

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、質量ゼロのディラック粒子の場合と同じように、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。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た。その場合に、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 大規模数値シミュレーションに基づく 量子スピン模型の理論的研究

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

中野博生
Nakano, H.

量子スピン模型は絶縁体磁性を記述する模型として、これまでに多くの研究が行われている。しかしながら、この系は相互作用の効果が本質的であるために、数学的な厳密解が得られるのはごく限られた場合だけで、一般には依然として最も難しい多体問題の一つである。そこで、相互作用を近似しない直接数値計算によって、近似に依らない知見を得ることは非常に重要である。そのような直接数値計算の一つとして、ランチョス法に基づく数値的厳密対角化法が知られている。その計算の規模は、原子数に関して指数関数的に増大するため、使用する計算機の資源量に応じた小さい系しか取り扱えない。この欠点を克服して出来る限り大きなシステムサイズを取り扱う方法の一つとして、単一計算ノードを超えて並列計算を可能な限り大規模に実行することが考えられる。そのような計算プログラムで、高速な実行速度が実現できるものを開発することは一般に困難であるが、我々は量子スピン模型についてそのような並列プログラムを開発し、その物性解明に活用している。特に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きた。「京」や Oakforest-PACS などのスーパーコンピュータでこのプログラムを実行することで、 $S = 1/2$ スピン系 45 サイト系の磁化過程の全域描画に世界で唯一成功した研究グループとして他の事例についても様々な成果を挙げている。2018 年度の主な成果は、Shastry-Sutherland 模型とも呼ばれる直交ダイマー格子上的 $S = 1/2$ ハイゼンベルク反強磁性体の研究である。この系の基底状態の変化を数値的厳密対角化法によって調べた。この系は、2 種類の相互作用（直交ダイマーのボンドと正方格子を形成するボンド）で構成され、系の性質はその比で決まる。この系では、これまでに 32 サイト系までの研究報告しかなかった。そこで、この系の 36 サイト及び 40 サイト系の計算結果を新たに得て、ダイマー相とネール秩序相の間を慎重に調べた。その結果、直交ダイマー相互作用が強い場合のダイマー相の端と正方格子の相互作用が強い場合のネール秩序相の端を捉えた上で、その間に両者とは異なる、別の相互作用比で挙動の変化が現れている様子を初めて捉えた。

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Hasegawa, K. Kishigi(熊本大学教育学部): Energy quantization at the three-quarter Dirac point in a magnetic field, Phys. Rev. B **99** 045409(1-10) (2019)
- I-2 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正: α -(BEDT-TTF)₂I₃ の量子振動、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学、2018 年 9 月)
- I-3 長谷川泰正・岸木敬太 (熊本大学教育学部)・綾部真知 (熊本大学教育学部)・今福晴仁 (熊本大学教育学部): 蜂の巣格子強束縛モデルでの 3/4 ディラックコーンと倒れたディラックコーンの磁場効果、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学、2018 年 9 月)
- I-4 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正: 2 次元有機導体の補償金属相の量子振動、日本物理学会 第 74 回年次大会 (2019 年) (九州大学、2019 年 3 月)
- II-1 H. Nakano, T. Sakai: Precise Estimation of the $S = 2$ Haldane Gap by Numerical Diagonalization, J. Phys. Soc. Jpn. **87** 105002(1-2) (2018)

- II-2** T. Sakai, H. Nakano: Ground state with nonzero spontaneous magnetization of the two-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet with frustration, *AIP Advances* **8** 101408(1-5) (2018)
- II-3** H. Nakano, T. Sakai: Third Boundary of the Shastry-Sutherland Model by Numerical Diagonalization, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 123702(1-5) (2018)
- II-4** Y. Fukumoto (東京理科大学理工), Y. Yokoyama (東京理科大学理工), H. Nakano: Impact of Dzyaloshinskii-Moriya Interactions and Tilts of g Tensors on the Magnetization of a Spherical Kagomé Cluster in $W_{72}V_{30}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 124710(1-6) (2018)
- II-5** H. O. Jeschke (岡山大異分野基礎), H. Nