charge measurement: the effect of offset bias voltages", J. Phys. Chem. C, 121 (2017) 14725-14730.
- IV-2 H. Tajima, N. Yasukawa, H. Nakatani, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada: "Estimation of hole injection barrier at the poly-3(hexylthiophene)/ metal interface using accumulated charge measurement", Org. Electronics, 51 (2017) 162-167.
- IV-3 宮本裕太, 吉田恵亮, 角屋智史, 佐藤井一, 山田順一, 田島裕之: 「金属/有機半導体界面における蓄積電荷測定: オフセット電圧の効果」応用物理学会 2017 秋季年会 (福岡国際会議場等 2017 年 9 月 5 日-8 日)
- IV-4 中谷比沙希, 安川直人, 角屋智史, 山田順一, 佐藤井一, 田島裕之: 「蓄積電荷測定法による金属/P3HT 界面の電荷注入障壁測定」応用物理学会 2017 秋季年会 (福岡国際会議場等 2017 年 9 月 5 日-8 日)
- IV-5 荻野晃成, 谷村利精, 佐藤井一, 横松得滋, 前中一介, 角屋智史, 山田順一, 田島裕之: 「光照射による H₂Pc の蓄積電荷測定」応用物理学会 2017 秋季年会 (福岡国際会議場等 2017 年 9 月 5 日-8 日)
- IV-6 大塚理人, 谷村利精, 荻野晃成, 角屋智史, 佐藤 井一, 横松得滋, 前中一介, 山田順一, 田島裕之: 「光照射下での金属/フラーレン界面における蓄積電荷測定」応用物理学会 2017 秋季年会 (福岡国際会議場等 2017 年 9 月 5 日-8 日)
- IV-7 田島裕之, 角屋智史, 佐藤井一, 大塚理人, 荻野晃成, 横松得滋, 前中一介, 山田順一: 「蓄積電荷測定法による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定」応用物理学会 2017 秋季年会 (福岡国際会議場等 2017 年 9 月 5 日-8 日)
- IV-8 高嶋航平, 角屋智史, 久保和也, 田島裕之, 山田順一: 「DCNQI 骨格に基づく n 型有機薄膜トランジスタ」分子科学討論会 (東北大学川内北キャンパス 2017 年 9 月 15 日~9 月 18 日)
- IV-9 眞埜将太郎, 角屋智史, 久保和也, 田島 裕之, 山田 順一: 「非対称 BTBT を用いた有機薄膜トランジスタ」分子科学討論会 (東北大学川内北キャンパス 2017 年 9 月 15 日~9 月 18 日)

日)

- IV-10 角屋智史、大塚理人、荻野晃成、佐藤井一、横松得滋、前中一介、山田順一、田島裕之：「蓄積電荷測定法による金属電極・有機半導体界面の電荷注入障壁測定」分子科学討論会（東北大学川内北キャンパス 2017年9月15日～9月18日）
- IV-11 田島裕之、角屋智史、山田順一、佐藤井一、大塚理人、荻野晃成、横松得滋、前中一介：「蓄積電荷測定法による有機半導体／金属界面の電荷注入障壁測定」日本物理学会 2017年秋季大会（岩手大学 2017年9月12日－15日）
- V-1 K. Torizuka, Y. Uwatoko, M. Matsuda, G. Yoshida, M. Kimata, H. Tajima: "Weak-ferromagnetic response of d electrons, and antiferromagnetic Response of Electrons in TPP[Mn(Pc)(CN)₂]₂ in torque magnetometry experiments", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** (2017) 114709-1-10.
- V-2 H. Udono, M. Imai, S. Kojima, T. Kume, K. Tanigaki, and H. Tajima: "Optical transmittance and reflectance studies and evidence of weak electron - phonon interaction in Type-I Ge clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀", *J. Appl. Phys.*, **121** (2017) 175105-1-5.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 大塚 理人：蓄積電荷測定法による有機半導体／金属界面における電荷注入障壁測定
- 白津 太助：プラズモニック金属ナノ構造体の磁気光学応答
- 田中 一生：固体表面におけるシリコンナノコロイドの膜化／凝集化－ハマカー定数との関連性
- 名古屋 渉：シリコンナノコロイドから作製した導電性シリコンナノ構造膜

科学研究費補助金等

文部科学省科学研究費補助金（平成 27～29 年度）基盤研究（C） 課題番号：15K05994
研究課題 シリコンナノ粒子インクによるプリンタブル多孔質シリコン膜
研究代表者 佐藤井一

ひょうご科学技術協会学術助成金（平成 29 年度） 課題番号：29014
研究課題 変位電流法を用いた有機薄膜の電荷注入障壁測定技術の開発
研究代表者 田島裕之

I 新しい有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の 開発と研究

Development and study of new organic molecular metals, superconductors, and
magnetic conductors

山田順一・久保和也・角屋智史
Yamada, J., Kubo, K., Kadoya, T.

新しい有機分子性導体・磁性伝導体の開発を目指した研究と、当研究室で開発に成功した有機超伝導体の構造と物性の相関を解明するための研究を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1) 分極した新しい BEDT-TTF 塩に関する研究
- (2) キラル TTF ドナーを用いた新しい分子性導体に関する研究
- (3) 有機超伝導体 β -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ の次元性に関する研究
- (4) キラル体とラセミ体の TTF ドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (5) 圧力有機超伝導体 β -(BDA-TTP) $_2$ I $_3$ における磁気フラストレーションに関する NMR 研究
- (6) プロキシラジカルを用いた Ni(dmit) $_2$ 塩に関する研究
- (7) 新しい TTP ドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (8) キラル体とラセミ体の TTP ドナーを用いた分子性導体の電子相関制御に関する研究

さらに、物理有機化学大事典 (*Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*) の第 41 章 (Design of Conducting and Superconducting Organic Molecules) を執筆した。

II BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of organic superconductors based on BEDT-TTF

山田順一
Yamada, J.

有機分子性導体には、電子物性の異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示し、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して顕著な物性変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料のフロンティアを開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基礎的物性を総合的に理解するために、結晶構造がわかっている BEDT-TTF 系超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電子物性の関係を明らかにした。

III 有機電界効果トランジスタの作製と特性評価

Fabrication and characterization of organic field-effect transistors

山田順一・角屋智史・久保和也
Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (1) 高性能有機電界効果トランジスタ (OFET) を構築するためには、高移動度を示す新しい有機半導体の合成が不可欠である。本研究では、(i)分子のスタック方向に大きな重なり積分が見積もられた一次元性の強い DF-ET の移動度が $1.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であること、および(ii)擬三次元的な重なり積分が見積もられた BDH-TTP が高移動度 ($2.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことを踏まえて、DF-ET のアルキル誘導体および BDH-TTP の類縁体を新たに合成することに成功した。さらに、これらの新しい p 型半導体を用いて OFET を作製し、特性評価を行った。
- (2) BTBT 誘導体を始めとするチエノアセン系分子は優れたトランジスタ材料として知られており、BTBT 骨格に基づく材料開発が国内外で展開されている。その中でも、近年、非対称 BTBT における二量体型ヘリングボーン構造に注目が集まっている。本研究では、強い分子間相互作用が期待できるハロゲン原子を分子長軸方向に導入することにより、二量体型ヘリングボーン構造の実現を目指して研究を行った。これまでに、2-bromo-7-butyl-BTBT を合成してトランジスタ評価を行った結果、 $0.44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という値が得られている。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

Electrochromic materials based on low-molecular-weight metal complexes

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

エレクトロクロミック (EC) 材料は、航空機の遮光ガラスやフレキシブルカラーディスプレイに応用できる材料として期待されている。現在、様々な金属酸化物や有機高分子を基にした 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、非対称型金属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。ビピリジンとジチオレン配位子をもつ電気的に中性な平面 4 配位型白金錯体は、622 nm に HOMO-LUMO ギャップに起因する吸収帯をもち、薄緑色を示す。この錯体に +2.5 V の電圧を印加すると一電子酸化体を形成し、薄黄色に変化する EC 特性を示した。一電子酸化状態では 622 nm の吸収帯は減少し、新たに 500 nm 付近に吸収帯が現れた。この非対称型金属錯体の中性状態と一電子酸化状態のスイッチング速度は 1 秒以下であり、EC 材料として機能することを明らかにした。

V 超分子カチオン型柔粘性結晶を用いたマルチフェロイクス材料の開発

Development of multiferroic materials based on supramolecular structures in plastic crystals

久保和也・角屋智史・山田順一
Kubo, K., Kadoya, T., Yamada, J.

マンガン-クロムオキサレート錯体は、一般に結晶内において二次元ハニカム構造を形成する。マンガン-クロムオキサレート錯体の対カチオンとして、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニリニウムとクラウンエーテル誘導体から成る超分子カチオンを導入すると、アニオン錯体部位が二次元ハニカム構造を形成し、アニオン層とカチオン層が交互に配列することを明らかにした。マンガニオンとクロムイオンにそれぞれ存在する $S = 3/2$ と $S = 5/2$ のスピンの起因する強磁性転移が 5.0 K 付近で見られた。さらに、超分子カチオン部位の揺らぎに起因する誘電応答が 100 K と 200 K に見られた。このように、同一結晶において強磁性と誘電応答を共存させることに成功し、将来、マルチフェロイクス材料などの複合機能性材料の開発に繋がる成果を得た。

VI (EtMe₃Sb)[Pd(dmit)₂]の圧力下における電子状態の解明

Investigation of an electronic state of (EtMe₃Sb)[Pd(dmit)₂] under high pressure

久保和也
Kubo, K.

EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は常圧で Mott 絶縁体であるが、圧力印加により金属相が現れて金属-Mott 転移を示すことが期待される。しかし、圧力下で ¹³C NMR 測定を行ったところ、Mott 転移が通常の 1 次転移として観測されるのではなく、非常に遅い揺らぎをもつ電子状態として観測された。これは、これまでの Mott 転移の理解を超える現象であり、Griffiths phase とよばれる転移である。Griffiths phase は理論的に提唱されていたが、本研究によって初めて実験的に観測することに成功した。

VII 軽金属配位性高分子の構造制御

Structural diversification of light-metal coordination polymers

久保和也
Kubo, K.

4-(methylsulfonyl)benzoate に配位サイトとして中性かつ分極性のメチルスルフォニル基を導入した

架橋配位子を用いて、マグネシウムイオンとナトリウムイオンからなる多孔性配位高分子を合成し、金属イオンによる配位構造の変化とガス吸着挙動について検討した。

VIII 有機トランジスタ分子に基づく有機導体と分子間 トランスファー積分の評価

Organic conductors based on organic transistor molecules and investigation of intermolecular transfer integrals

角屋智史・久保和也・山田順一
Kadoya, T., Kubo, K., Yamada, J.

これまでに、優れた有機トランジスタ材料の基本骨格として知られている BTBT は高伝導性有機導体の構成成分としても有用であることを報告している。従来の有機導体とは異なり、(BTBT)₂XF₆ (X = P, As, Sb, Ta) は熱電材料として高いパワーファクターを示す。本研究では、BTBT の硫黄をセレンに置換した BSBS を用いて (BSBS)₂XF₆ (X = As, Sb) を作製することに成功し、熱起電力を測定して分子間トランスファー積分を評価した。その結果、分子軌道計算によって見積もられた値より大きな値が得られた。これまで、分子軌道計算によるトランジスタ分子間のトランスファー積分は中性状態の結晶構造を基にして見積もられてきた。しかし、トランジスタ分子は動作するときに電荷を帯びた状態になるので、トランジスタ分子に基づく有機導体の熱起電力測定は、そのトランジスタ分子の荷電状態でのトランスファー積分を評価する新しい手法となり得ることがわかった。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Akutsu (阪大院理), K. Ishihara, S. Ito, F. Nishiyama (阪大院理), J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリー大), Y. Nakazawa (阪大院理), “Anion polarity-induced self-doping in a purely organic paramagnetic conductor, α' - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)·H₂O where BEDT-TTF is bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and PO is the radical 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl,” *Polyhedron*, **136**, 23–29 (2017)
- I-2 J. R. Lopez (ノッティンガム・トレント大), L. Martin (ノッティンガム・トレント大), J. D. Wallis (ノッティンガム・トレント大), H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada, S. Nakatsuji, C. Wilson (ダイヤモンドライトソース Ltd.), J. Christensen (ダイヤモンドライトソース Ltd.), S. J. Coles (サウサンプトン大), “New semiconducting radical-cation salts of chiral bis(2-hydroxylpropylthio) ethylenedithioTTF,” *CrystEngComm*, **19**, 4848–4856 (2017)
- I-3 S. Yasuzuka (広島工大工), H. Koga (筑波大院数理), Y. Yamamura (筑波大院数理), K. Saito (筑波大院数理), S. Uji (物材機構), T. Terashima (物材機構), H. Akutsu (阪大院理), J. Yamada, “Dimensional Crossover and Its Interplay with In-Plane Anisotropy of Upper Critical Field in β -(BDA-TTP)₂SbF₆,” *J. Phys. Soc. Jpn.* (Editors' Choice) **86**, 084704–1–6 (2017)
- I-4 L. Martin (ノッティンガム・トレント大), J. D. Wallis (ノッティンガム・トレント大), M. Guziak

- (ノッティンガム・トレント大), P. Maksymiw (ノッティンガム・トレント大), F. Konalian-Kempf (ノッティンガム・トレント大), A. Christian (ノッティンガム・トレント大), S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu (阪大院理), “Enantiopure and racemic radical-cation salts of bis(2'-hydroxylpropylthio)(ethylenedithio)TTF with polyiodide anions,” *Dalton Trans.* **46**, 4225–4234 (2017)
- I-5 J. Yamada, H. Nishikawa (茨城大理理), “Design of Conducting and Superconducting Organic Molecules,” *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Ed. Z. Wang, Assoc. Eds. U. Wille, E. Juaristi, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Vol. 3, Chapter 41, 2133–2188 (2017)
- I-6 白旗崇 (愛媛大院理工)・モハマド サフワン ビン アリアス (愛媛大院理工)・木下直哉 (愛媛大院理工)・古田圭介 (愛媛大院理工)・山本貴 (愛媛大院理工)・内藤俊雄 (愛媛大院理工)・山田順一・御崎洋二 (愛媛大院理工) : 新規 π 縮小型 TTP ドナーの合成と性質、第 11 回分子科学討論会、仙台、9 月 15–18 日 (2017)
- I-7 五寶勝仁・角屋智史・久保和也・山田順一 : キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性、第 11 回分子科学討論会、仙台、9 月 15–18 日 (2017)
- I-8 竹原陵介 (東大院工)・中田耕平 (東大院工)・宮川和也 (東大院工)・角屋智史・山田順一・鹿野田一司 (東大院工) : 擬 2 次元有機モット転移物質 β -(BDA-TTP)₂I₃ の压力下電気抵抗率測定、日本物理学会 2017 年秋季大会、盛岡、9 月 21–24 日 (2017)
- I-9 T. Shirahata (愛媛大院理工), M. S. bin Alias (愛媛大院理工), N. Kinoshita (愛媛大院理工), K. Furuta (愛媛大院理工), T. Yamamoto (愛媛大院理工), T. Naito (愛媛大院理工), J. Yamada, Y. Misaki (愛媛大院理工): Synthesis, Structures, and Properties of New TTP Derivatives with Reduced π -System, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- I-10 H. Akutsu (阪大院理), K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリー大), Y. Nakazawa (阪大院理): A Strongly Polarized Organic Conductor, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- I-11 五寶勝仁・角屋智史・久保和也・山田順一 : キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性、第 4 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催、播磨理学キャンパス、11 月 18 日 (2017)
- I-12 伊藤壮一・坪広樹 (阪大院理)・角屋智史・山田順一・中辻慎一・中澤康浩 (阪大院理) : (PO-CONH-*m-N*-methylpyridinium)[Ni(dmit)₂]-CH₃CN の構造と物性、日本化学会第 98 春季年会、船橋、3 月 20–23 日 (2018)
- II-1 S. Tsuchiya (北大院工), K. Nakagawa (北大院工), J. Yamada, H. Taniguchi (埼玉大院理工), Y. Toda (北大院工), “Photoinduced phase separation with local structural ordering in organic molecular conductors,” *Phys. Rev. B* **96**, 134311–1–6 (2017)
- II-2 S. Uji (物材機構), Y. Fujii (物材機構), S. Sugiura (物材機構), T. Isono (物材機構), T. Terashima (物材機構), J. Yamada: Quantum Vortex Melting and Phase Diagram in Layered Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- II-3 S. Yasuzuka (広島工大), S. Uji (物材機構), T. Terashima (物材機構), K. Sugii (物材機構), J.

- Yamada, J. A. Schlueter (アルゴンヌ国立研究所): Effect of Dimensionality on Vortex Dynamics in Layered Organic Superconductors with d-Wave Paring Symmetry, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- III-1 竹井工貴・角屋智史・久保和也・田島裕之・山田順一：DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性、第 11 回分子科学討論会、仙台、9 月 15–18 日 (2017)
- III-2 西本拓史・角屋智史・久保和也・田島裕之・西川浩之(茨城大理理)・山田順一：BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性、第 11 回分子科学討論会、仙台、9 月 15–18 日 (2017)
- III-3 竹井工貴・角屋智史・久保和也・田島裕之・山田順一：DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性、第 4 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催、播磨理学キャンパス、11 月 18 日 (2017)
- III-4 西本拓史・角屋智史・久保和也・田島裕之・西川浩之(茨城大理)・山田順一：BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性、第 4 回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る！」、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催、播磨理学キャンパス、11 月 18 日 (2017)
- III-5 西本拓史・猪井翔太・角屋智史・久保和也・田島裕之・西川浩之(茨城大理)・山田順一：BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性、日本化学会第 98 春季年会、船橋、3 月 20–23 日 (2018)
- III-6 T. Kadoya, M. Otsuka, A. Ogino, S. Sato, T. Yokomatsu (兵庫県立大院工), K. Maenaka (兵庫県立大院工), J. Yamada, H. Tajima, “Estimation of Charge-Injection Barriers at the Metal/Pentacene Interface Through Accumulated Charge Measurement”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882–2888 (2017)
- III-7 H. Tajima, K. Yoshida, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada, “Estimation of the Charge Injection Barrier at a Metal/Organic Semiconductor Interface Based on Accumulated Charge Measurement: The Effect of Offset Bias Voltage”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725–14730 (2017)
- III-8 H. Tajima, N. Yasukawa, H. Nakatani, S. Sato, T. Kadoya, J. Yamada, “Estimation of Hole Injection Barrier at the Poly-3(hexylthiophene)/Metal Interface using Accumulated Charge Measurement”, *Org. Electron.* **51**, 162–167 (2017)
- III-9 田島裕之・角屋智史・佐藤井一・大塚理人・荻野晃成・横松得滋(兵庫県立大院工)・前中一介(兵庫県立大院工)・山田順一：蓄積電荷測定法による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、9 月 5–8 日 (2017)
- III-10 宮本裕太・吉田恵亮・角屋智史・佐藤井一・山田順一・田島裕之：金属/有機半導体界面における蓄積電荷測定：オフセット電圧の効果、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、9 月 5–8 日 (2017)
- III-11 中谷比沙希・安川直人・角屋智史・山田順一・佐藤井一・田島裕之：蓄積電荷測定法による金属/P3HT 界面の電荷注入障壁測定、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、9 月 5–8 日 (2017)
- III-12 荻野晃成・谷村利精・佐藤井一・横松得滋(兵庫県立大院工)・前中一介(兵庫県立大院工)・角屋智史・山田順一・田島裕之：光照射による H₂Pc の蓄積電荷測定、第 78 回応用物理学会

- 秋季学術講演会、福岡、9月5–8日(2017)
- III-13 大塚理人・谷村利精・荻野晃成・角屋智史・佐藤井一・横松得滋(兵庫県立大院工)・前中一介(兵庫県立大院工)・山田順一・田島裕之：光照射下での金属/フラーレン界面における蓄積電荷測定、第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡、9月5–8日(2017)
- III-14 角屋智史・大塚理人・荻野晃成・佐藤井一・横松得滋(兵庫県立大院工)・前中一介(兵庫県立大院工)・山田順一・田島裕之：蓄積電荷測定法による金属電極・有機半導体界面の電荷注入障壁測定、第11回分子科学討論会、仙台、9月15–18日(2017)
- III-15 眞埜 将太郎・角屋智史・久保和也・田島裕之・山田順一：非対称 BTBT 誘導体を用いた有機薄膜トランジスタ、第11回分子科学討論会、仙台、9月15–18日(2017)
- III-16 高嶋航平・角屋智史・久保和也・田島裕之・山田順一：DCNQI 骨格に基づく n 型有機薄膜トランジスタ、第11回分子科学討論会、仙台、9月15–18日(2017)
- III-17 田島裕之・角屋智史・大塚理人・吉田恵亮・荻野晃成・佐藤井一・横松得滋(兵庫県立大院工)・前中一介(兵庫県立大院工)・山田順一：蓄積電荷測定法による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手、9月21–24日(2017)
- III-18 眞埜 将太郎・角屋智史・久保和也・田島裕之・山田順一：非対称 BTBT 誘導体を用いた有機薄膜トランジスタ、第4回高校生のための科学講座「物質科学の世界を垣間見る!」、兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター主催、播磨理学キャンパス、11月18日(2017)
- IV-1 Y. Sagara (北大電子研), K. Kubo, T. Nakamura (北大電子研), N. Tamaoki (北大電子研), C. Weder (フリーブル大), “Unexpected Responses of Luminescent Molecular Materials Upon Simultaneous Exposure to Mechanical Force and Heat,” *Chem. Mater.* **29**, 1273–1278 (2017)
- IV-2 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研), J. Yamada: Development of new electrochromic materials based on unsymmetrical metal-dithiolene complexes, *JSPS Core-to-Core/Leverhulme Trust 7th Joint Workshop, Nagoya 2017, “Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems,”* Nagoya, Japan, November 20–21, (2017)
- IV-3 久保和也：低分子ジチオレン金属錯体を用いたエレクトロクロミック材料開発、平成29年度愛媛大院理工学日野研究会、松山、11月30日–12月1日(2017)
- IV-4 久保和也：低分子ジチオレン金属錯体を用いたエレクトロクロミック材料開発、平成29年度兵庫県立大学大学院物質理学研究科フロンティア機能物質創製センター第4回シンポジウム、播磨理学キャンパス、1月12日(2018)
- V-1 高橋仁徳(北大電子研)・大島雄(北大院環境化学)・久保和也・野呂真一郎(北大電子研)・武田定(北大院理)・芥川智之(東北大多元研)・中村貴義(北大電子研)：複数の回転障壁を持つ固有分子ローターの開発、平成28年度アライアンス(北海道大学・東北大学・東京工業大学・大阪大学・九州大学の共同研究ネットワーク)成果報告会、東京、6月1日(2017)
- V-2 高橋仁徳(北大電子研)・大島雄(北大院環境化学)・久保和也・野呂真一郎(北大電子研)・武田定(北大院理)・芥川智之(東北大多元研)・中村貴義(北大電子研)：3-fluoroadamantylammonium の結晶内分子回転の制御、低次元系光機能材料研究会第6回サマーセミナー2017、気仙沼、9月7–8日(2017)
- V-3 J. Chen (北大院環境化学), D. Nishide (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), R. Tsunashima (山口大理理), T.

- Nakamura (北大電子研): Structures and Magnetic Properties of Tri-Nuclear Lanthanoid Complexes Sandwiched by Lacunary Keggin Polyoxometalates, 錯体化学会第 67 回討論会、札幌、9 月 16–18 日 (2017)
- V-4 K. Takahashi (北大電子研), Y. Ohshima (北大院環境化学), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), S. Takeda (北大院理), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大電子研): Correlative Molecular Motion and Dielectric Response of Solid-State Supramolecular Rotator, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- V-5 J. Chen (北大院環境化学), D. Nishide (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研): Structures and Magnetic Properties of Sandwich-Type Lanthanoid-Containing Polyoxometals, *12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)*, Miyagi Zao, Japan, September 24–29 (2017)
- V-6 陳姣(北大院環境化学)・西出大輔(北大院環境化学)・藤林将(山口大理)・高橋仁徳(北大電子研)・久保和也・野呂真一郎(北大電子研)・中村貴義(北大電子研) : Structures of Carbon-Bridged Lanthanoid Triangles Containing Sandwich-type Polyoxometalates, 第 6 回錯体化学若手の会北海道支部勉強会、札幌、11 月 10 日 (2017)
- V-7 J. Chen (北大院環境化学), D. Nishide (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研): Sandwich-type polyoxometalates containing carbon-bridged Lanthanoid triangles coordinated by lacunary Keggin polyoxometalates, *JSPS Core-to-Core/Leverhulme Trust 7th Joint Workshop, Nagoya 2017, "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems,"* Nagoya, Japan, November 20–21, (2017)
- V-8 K. Takahashi (北大電子研), Y. Ohshima (北大院環境化学), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大電子研): Supramolecular cation structure and molecular flipping of (3-fluoroadamantaneammonium)(dibenzo[18]crown-6) in [Ni(dimit)₂] salt, *JSPS Core-to-Core/Leverhulme Trust 7th Joint Workshop, Nagoya 2017, "Organic Electronics of Highly-Correlated Molecular Systems,"* Nagoya, Japan, November 20–21, (2017)
- V-9 J. Chen (北大院環境化学), D. Nishide (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研): Structures of Carbon-Bridged Lanthanoid Triangles Sandwiched by Lacunary Keggin Polyoxometalates, The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium 極, 札幌、11 月 30 日–12 月 1 日 (2017)
- V-10 K. Takahashi (北大電子研), Y. Ohshima (北大院環境化学), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), S. Takeda (北大院工), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大電子研): Multiple Rotational Dynamics in Supramolecular Crystal of (3-Fluoroadamantylammonium)(Dibenzo[18]crown-6)[Ni(dimit)₂], The 18th RIES-HOKUDAI International Symposium 極, 札幌、11 月 30 日–12 月 1 日 (2017)
- V-11 J. Chen (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S. Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研): structures of Carbon-Bridged Lanthanoid Triangles Sandwiched by Lacunary Keggin Polyoxometalates, 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会、札幌、1 月 16–17 日 (2018)
- V-12 J. Chen (北大院環境化学), M. Fujibayashi (山口大理), K. Takahashi (北大電子研), K. Kubo, S.

- Noro (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研): Single Crystals of Sandwich-type Polyoxometalates Containing Carbonate-Bridged Tb Triangle with $(\text{CH}_3)_n\text{H}_{4-n}\text{N}^+$ ($n = 1-4$) Cations, 日本化学会第 98 春季年会、船橋、3 月 20-23 日 (2018)
- VI-1 T. Ito (東理大理), E. Watanabe (京大院人間環境), S. Maegawa (京大院人間環境), A. Tajima (理研), N. Tajima (東邦大理), K. Kubo, R. Kato (理研), K. Miyagawa (東大院工), K. Kanoda (東大院工), “Electronic Griffiths phase Realized at a metal-Mott insulator boundary in an organic system,” *Sci. Adv.* **3**, 1-6 (2017)
- VII-1 R. Ochi (高知大理), S. Noro (北大電子研), Y. Hijikata (名大院理), K. Kubo, T. Nakamura (北大電子研), “Structural Diversification of Light-Metal Coordination Polymers Using 4-(Methylsulfonyl)benzoate with a Charge-Polarized Neutral Methylsulfonyl Coordination Moiety,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **34**, 4013-4019 (2017)
- VII-2 越智里香 (高知大理)・野呂真一郎 (北大電子研)・神谷裕一 (北大院環境化学)・土方優 (名大院理)・久保和也・中村貴義 (北大電子研) : 水/2-プロパノール混合蒸気分離特性を示す柔軟な二次元層状マグネシウム配位高分子、第 66 回高分子討論会、松山、9 月 20-22 日 (2017)
- VII-3 越智里香 (高知大理)・野呂真一郎 (北大電子研)・久保和也・中村貴義 (北大電子研) : 多孔性配位高分子によるグルコースからフラクトースへの異性化促進、日本化学会第 98 春季年会、船橋、3 月 20-23 日 (2018)
- VIII-1 R. Sato (東工大物質理工), M. Dogishi (東工大物質理工), T. Higashino (産総研), T. Kadoya, T. Kawamoto (東工大物質理工), T. Mori (東工大物質理工), “Charge-Transfer Complexes of Benzothienobenzothiophene with Tetracyanoquinodimethane and the n-Channel Organic Field-Effect Transistors,” *J. Phys. Chem. C*, **121**, 6561-6568 (2017)
- VIII-2 隠岐亮志・眞埜将太郎・角屋智史・久保和也・山田順一 : アミノ基を有する BTBT 誘導体を用いた電荷移動錯体の構造と物性、第 11 回分子科学討論会、仙台、9 月 15-18 日 (2017)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 五寶勝仁 : キラル体とラセミ体の DMDHDT-TTP を用いた分子性導体の構造と物性
 竹井工貴 : DF-ET とそのアルキル誘導体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性
 眞埜将太郎 : 非対称 BTBT 誘導体の合成と薄膜トランジスタの評価
 隠岐亮志 : BTBT 骨格に基づく新規有機導体の開発と物性評価
 高嶋航平 : DCNQI 系トランジスタ材料の開発とトランジスタ特性の評価
 西本拓史 : BDH-TTP とその類縁体を用いた有機電界効果トランジスタの作製と特性

科学研究費補助金等

- 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 27~29 年度) 基盤研究(B) 課題番号 : 15H03792
 研究課題 有機キラル伝導体を用いた強相関電子系の物性開拓
 研究代表者 西川浩之(茨城大理)
 研究分担者 山田順一
- 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団海外派遣助成(平成 29 年度)
 研究課題 新しい三成分系分子性導体の作製と伝導度測定
 研究者 五寶勝仁

- 3 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(平成 29 年度)
研究課題 分極性非対称型ジチオレン金属錯体の HOMO-LUMO ギャップ制御によるエレクトロクロミック特性発現とデバイス応用
研究代表者 久保和也
- 4 兵庫県立大学特別研究助成金(若手研究者支援)(平成 29 年度)
研究課題 分極性非対称型ジチオレン金属錯体の HOMO-LUMO ギャップ制御によるエレクトロクロミック特性発現とデバイス応用
研究代表者 久保和也
- 5 日本学術振興会科学研究費基金(平成 29～31 年度) 若手研究(B) 課題番号: 17K18020
研究課題 蓄積電荷法によるセルフコンタクト有機トランジスタの電荷注入プロセスの解明
研究代表者 角屋智史
- 6 公益財団法人戸部真紀財団研究助成金(平成 29 年 9 月～30 年 8 月)
研究課題 ベンゾチオフェン骨格を鍵とする有機熱電材料の創出
研究代表者 角屋智史
- 7 公益財団法人村田学術振興財団助成金(平成 29～30 年度)
研究課題 蓄積電荷測定法による電荷注入障壁の精密決定手法の開拓
研究代表者 角屋智史

I 超高压下の相転移

Phase Transition under High Pressure

赤浜裕一
Akahama, Y.

原子価結晶に圧力を加えるとその構成原子の電子準位が変化し(電子的 $s-d$ 転移と総称される)、構造・物性変化をきたす。一方、分子性結晶への圧力の適用は分子間力の制御を通して、分子配向の変化や結合の再編成を引き起こし、やがて分子性が失われ、原子価結晶へ移行させるものと考えられている。我々は放射光を用いた X 線回折・ラマン分光・赤外分光・磁化・電気伝導測定などにより、固体の結晶構造変化や分子解離の過程を調べている。現在、酸素、水素、窒素及び燐など放射光の利用が不可欠な軽元素を主な研究対象として取り上げている。更に、マルチメガバール領域の圧力発生技術とその圧力領域で簡便に利用できる圧力スケールの構築も行い、現在、世界最高圧力の更新を続けており、超高压でしか現れない特異な結晶構造などを発見している。

II 黒リンの高圧物性研究

Chemical Physics of Black Phosphorus under High Pressure

赤浜裕一
Akahama, Y.

黒リンはシリコンやゲルマニウムにつぐ最後の元素半導体として注目され、30 年前から日本の研究グループが中心となりバルクの基礎物性が解明されてきた。特に、単層がパッカードレイヤーという特異な層構造から成ることから電子物性や光物性等に強い異方性を示し、高压下では構造相転移を伴わない半導体—金属転移が観測されている。近年、黒リン単層膜であるフォスファレン(phosphorene)が、グラフェンと異なりエネルギーギャップを持つことから二次元半導体デバイスへの応用の観点から脚光を浴びている。我々は、黒リンやフォスファレンの基礎物性に着目し、それらの作製と物性研究を行っている。

III 非共鳴 X 線非弾性分光法による物性研究

Physical Properties by Non-resonant Inelastic X-ray Spectroscopy

福井宏之
Fukui, H.

硬 X 線はその透過力の高さゆえに極限状態下にある物質に対する効果的なプローブである。第三世代放射光施設の発展により、非弾性散乱を用いた物性研究が可能になった。我々は、この技術を極限状態下へ応用するための技術開発を行うとともに、これを用いた軽元素の電子構造および原子振動に関する物性研究を推進している。

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Akahama, Y. Mizuki, S. Nakano(NIMS), N. Hirao(JASRI), and Y. Ohishi(JASRI), Raman scattering and X-ray diffraction studies on phase III of solid hydrogen, *Journal of Physics: Conf. Series* **950**, 042060 (2017).
- I-2 Y. Akahama, N. Okawa, T. Sugimoto, N. Hirao(JASRI), and Y. Ohishi(JASRI), Coexistence of a metastable double hcp phase in bcc–fcc structure transition of Te under high pressure, *Jpn. J. App. Phys.* **57**, 025601 (2018).
- I-3 M. Fujimoto, Y. Akahama, H. Fukui, N. Hirao(JASRI), and Y. Ohishi(JASRI): Observation of the negative pressure derivative of the bulk modulus in monoclinic ZrO_2 , *AIP Advances* **8**, 015310 (2018).
- I-4 T. Ono(九大), Y. Tsukiyama(九大), A. Taema(九大), H. Sato(九大), H. Kiyooka, Y. Yamaguchi, A. Nagahashi, M. Nishiyama, Y. Akahama, Y. Ozawa, M. Abe, and Y. Hisaeda(九大): Piezofluorochromism in charge–transfer inclusion crystals: A prominent influence of high-pressure over mechanical grinding, *ChemPhotoChem* DOI: 10.1002/cptc.201700227 (2018).
- I-5 Y. Akahama and H. Fujihisa(AIST): Kagome lattice of oxygen in N_2 - O_2 system, *SPring-8/ SACLA Research Frontiers* 2016, ISSN 1349-0087, 44-45 (2017).
- I-6 藤本真人, 福井宏之, 赤浜裕一, 平尾直久(JASRI), 服部高典(JAEA), 佐野 亜沙美(JAEA):「高圧下における ZrO_2 単斜晶相の圧縮異常」第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, 2017, 11, 8~10
- I-7 紙上昂大, 赤浜裕一, 福田 隆, 寺井智之, 掛下知行, 平尾直久, 大石泰生: 「SUS304 合金の fcc-hcp 相転移と hcp 相の常圧回収」第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, 2017, 11, 8~10
- I-8 紙上昂大, 赤浜裕一, 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI):「ヒ素の超高压 X 線回折実験」第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, 2017, 11, 8~10
- I-9 大川直樹, 赤浜裕一, 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI), 藤久裕司(AIST): 「Se と Te の圧力誘起構造相転移」第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, 2017, 11, 8~10
- I-10 山口憂真, 小澤芳樹, 田原圭志朗, 赤浜裕一, 阿部正明:「発光性金(I)銀(I)混合金属 6 核錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」日本結晶学会, 広島市 JMS アステールプラザ, 2017, 11, 23-24
- I-11 清岡英紀, 小澤芳樹, 赤浜裕一, 田原圭志朗, 阿部正明:「発光性イミダゾールチオラト架橋銅(I)四核錯体の構造および発光の圧力依存性」日本結晶学会, 広島市 JMS アステールプラザ, 2017, 11, 23-24
- I-12 赤浜裕一, 紙上昂大, 中野智志(NIMS), 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI):「固体水素 III 相の X 線回折実験 III」第 58 回高圧討論会, 名古屋大学, 2017, 11, 8~10

- II-1 Y. Machida(TIT), A. Subedi(CNRS), K. Akiba(ISSP), A. Miyake(ISSP), M. Tokunaga(ISSP), Y. Akahama, K. Izawa(TIT), and K. Behniay(CNRS): Observation of Poiseuille Flow of Phonons in Black Phosphorus, *Sci. Adv.* 4(6): eaat3374 (2018).
- II-2 M. Nurmamat(広大), Y. Ishida(ISSP), R. Yori(広大), K. Sumida(広大), S. Zhu(広大), M. Nakatake(広大), Y. Ueda(広大), M. Taniguchi(広大), S. Shin(ISSP), Y. Akahama, and A. Kimura(広大): Prolonged photo-carriers generated in a massive-and -anisotropic Dirac material, *Sci. Rep.* 13;8(1):9073 (2018). doi: 10.1038/s41598-018-27133-6.
- II-3 藤井拓斗, 赤浜裕一, 上田光一, 水戸毅:「黒リンにおける半導体-半金属転移近傍の 31P-NMR 測定による研究」日本物理学会, 岩手大学, 2017, 9, 21-24
- III-1 H. Fukui, A.Q.R. Baron (RIKEN), D. Ishikawa (JASRI & RIKEN), H. Uchiyama (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), T. Tsuchiya (Ehime U.), H. Kobayashi, T. Matsuzaki (Okayama U), T. Yoshino (Okayama U), T. Katsura (Okayama U): Pressure dependence of transverse acoustic phonon energy in ferropericlaase across the spin transition. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 24501 (2017).
- III-2 T. Sakamaki (Tohoku U), E. Ohtani (Tohoku U), H. Fukui, A. Q. R. Baron (RIKEN): Compressional sound velocity of hexagonal close-packed iron up to 163 GPa and 3000 K, *SPRING-8/SACLA Research Frontiers* 2016, 92-93 (2017).
- III-3 A. Yoneda (Okayama U), H. Fukui, H. Gomi (Okayama U), S. Kamada (Tohoku U), L. Xie (Okayama U), N. Hirao (JASRI), H. Uchiyama (JASRI), S. Tsutsui (JASRI), A. Q. R. Baron (RIKEN): Single crystal elasticity of gold (Au) up to ~20 GPa: bulk modulus anomaly and implication for a primary pressure scale, *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 095801 (2017).
- III-4 T. Sakairi (Tohoku U), T. Sakamaki (Tohoku U), E. Ohtani (Tohoku U), H. Fukui, S. Kamada (Tohoku U), S. Tsutsui (JASRI), H. Uchiyama (JASRI), A. Q. R. Baron (RIKEN): Sound velocity measurements of hcp Fe-Si alloy at high pressure and high temperature by inelastic X-ray scattering, *American Mineralogist* **103**, 85 (2018).
- III-5 H. Fukui, N. Hiraoka (NSRRC, Taiwan): Electronic and local atomistic structure of MgSiO₃ glass under pressure: a study of X-ray Raman scattering at the silicon and magnesium L-edges, *Physics and Chemistry of Minerals* **45**, 211-218 (2018).
- III-6 福井宏之: X線非弾性散乱法による単結晶のフォノン物性測定と地球内部科学, 日本結晶学会誌 60 巻 40-47 (2018).
- III-7 H. Fukui, A. Yoneda (Okayama U), A. Nakatsuka (Yamaguchi U), S. Kamada (Tohoku U), T. Yoshino (Okayama U), A. Q. R. Baron (RIKEN): Effect of cation substitution on bridgmanite elasticity, *The International Association of Seismology and Physics of the Earth's Interior(Kobe) 2017*
- III-8 Le The Anh (RIKEN), M. Wada, H. Fukui, T. Iitaka (RIKEN): Ab-initio simulation of K-edge X-ray absorption spectrum (XAS) of epsilon phase of solid oxygen, *26th AIRAPT International Conference on on High pressure science and technology (Beijing) 2017*

- III-9 H. Fukui, A. Yoneda (Okayama U), T. Yoshino (Okayama U), A. Q. R. Baron (RIKEN) : Single crystal elasticity of bridgmanite under high-pressure conditions, 10th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (Hambrugb) 2017
- III-10 福井宏之, 米田明 (岡山大), 中塚晃彦 (山口大), 鎌田誠司 (東北大), XIE Longjian (岡山大), 芳野極 (岡山大), BARON Alfred (理研) : X線非弾性散乱による高圧下でのブリッジマナイト結晶弾性率測定2、第58回高圧討論会 (名古屋)、2017
- III-11 和田正弘、福井宏之、LE The Anh (理研)、平岡望 (NSRRC, Taiwan)、入船徹男 (愛媛大)、飯高敏晃 (理研)、赤浜裕一 : 固体酸素の金属化に伴う電子状態の変化、第58回高圧討論会 (名古屋)、2017

大学院物質理学研究科

博士前期課程

藤本 真人 : 高圧下における ZrO₂ 単斜晶相の圧縮異常

和田 正弘 : X線ラマン散乱による固体酸素の金属化に伴う電子状態の変化

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (平成 29~31 年度) 基盤研究(C) 課題番号 : 17K05550
研究課題 固体水素高圧相 : III 相の高圧低温 X線回折実験による構造決定
研究代表者 赤浜裕一
- 2 科学研究費補助金 (平成 27~31 年度) 基盤研究(S) 課題番号 : 15H05748
研究課題 地球核の最適モデルの創出
研究代表者 大谷栄治
研究分担者 福井宏之
- 3 科学研究費補助金 (平成 30~31 年度) 基盤研究(A) 課題番号 : 15H02128
研究課題 マントル鉱物の結晶弾性測定 : 地震波速度異方性の物質的解釈に向けて
研究代表者 米田明
研究分担者 福井宏之

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

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

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

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

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

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

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

精緻にデザインされた機能性分子を固体電極表面に集積化・配列化・積層化することにより、所望の界面機能を発現させる研究は、分子素子開発などの観点から重要性を持ち、近年急速な勢いで発展を遂げている。本研究では、一分子中に π 共役性の発達したルテニウム三核クラスターとその大環状連結体を単結晶 Au(111)電極表面へ固定化することにより、可逆な多電子移動能を示す単分子膜や多積層膜の作製を目指している。走査型トンネル顕微鏡を用いることにより、分子・原子レベルで界面に配列・集積化した錯体分子の構造と電子状態を直接観察し、機能の発現へ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 ポルフィリンとその構造異性体の配位化学と 機能性材料への展開

Development of Coordination Chemistry and Materials Science of Porphyrins and Porphycenes

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

ポルフィリンおよびその構造異性体の一つであるポルフィセンを基盤とした電子・光機能材料の創製を目指している。具体的には、テトラピロール環骨格の直接的事後修飾（有機化学的アプローチ）と遷移元素・典型元素のポルフィセン錯体の合成と機能開発（錯体化学的アプローチ）について研究を進めている。本年度は、ポルフィセンルテニウム錯体を基盤とした連結型多量体の合成と発光性の解明、エレクトロクロミック薄膜材料の開発、およびリン(V)を含む新規ポルフィリン錯体の開発に成功している。また、非金属元素を含むポルフィリンおよびポルフィセン錯体の合成化学について現在研究を展開している。

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

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

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

X線結晶構造解析は、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正確に知る基本的な分析手段である。高輝度放射光源(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、圧力により分子構造と物性が変化する分子性多核金属錯体の高圧単結晶構造解析法の開発を目指す。

V 発光性多核金属錯体の合成と構造—発光挙動関連の 結晶化学

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

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

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

VI 分子内の電荷移動特性を生かした金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Using Intramolecular Charge Transfer Properties

田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明

Tahara, K., Ozawa, Y., Abe, M.

分子エレクトロニクスの観点から、分子が持つ電荷分布を利用したデバイスの開発が注目されており、混合原子価錯体や原子価互変異性錯体が候補化合物となっている。これまでにビフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した π 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。また、これまでの研究で用いてきたフェロセンボロン酸をルイス酸触媒として用い、これを電気化学的に活性化することで、有機合成反応へ応用する研究も行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 "Formation, Guest Binding, and Electron Transfer of Cluster-Based Molecular Cages", Masaaki Abe, The 6th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC6), (July 2017, Victoria).
- I-2 "A Bottom-Up Coordination Approach to Electronically-Active Supramolecular Metallocluster Assemblies", Masaaki Abe, Invited Lecture at Nanning University and Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, (May, 2017, China)
- I-3 「オキソ架橋ルテニウム三核錯体から成る大環状クラスターへの置換基導入と混合原子価状態に与える影響」大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- I-4 「ジリアルアミノチアゾール配位子を有する新規 Ru(II)錯体の合成、構造、発光および酸化還元挙動」中村 瞭汰, 阿部 正明, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 山口 きらら, 村井 利昭, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).

- I-5 「ルテニウム三核錯体をユニットとする偶数環クラスターの優先的合成」 高村 一輝, 大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- II-1 「異相界面における配位クラスターの集積・階層化と機能」 阿部 正明, 兵庫県立大学多重極限物質科学センター 研究発表会第2部 フォトンサイエンスを基盤とした新奇物質科学の創生 (姫路, 2018, 01).
- II-2 「ヨウ素修飾 Au(111)電極上でのルテニウム複核クラスターの電気化学挙動と吸着制御」 木下 翔, 福田 龍之介, 稲富 敦, 阿部 正明, 久枝 良雄, 吉本 惣一郎, 2017 年電気化学会秋季大会 (長崎, 2017.09).
- II-3 「レドックス活性な多核金属錯体を用いた積層型シートの合成と構造」 中家 卓也, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 杉本 邦久 (JASRI), 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- II-4 “Introduction of new type of ligands with long alkyl chains to the Supramolecular structure built from ruthenium trinuclear complexes” 中川 貴博, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- II-5 「ルテニウム三核クラスター単分子膜の電気化学挙動に及ぼす配位子の影響」 木下 翔, 福田 龍之介, 大長 継大, 高村 一輝, 阿部 正明, 吉本 惣一郎, 電気化学会第 85 回大会 (東京, 2018. 03).
- II-6 「ルテニウム三核錯体の気液界面における自己集積挙動」 中川 貴博, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- III-1 “First entry into nonmetal-centred porphycenes: synthesis of a phosphorus(V) complex of octaethylporphycene” Masaaki Abe, Hiroto Mukotaka, Taro Fujioka, Toru Okawara, Kei Umegaki, Toshikazu Ono and Yoshio Hisaeda, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 2487–2491.
- III-2 「新規なポルフィセンリン錯体の合成とその酸化還元挙動」 藤岡 太郎, 向高 寛人, 阿部 正明, 小出 太郎, 小野 利和, 鳶越 恒, 久枝 良雄, 2017 年電気化学会秋季大会 (長崎, 2017.09).
- III-3 「アリーール置換基を有する新規メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造および発光特性」 梅垣 慧, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 杉本 邦久 (JASRI), 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- III-4 「新規なポルフィセン 15 族元素錯体の合成とその電気化学的特性について」 藤岡 太郎, 向高 寛人, 阿部 正明, 小出 太郎, 小野 利和, 鳶越 恒, 久枝 良雄, 第 50 回酸化反応討論会 (横浜, 2017. 11).
- III-5 「メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造、発光および酸化還元挙動」 梅垣 慧, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- IV-1 “Piezofluorochromism in Charge-Transfer Inclusion Crystals: The Influence of High Pressure versus Mechanical Grinding” Toshikazu Ono, Yoshifumi Tsukiyama, Ai Taema, Hiroyasu Sato, Hidetoshi Kiyooka, Yuma Yamaguchi, Ayumi Nagahashi, Manami Nishiyama, Yuichi Akahama, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *ChemPhotoChem*, **2018**, 2, 416-420.
- IV-2 「多核金属錯体のフォトルミネッセンス外部刺激応答」 小澤 芳樹, 兵庫県立大学フロンティア機能物質創製センター第 4 回シンポジウム (赤穂, 2018. 01).
- IV-3 「ギガパスカル圧力下での金属錯体のフォトルミネッセンスピエゾクロミズム」 小澤 芳樹, 分子研研究会 「刺激と応答－金属錯体は何を結ぶか」 (岡崎, 2018. 03)
- IV-4 「ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」 山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 第 29 回配位化合物の光化学討論会(宮崎, 2017.08).

- IV-5 「二重発光を示すイミノチオラト銅(I)多核錯体結晶の構造と電子状態」清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-6 「発光性キュバン型銀(I)四核錯体結晶のすり潰しによる溶媒分子の取り込み」 阪上 琢也, 西山 愛美, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-7 「金(I)を含むイミノチオラト架橋多核金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」 山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- IV-8 「発光性イミダゾールチオラト架橋銅(I)多核金属錯体の構造および発光の圧力依存性」清岡 英紀, 小澤 芳樹, 赤浜 裕一, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- IV-9 「キュバン型ヨウ化銀(I)錯体多形結晶における結晶溶媒の脱着と構造相転移」阪上 琢也, 永橋 歩美, 西山 愛美, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- IV-10 「発光性金(I)銀(I)混合金属 6 核錯体の構造と発光挙動の圧力応答性」山口 憂真, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会平成 29 年度年会 (広島, 2017. 11).
- V-1 “A Dual-Emission Strategy for a Wide-Range Phosphorescent Color-Tuning of a Crystalline-State Molecular Cluster [Cu₄I₄(2-Bzpy)₄] (2-Bzpy = 2-Benzylpyridine)”, Shiori Nagaoka, Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi, Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, **2018**, *47*, 1101-1104.
- V-2 "Cofacial Diplatinum(II) Complexes Showing Solid-State Thermochromic Phosphorescence", Masaaki Abe, The International Symposium on Pure & Applied Chemistry (ISPAC) 2017, (June, 2017, Ho Chi Minh).
- V-3 "A Half-Lantern Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-State Thermochromic Dual Phosphorescence" Masaaki Abe, Hidenori Matsuoka, and Yoshiki Ozawa, 13th Korea -Japan Frontier Photoscience Symposium (KJFP-2017), (October, 2017, Incheon).
- V-4 「N-ヘテロ四員環をもつイミノチオラト架橋白金(II)二核錯体の合成, 構造, 発光挙動」小澤 芳樹, 松岡 秀典, 鳥海 幸四郎, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 第 29 回配位化合物の光化学討論会(宮崎, 2017.08).
- V-5 「メチルベンズイミダゾールチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体の合成と構造, 発光挙動」 森 まりの, 清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- V-6 「発光性ピリジンチオラト銅(I)および銀(I)多核錯体-高分子ポリマー複合材料の開発と物性評価」 山下 悠雅, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- V-7 "A Half-Lantern Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-State Thermochromic Dual Phosphorescence" Masaaki Abe, Hidenori Matsuoka, and Yoshiki Ozawa, 13th Korea -Japan Frontier Photoscience Symposium (KJFP-2017), (October, 2017, Incheon).
- V-8 「N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)六核錯体の合成, 構造および発光挙動」 森 まりの, 小澤 芳樹, 清岡 英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- V-9 「n-プロピル基を有するロジウムジチオナイト錯体の結晶相光異性化反応」 宮田 靖也, 中井 英隆, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-1 “Impact of the corrin framework of vitamin B₁₂ on the electrochemical carbon-skeleton rearrangement in comparison to an imine/oxime planar ligand; tuning selectivity in 1,2-migration of a functional group by controlling electrolysis potential”, Keishiro Tahara, Ling Pan, Ryoko Yamaguchi, Hisashi Shimakoshi, Masaaki Abe, Yoshio Hisaeda, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2017**, *177*, 438-443.

- VI-2 "Fabrication of Covalent- and Hydrogen-Bonded Assemblies of Biferrocenium Diboronic Acid and Their Charge Transfer Properties" Keishiro Tahara, 3rd Computational Chemistry (CC) Symposium of ICCMSE 2017 (April, 2017, Thessalonki).
- VI-3 "Synthesis, electrochemical behavior, and intramolecular charge transfer properties of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands" Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).
- VI-4 "Molecular Quantum-Dot Cellular Automata made of Biferrocenium Complexes: Prediction of Device Operation using Electrostatic Potential" Ken Tokunaga, Fumiya Odate, Keishiro Tahara and Mitsunobu Sato, The 16th International Symposium on Advanced Technology (ISAT -16) (November, 2017).
- VI-5 「混合原子価状態を有するビフェロセニウム錯体を用いた量子ドットセルオートマトンの動作に関する理論的研究」大館 史弥, 徳永 健, 田原 圭志朗, 佐藤 光史, 第 8 回分子アーキテクトニクス研究会 (松山, 2017. 12)
- VI-6 "Synthesis of Pd(II) complexes of extended catecholate ligands and wide-range tuning of near-IR absorptivity" Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yuya Ashihara, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-7 「ビスカテコラト配位子を有する白金錯体の合成、物性評価および原子価間電荷移動の性質」芦原 優也, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 98 春季年会 (船橋, 2018. 03).
- VI-8 「ビフェロセニウム錯体を用いた分子デバイスの動作と静電ポテンシャルモデルによる動作予測に関する理論的研究」徳永 健, 大館 史弥, 田原 圭志朗, 佐藤 光史, 日本化学会第98春季年会 (船橋, 2018. 03).

その他

- 1 巻頭言「若き力」 阿部正明, 日本化学会「化学と教育」, 2017, 65 (7), p.313.
- 2 「P. Coppens の化学結晶学に対する貢献」 小澤芳樹, 日本結晶学会誌, 2017, 59 (5), pp. 201–202.

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 梅垣 慧：新規メソ位修飾リン(V)ポルフィリン錯体の合成と構造、発光および酸化還元挙動
- 清岡英紀：発光性イミノチオラト架橋銅(I)多核錯体の構造および発光の圧力依存性
- 大長継大：ルテニウム三核錯体から成る大環状クラスターへの修飾基の導入と電気化学的性質
- 中家卓也：ルテニウム三核錯体を単位とした大環状クラスターの配列・積層化に基づく機能開発
- 山下悠雅：発光性銅(I)および銀(I)多核錯体に基づくポリマー複合材料の開発と物性評価
- 阪上琢也：キュバン型ヨウ化銀(I)錯体多形結晶における結晶溶媒の脱着と構造相転移
- 中川貴博：ルテニウム三核錯体クラスター構造の気水界面における自己集積制御
- 中村暁汰：アミノチアゾール配位子を有する新規遷移金属錯体の合成と構造、発光、レドックス特性
- 森まりの：N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)多核錯体の合成、構造、および発光挙動
- 山口憂真：金(I)を含むイミノチオラト架橋多核金属錯体の合成、構造と発光挙動の圧力応答に関する研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) 平成 28～32 年度 課題番号 : 16H06514
研究課題 アシンメトリック超分子クラスター相の創出と構造・集積制御に基づく機能開発
研究代表者 阿部正明
- 2 科学研究費補助金 若手研究(B) 平成 28～29 年度 課題番号 : 16K17489
研究課題 分子の電荷自由度を論理演算に応用するデバイス「量子セルオートマトン」の開発
研究代表者 田原圭志朗
- 3 平成 29 年度物質・デバイス領域共同研究拠点共同研究課題 (基盤共同研究)
研究課題超分子金属クラスターの光励起状態観察と超高速電子移動ダイナミクス
研究代表者 阿部正明
- 4 平成 29 年度北海道大学触媒化学研究所共同利用・共同研究 (提案型)
研究課題大環状巨大クラスターの自己組織化と触媒包接テンプレート機能
研究代表者 阿部正明
- 5 兵庫県立大学 平成 29 年度特別研究助成金 (先導研究 A(個人))
研究課題 多核金属錯体結晶における高圧下での溶媒分子絞り出し現象と発光の非可逆的圧力依存性
研究代表者 小澤芳樹
- 6 兵庫県立大学 平成 29 年度特別研究助成金 (若手研究者支援)
研究課題 電気エネルギーを利用したルイス酸触媒の活性化と環境調和型有機合成
研究代表者 田原 圭志朗

I 半導体結晶成長中のその場放射光 X 線回折

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

高橋正光
Takahasi, M.

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 InGaAs 膜、GaAs 量子細線、InGaN/GaN(0001)膜などの成長過程を研究した。

発表論文 List of Publications

- I-1 P. J. Mousley (Warwick大), C. W. Burrows (Warwick大), M. J. Ashwin (Warwick大), M. Takahasi, T. Sasaki (量研) and G. R. Bell (Warwick大): In situ X-ray diffraction of GaAs/MnSb/Ga(In)As heterostructures, *Phys. Status Solidi B* 254, 1600503 (2017).
- I-2 R. Deki, T. Sasaki (量研) and M. Takahasi: Strain relaxation and compositional separation during growth of InGaAs/GaAs(001), *J. Cryst. Growth* 468, 241 (2017).
- I-3 T. Sasaki (量研) and Masamitsu Takahasi: Influence of indium supply on Au-catalyzed InGaAs nanowire growth studied by in situ X-ray diffraction, *J. Cryst. Growth* 468, 135 (2017).
- I-4 H. Suzuki (宮崎大), T. Sasaki (量研), M. Takahasi, Y. Ohshita (豊田工大), N. Kojima (豊田工大), I. Kamiya (豊田工大), A. Fukuyama (宮崎大), T. Ikari (宮崎大) and M. Yamaguchi (豊田工大): Effect of substrate orientation on strain relaxation mechanisms of InGaAs layer grown on vicinal GaAs substrates measured by in situ X-ray diffraction, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 08MA06 (2017).
- I-5 M. Takahasi: Atomic order and nucleation at the AuGa droplet-GaAs crystal interface studied by in situ X-ray diffraction, Nanowire Week 2017 (Lund, Sweden), 2017.
- I-6 M. Takahasi: Nano-scale monitoring of the growth of semiconductor photovoltaic materials using in situ X-ray diffraction, International Symposium on Novel Energy

Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth -Material Research, Characterization and Imaging by In situ/Operando XAFS and X-ray Techniques- (Tokyo, Japan), 2017.

- I-7 H. Suzuki (宮崎大), M. Arai (宮崎大), T. Sasaki (量研), M. Takahashi, Y. Ohshita (豊田工大) : In-situ observation of lattice relaxation processes by X-ray diffraction during GaAsSb/GaAs (001) growth, The 2017 European Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit (Strasbourg, France), 2017.
- I-8 T. Yamaguchi (工学院大), T. Sasaki (量研), M. Takahashi, T. Onuma (工学院大), T. Honda (工学院大), Y. Nanishi (立命館大) : In-situ X-ray Reciprocal Space Mapping Measurements in GaInN growth on GaN and InN by RF-MBE, International Conference on Nitride Semiconductors 2017 (Strasbourg, France), 2017.
- I-9 T. Yamaguchi (工学院大), T. Sasaki (量研), M. Takahashi, T. Araki (立命館大), T. Onuma (工学院大), T. Honda (工学院大) and Y. Nanishi (立命館大) : Compositional Pulling Effect in Epitaxial Growth of GaInN by RF-MBE, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (Sendai, Japan) 2017.
- I-10 M. Takahashi, T. Sasaki (量研), F. Ishikawa (愛媛大) and H. Suzuki (宮崎大) : In situ X-ray diffraction during epitaxial growth of AlN on SiC(0001), International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (Fukuoka, Japan), 2017
- I-11 T. Araki (立命館大), A. Buma (立命館大), S. Fukushima (立命館大), Y. Fujiki (立命館大), Y. Nanishi (立命館大), T. Sasaki (量研), S. Fujikawa (量研), M. Takahashi, M. Oda (京大), T. Hitora (京大) : RF-MBE growth of AlGaIn on nitridated α -(AlGa)₂O₃ grown by mist-CVD, International Workshop on UV Materials and Devices 2017 (Fukuoka, Japan), 2017
- I-12 高橋正光: III-V族半導体ナノワイヤの構造多形形成機構、結晶成長の数理 (学習院大学、東京)、2017
- I-13 佐々木拓生 (量研)、高橋正光: Ga-bilayer/GaN表面の X線CTR散乱測定、第78回応用物理学会学術講演会 (福岡市)、2017
- I-14 山口智広 (工学院大)、佐々木拓生 (量研)、高橋正光、尾沼猛儀 (工学院大)、本田徹 (工学院大)、荒木努 (立命館大)、名西やすし (立命館大) : GaN上およびInN上GaInN成長における成長初期過程の観察、第78回応用物理学会学術講演会 (福岡市)、2017
- I-15 佐々木拓生 (量研)、岩田卓也、高橋正光: GaN表面のX線CTR散乱測定、第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば市)、2018
- I-16 佐々木拓生 (量研)、岩田卓也、高橋正光: GaN表面上Ga吸着層の秩序構造、第65回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2018
- I-17 山口智広 (工学院大)、佐々木拓生 (量研)、高橋正光、尾沼猛儀 (工学院大)、本田徹 (工学院大)、荒木努 (立命館大)、名西やすし (立命館大) : 放射光X線回折測定を用いたGaInN/InN成長のその場観察~InN解離温度領域での振る舞い~, 第65回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2018

- I-18 W. Voegeli (東京学芸大)、E. Arakawa (東京学芸大)、T. Takahashi (東京学芸大)、T. Shirasawa (産総研)、H. Tajiri (JASRI)、M. Takahashi、T. Sasaki (量研)、T. Matsushita (KEK) : Dispersive X-ray scattering measurements for time-resolved observation of thin films、第65回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2018

科学研究費補助金等

- 1 文科省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (平成 24～)
研究課題 放射光を利用した微細構造解析
研究分担者 高橋正光ほか
- 2 科学研究費補助金 (平成 29～30 年度)
新学術領域研究 (研究領域提案型) 「特異構造の結晶科学」公募研究
課題番号 : 17H05343
研究課題 窒化物半導体超薄膜における構造多形の成長と物性
研究代表者 高橋正光
- 3 科学研究費補助金 (平成 29～31 年度)
基盤研究 (B)
課題番号 : 17H02778
研究課題 高速 X 線回折による半導体結晶成長その場測定を基盤とした転位制御技術の構築
研究代表者 高橋正光

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)と関連する分光技術の目覚ましい進歩は、簡単な分子の内殻電離しきい値近傍における振動分光を可能にし、従来の一電子近似としてのスペクトル構造のみならず、それ以上の詳細な物理量および微細構造の観測を実現している。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。

II 気相化学反応素過程の研究

Dynamics of Gas Phase Elementary Reactions

本間健二
Honma, K.

化学反応を支配している因子を分子レベルから解明するために、レーザー光解離・分光法・交差分子線法などを駆使して単一衝突条件下で反応分子および生成分子の量子状態を選別した化学反応を観測している。これらの情報を総合化することで、化学反応を制御することも可能になると考えられる。特に興味を持っている反応系は遷移金属原子の反応である。遷移金属は非常にエネルギーの近いns軌道と(n-1)d軌道に電子を持っているため多くの電子状態が近接しており、電子配置・電子状態と反応性を理解する格好の材料であるといえる。また、遷移金属原子は不均一系の触媒などとして広く用いられていて、本研究で得られる情報はこうした複雑な反応系を理解するためにも重要である。

III 新しい分光法による溶媒和クラスターの構造的・動力学的研究

Structural and dynamical studies of gas-phase clusters by new spectroscopic techniques

本間健二
Honma, K.

溶質分子と小数個の溶媒分子からなる溶媒和クラスターは、溶液内分子の挙動・化学反応を分子レベルから解明する格好の対象である。このマイクロな「溶液」がどのような溶媒和構造を持っているのか、溶質分子の挙動は「溶媒」分子の存在・その数・溶媒和構造によってどう支配されているのか、を

解明することを目指して、赤外キャビティリングダウンレーザー吸収分光法 (IR-CRLAS) やエレクトロスプレーレーザー誘起ケイ光法 (ES-LIF) など新しい分光法を用いて研究を行う。溶媒和クラスター内の OH、NH 伸縮振動は IR-CRLAS 法によって発光・イオン化を介さずに観測され、水素結合構造に関する情報が得られると期待される。これまで全く「孤立分子状態」での情報のないタンパク質のような生体高分子、錯イオンなどは ESI 法によって溶媒和状態を制御して単離されレーザー観測され、その電子状態・構造と溶媒和の関係が解明されると考えられる。

発表論文 List of Publications

- I -1 下條竜夫・坂野卓也 (兵庫県立大)・小杉 聡・飯澤正登実 (上智大)・玉作賢治・大浦正樹 (理研) : ヨウ素を含んだ分子の 1s 電子内殻励起吸収スペクトルおよびオーグメントスペクトル測定、RIKEN Annual Report 2017
- I -2 T. Gejo, M. Oura, T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, V. Kimberg, and N. Kosugi, "Resonant inelastic x-ray scattering and photoemission measurement of O₂: Direct evidence for dependence of Rydberg-valence mixing on vibrational states in O 1s → Rydberg states", *J. Chem. Phys.* 147, 044310 (2017)
- I -3 M. N. Piancastelli, K. Jankala, L. Journal, T. Gejo, Y. Kohmura, M. Huttula, M. Simon, and M. Oura, "X-ray versus Auger emission following Xe 1s photoionization", *Phys. Rev. A* 95, 061402(R) (2017)
- I -4 T. Gejo, A. Morita, K. Honma, and Y. Tamenori, "The measurement of photoabsorption spectra of carbonic acid by photoelectron-photoion-photoion coincidence technique", *SPring-8 Section A: Scientific Research Report*, Volume 5 No.2 (2017) DOI : 10.18957/rr.5.2.149
- I -5 下條竜夫・大浦 正樹・永谷 清信・玉作 賢治 : SPring-8における気相分子の硬X線電子分光実験、原子衝突学会、上智大 (四谷)、2017年8月
- I -6 下條竜夫・大浦 正樹・永谷 清信・玉作 賢治 : SPring-8における気相分子の硬X線電子分光実験、分子科学討論会、東北大 (仙台)、2017年9月
- II -1 K. Honma and D. Hirata, "Reaction dynamics of Al + CO₂ → AlO + CO studied by a crossed-beam velocity map imaging technique", *J. Chem. Phys.* 146, 013903(6 pages) (2017)
- II -2 本間健二 : 交差分子線画像観測法による反応ダイナミクスの解明、第 11 回分子科学討論会 (仙台)、2017
- III -1 Y. Matsumoto, R. Yoshiura, and K. Honma, "Identification of crystalline structures in jet-cooled acetylene large clusters studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy", *J. Chem. Phys.* 147, 044302(8 pages) (2017)
- III -2 K. Honma, A. Nagaoka, M. Tsuruoka, and W. Maki, "Optical spectroscopy of isolated gas-phase ions", 33th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (Nagoya), 2017
- III -3 本間健二 : 真空中に単離したイオンの LIF/DF 観測、第 11 回分子科学討論会 (仙台)、2017

III-4 K. Honma, "Optical spectroscopy of isolated gas-phase ions", International Symposium on "Diversity of Chemical Reaction Dynamics" (Himeji), 2017

科学研究費補助金等

1. 兵庫県立大学特別研究助成金(平成 29 年度)
研究課題 教養教育のための新規教育プログラム開発
研究代表者 下條竜夫
2. 学術研究助成基金助成金 (平成 28~30 年度) 基盤研究 C 課題番号 16K05520
研究課題 液体エアロゾルパルス生成法の開発とその電子スペクトル測定
研究代表者 下條竜夫
3. 学術研究助成基金助成金 (平成 29~31 年度) 基盤研究 C 課題番号 17K05759
研究課題 孤立分子イオンのレーザー誘起蛍光観測と溶媒効果
研究代表者 本間健二

I 新規不斉合成反応の開発と天然物全合成

Development of Novel Asymmetric Syntheses and Total Synthesis of Natural Products

杉村高志・藤田守文・御前智則
Sugimura, T., Fujita, M., Misaki, T.

分子内反応は非常に特徴的な反応性を示し、高い反応選択性が期待できる。この性質を利用して通常的手法では困難な光学活性物質の不斉合成法を開発している。柔軟な不斉源を架橋に用い、分子内反応すると様々な光学活性物質が高選択的に合成できる。このキラル架橋反応を鍵反応として、生理活性天然物の全合成を行っている。

II 高選択的固体触媒反応の開発

Development of Solid Catalysts for Highly Selective Reactions

杉村高志
Sugimura, T.

固体触媒に有機化合物を修飾することによりその反応選択性を改善する研究を行っている。キラル化合物で修飾した不斉固体触媒反応はこれまでに3種類の水素化反応が95%以上の不斉収率を達成しているが、その内の2つは我々のグループによるものである。固体触媒は実用性が高く、医薬品原料などへの応用研究も展開中である。

III 超原子価ヨウ素を用いた反応の立体制御

Stereochemical Control in the Reaction of Hypervalent Iodine

藤田守文・杉村高志
Fujita, M., Sugimura, T.

金属を使用しない酸化反応系として、超原子価ヨウ素を用いる反応が注目を集めている。特に、光学活性超原子価ヨウ素による不斉酸化反応の開発を行っている。反応途中に生成する電子欠損型

の短寿命活性種の反応制御によって新規な反応を開発するとともに、生理活性天然物の不斉合成への応用展開を行っている。

IV 新規キラルグアニジン触媒を用いる不斉反応の開発

Development of Asymmetric Reactions Utilizing Novel Chiral Guanidine Catalysts

御前智則・杉村高志
Misaki, T., Sugimura, T.

不斉有機触媒反応は、2000年以降急速に開発が進められているが、キラルグアニジン触媒の開発例及び、不斉反応への応用例は少ない。グアニジンは有機化合物の中でも非常に高い塩基性を示し、様々な有機反応の触媒として高い潜在能力を有していると考えられるため、新規キラルグアニジン触媒の開発を行い、他の有機触媒では困難な不斉反応の開発を目指している。

発表論文 List of Publications

- I-1 K. Song, M. Fujita, T. Okuyama, T. Sugimura: Stereoselective *E/Z*-Photoisomerization of Cyclooctene using 2,4-Pentanediol Chiral Tether, *Tetrahedron: Asymmetry***28**, 296–301 (2017).
- I-2 M. Kosugi, C. Lee, T. Misaki, Y. Kashino, M. Fujita, T. Sugimura, Stereochemical assignment of the unique electron acceptor 5'-hydroxyphyloquinone, a polar analog of vitamin K₁ in photosystem I, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **81**, 2244–2252 (2017).
- II-1 A.A. Choliq, E. Murakami, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Asymmetric Hydrogenation of Ketones Using Tartaric Acid-Modified Raney Nickel Catalyst: Substrate-Modifier Interaction Strength and Enantioselectivity, Chirality 2017 29th International Symposium on Chirality (Tokyo, 2017)
- III-1 M. Fujita: Mechanistic Aspects of Alkene Oxidation using Chiral Hypervalent Iodine Reagents, *Tetrahedron Lett.*, **58**, 4409–4419 (2017)
- III-2 M. Fujita, H. J. Lee, C. Ichihara, T. Sugimura: *E/Z*-Selectivity Controlled by Participation of Internal Oxy Group during Electrophilic Substitution of Alk-1-enylboronate with Bis(2,4,6-trimethylpyridine)iodonium Salt, *Synthesis***49**, 2913–2916 (2017).
- III-3 M. Shimogaki, M. Fujita, T. Sugimura: Enantioselective C-C Bond Formation during the Oxidation of 5-Phenylpent-2-enyl Carboxylates with Hypervalent Iodine(III), *J. Org. Chem.*, **82**, 11836–11840(2017).
- III-4 藤田守文・下垣実央・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケン酸化におけるシリルオキシ求核種の効果、日本化学会第97春季年会（横浜、2017）
- III-5 M. Fujita, M. Shimogaki, Y. Yoshida, T. Sugimura: Enantioselective Oxidative Arylation of Alkene with Hypervalent Iodine, HALCHEM VIII (Inuyama, 2017) 依頼講演

- IV-1 御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を活用する 5H-オキサゾール-4-オンの求核付加反応： α -四置換ヒドロキシ酸誘導体の触媒的不斉合成法の開発、有機合成化学協会誌 **76**, 137–150 (2018)
- IV-2 巽 俊文・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いる 5H-Oxazol-4-one の立体収束的共役付加反応、日本化学会第 97 春季年会（横浜、2017）
- IV-3 K. Higashio, T. Misaki, T. Sugimura: Intramolecular Morita-Baylis-Hillman Reaction Using Chiral phosphine Catalysts and the Synthetic Application、日本化学会第 98 春季年会（船橋、2018）
- IV-4 松本周也・岡本竜政・御前智則・杉村高志：キラルグアニジン触媒を用いるジフルオロスルホニルメチルケトンの α -アミノ化反応の開発、日本化学会第 98 春季年会（船橋、2018）
- IV-5 T. Misaki, T. Tatsumi, T. Okamoto, Y. Hayashi, N. Jin, T. Sugimura: Stereoconvergent 1,4-Addition Reaction of 5H-Oxazol-4-ones with *E,Z* Isomeric Mixture of Alkylidene β -Ketoesters Catalyzed by Chiral Guanidines, *Chem. Eur. J.* **24**, 9778–9782 (2018)

大学院理学研究科

博士後期課程

アスカ・アズキア・チヨリキユ：修飾ラネーニッケル触媒による β ケトエステルの不斉水素化
 キムボクン：CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応におけるアミンの効果

博士前期課程

隅田大智：ジフルオロスルホニルケトンのエノン、エナールへの不斉共役付加反応の開発
 武内章悟：酸化的アミノアリアル化の合成的利用
 松本周也：キラルグアニジン触媒を用いるジフルオロスルホニルメチルケトンのアミノ化反応

I 電気化学バイオセンサ

Electrochemical biosensors

安川智之・松原則男
Yasukawa, T., Matsubara, N.

分子認識素子である抗体、DNAおよび核酸アプタマーを利用しシグナル分子の化学増幅能力と電気化学センシング技術を融合した高感度バイオセンサの開発を行っている。認識反応のラベルに加水分解酵素を用い、酵素反応生成物の再生反応および変換蓄積反応（金属銀、金属銅、難溶性ハロゲン化銀への変換）によりpMレベルの超低濃度分析を行っている。また、本年度は、未反応物質の分離工程が不要な免疫センサやイムノクロマトグラフへの電気化学的定量法の融合を行った。

II マイクロ・ナノ電気化学を用いた細胞機能評価

Investigation for cellular activities by using micro- and nano-electrochemistry

安川智之・松原則男
Yasukawa, T., Matsubara, N.

外部からの電気パルス刺激により拍動する単一筋細胞の呼吸活性評価を行っている。培養皿上に筋管細胞のパターンを作製し、電気化学顕微鏡（SECM）を用いて拍動する筋管細胞近傍の酸素濃度分布計測から「単一筋管細胞の酸素消費速度を決定する」ことを第一目標としている。Bio-LSIを用いたゼブラフィッシュ胚の活性評価法を開発し、生態環境に与える物質群の効果を計測可能な細胞センサの開発に取り組んでいる。

III 誘電泳動による細胞および微粒子操作

Manipulation with microparticles and living cells based on dielectrophoresis

安川智之・松原則男
Yasukawa, T., Matsubara, N.

誘電泳動による機能化微粒子、細胞を超高速に操作できる技術を最大限に利活用し、迅速、簡便および高効率に「細胞アレイを創る」、「新規アッセイ法を開発する」、「目的の粒子を分離する」を行っている。本年度は、特に、マイクロウェルアレイ電極を用いた数十万個の細胞アレイの形成を行い、その技術を高効率なハイブリドーマ形成へと応用した。また、細胞アレイのハイドロゲルシート上への包埋および単一細胞を含んだハイドロゲルキューブの迅速作製を行った。

発表論文 List of Publications

- I-1 K. Tominaga, S. Arimoto (パナソニック), K. Shimono (パナソニック), T. Yoshioka (パナソニック), F. Mizutani, T. Yasukawa: Quantitative and single-step enzyme immunosensing based on an electrochemical detection coupled with lateral-flow system, *Anal. Sci.*, 33(4), 531-536 (2017).
- I-2 T. Yasukawa, S. Arimoto (パナソニック), K. Shimono (パナソニック), T. Yoshioka (パナソニック), F. Mizutani: DNA sensing based on the deposition of platinum complex worked as a DNA intercalator, *Proceedings of the 61th Chemical Sensor Symposium*, 33, 60-62 (2017).
- I-3 安川智之・富永浩平・水谷文雄：電気化学計測システムを組み込んだ全自動イムノクロマトグラフィー，化学とマイクロ・ナノシステム学会第35回研究会，東京工業大学 大岡山キャンパス（東京都目黒区），2017年5月22-23日。
- I-5 安川智之・有本 聡（パナソニック）・下野 健（パナソニック）・吉岡俊彦（パナソニック）・水谷文雄：インターカレータ型白金錯体の電解還元析出を利用したDNA計測，2017年電気化学会秋季大会第62回化学センサ研究発表会，長崎大学文教キャンパス（長崎県長崎市），2017年9月10-11日。
- II-1 K. Terao, R. Kunikata (日本航空電子工業), A. Suda (日本航空電子工業), K. Y. Inoue (東北大), T. Matsue (東北大), T. Yasukawa: Evaluation system for toxicity of chemical substances based on the monitoring of oxygen consumption of zebrafish embryos by Bio-LSI, *Proceedings of the 61th Chemical Sensor Symposium*, 34, 13-15 (2018).
- II-2 (依頼講演) 安川智之・水谷文雄：動く小動物を対象とした電気化学，第77回分析化学討論会(分野を横断して活きる電気分析化学)，龍谷大学(京都府京都市)，2017年5月27-28日。
- II-3 寺尾和輝・安川智之：バイオLSIによるゼブラフィッシュ胚の挙動と酸素消費量に基づく薬効評価法の開発，日本分析化学会近畿支部 第11回夏季セミナー ぶんせき秘帖 巻ノ拾一，東浦サンパーク（兵庫県淡路市），2017年8月7-8日。
- II-4 (依頼講演) 安川智之：微小電極と電気化学顕微鏡 (SECM)，第47回電気化学講習会 ベーシック電気化学測定法，京都大学国際科学イノベーション棟（京都府京都市），2017年10月26-27日。
- II-5 安川智之・阿部孝之（富山大）：デュアルマイクロ酵素センサの開発と単一細胞計測への応用，平成29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「一般共同研究成果報告会」，富山大学（富山県富山市），2018年3月6日。
- II-6 寺尾和輝・國方亮太（日本航空電子工業）・須田篤史（日本航空電子工業）・井上（安田）久美（東北大）・伊野浩介（東北大）・末永智一（東北大）・安川智之：バイオLSIを用いたゼブラフィッシュ胚の酸素消費量に基づく毒性評価法の開発，電気化学会第85回大会 第63回化学センサ研究発表会，東京理科大学（東京都葛飾区），2018年3月9-11日。
- III-1 (表紙に採用) T. Sugano, Y. Sasaki, F. Mizutani, T. Yasukawa: Simple Formation of Cell Arrays Embedded in Hydrogel Sheets and Cubes, *Anal. Sci.*, 34(2), 127-130 (2018).
- III-2 安川智之：誘電泳動を利用する細胞の分離と分析，ぶんせき，9月号，418-424，(2017).

- III-3 T. Yasukawa, F. Mizutani: Manipulation of individual cells based on dielectrophoresis using a microdisk electrode with a microcavity, 2017 6th International Conference on Informatics, Electronics and Vision and 2017 7th International Symposium in Computational Medical and Health Technology, ICIEV-ISCMHT 2017, 1-2 (2018).
- III-4 安川智之・岡崎 仁: アプタマーを利用する標的物質の定量方法, 特願2018-69360, 2018年3月30日.
- III-5 菅野尊公・水谷文雄・安川智之: 三重極マイクロバンド電極を利用した負の誘電泳動による異種細胞パターンニング, 第77回分析化学討論会, 龍谷大学(京都府京都市), 2017年5月27-28日.
- III-6 吉岡純矢(東大)・大杉 悠(東大)・吉富 徹(東大)・安川智之・佐々木直樹(東洋大)・吉本敬太郎(東大): 鋸型電極を使用した誘電泳動による細胞分離・細胞力覚分析用デバイスの開発, 日本生物工学会セルプロセッシング計測評価研究部会 2017年度生物学若手研究者の集い(若手会)夏のセミナー, ツネイシしまなみビレッジ, 2017年7月22-23日.
- III-7 (優秀ポスター賞) 菅野尊公・水谷文雄・安川智之: マイクログリッド電極による負の誘電泳動現象を利用した細胞凝集塊の作製, 日本分析化学会近畿支部 第11回夏季セミナー ぶんせき秘帖 巻ノ拾一, 東浦サンパーク(兵庫県淡路市), 2017年8月7-8日.
- III-8 岡崎仁・安川智之: 誘電泳動を用いた交差周波数計測によるトロンビンの検出, 日本分析化学会近畿支部 第11回夏季セミナー ぶんせき秘帖 巻ノ拾一, 東浦サンパーク(兵庫県淡路市), 2017年8月7-8日.
- III-9 岡山太樹・安川智之: マイクロウェルアレイ電極を用いた単一細胞アレイの作製における非特異吸着の抑制, 日本分析化学会近畿支部 第11回夏季セミナー ぶんせき秘帖 巻ノ拾一, 東浦サンパーク(兵庫県淡路市), 2017年8月7-8日.
- III-10 安川智之: 超高速な細胞アレイの作製と細胞識別, 融合への応用, イノベーションジャパン2017-大学見本市, 東京ビッグサイト(東京都江東区), 2017年8月30日-9月1日.
- III-11 T. Yasukawa, F. Mizutani: Manipulation of individual cells based on dielectrophoresis using a microdisk electrode with a microcavity, AMEC International Symposium on Medhical and Health Technology, University of Hyogo (Himeji, Hyogo), September 2 2017.
- III-12 T. Yasukawa, F. Mizutani: Dielectrophoretic Manipulation to Collect Targeted Single Cells, RSC Tokyo International Conference 2017, Makuhari Messe (Chiba), September 7 2016.
- III-13 菅野尊公・水谷文雄・安川智之: 三重極マイクロバンド電極による誘電泳動を利用した異種類の細胞パターンニング, 2017年電気化学会秋季大会第62回化学センサ研究発表会, 長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市), 2017年9月10-11日.
- III-14 吉岡純矢(東大)・大杉 悠(東大)・吉富 徹(東大)・安川智之・佐々木直樹(東洋大)・吉本敬太郎(東大): 鋸型電極デバイスの誘電泳動を利用するヒト骨髄由来細胞の非標識な分離と濃縮, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区), 2017年9月9-12日.
- III-15 岡崎 仁・安川智之: DNA修飾ポリスチレン微粒子の交差周波数計測, 日本分析化学会第66年会, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区), 2017年9月9-12日.

- III-16 岡崎 仁・安川智之：アプタマー修飾微粒子の誘電泳動操作を用いたバイオセンシング法の開発，化学とマイクロ・ナノシステム学会第36回研究会，桐生市市民文化会館（群馬県桐生市），2017年10月4－5日．
- III-17 菅野尊公・吉岡純矢（東大）・吉本敬太郎（東大）・安川智之：マイクログリッド電極を用い誘電泳動による細胞凝集塊の作製，化学とマイクロ・ナノシステム学会第36回研究会，桐生市市民文化会館（群馬県桐生市），2017年10月4－5日．
- III-18 T. Yasukawa, F. Mizutani: Array of Precise Cell-pairs Based on Positive Dielectrophoresis, The 12th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS2017), Pan Pacific Hanoi, Vietnam, November 14, 2017.
- III-19 菅野尊公・吉岡純矢（東大）・吉本敬太郎（東大）・安川智之：マイクログリッド電極による誘電泳動を利用した大量一括で迅速な細胞凝集塊の作製，第63回ポラログラフイーおよび電気分析化学討論会、海峡メッセ下関 海峡ホール（山口県下関市），2017年11月20－21日．
- III-20 （招待講演）安川智之：迅速で簡便な細胞操作法の「創る」と「測る」への応用，静電気学会 2017 年度シンポジウム－静電気工学が拓くナノバイオテクノロジー－：細胞・分子操作の最新動向－，東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール（東京都目黒区），2017年11月20日．
- III-21 岡山太樹・安川智之：誘電泳動による単一細胞ペアの形成と電気パルス細胞融合，電気化学会第85回大会，東京理科大学（東京都葛飾区），2018年3月9-11日．
- III-22 J. Yoshioka (東大), Y. Ohsugi (東大), T. Yoshitomi (東大), T. Yasukawa, N. Sasaki (東洋大), K. Yoshimoto (東大): Rapid enrichment and mechanical stimulation of mesenchymal stem cells using dielectrophoresis devices, 255th ACS National Meeting & Exposition, New Orleans Convention Center (New Orleans, USA), 2018/3/18-22.

大学院物質理学研究科

博士前期過程

- 岡崎 仁：誘電泳動による微粒子配列化を利用した免疫測定法の開発
 菅野尊公：三重極マイクロバンド電極を用いた誘電泳動による迅速で簡便な微粒子配列体の作製
 岡山太樹：誘電泳動による単一細胞ペアの形成と電気パルス細胞融合
 寺尾和輝：バイオLSIを用いたゼブラフィッシュ胚の酸素消費量に基づく毒性評価法の開発

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成28～30年度） 基盤研究B
 研究課題 パターン化単一筋管細胞の拍動に伴う代謝活性評価法の開発
 研究代表者 安川智之
- 2 科学研究費補助金（平成28～29年度） 挑戦的萌芽研究
 研究課題 固定化不要な電気化学アプタマーセンサの開発
 研究代表者 安川智之
- 3 科学研究費補助金（平成29～32年度） 基盤研究B
 研究課題 多種抗膜タンパク質抗体の高効率な一括取得法とその分子標的治療薬評価法の一体的開発

- 研究代表者 富田昌弘（三重大学）
研究分担者 安川智之
- 4 共同研究費（パナソニック株式会社）平成29年度
研究課題 高感度電気化学測定に関する研究
研究代表者 安川智之
- 5 平成29年度富山大学水素同位体科学研究センター 一般共同研究助成
研究課題 デュアルマイクロ酵素センサの開発と単一細胞計測への応用
研究代表者 安川智之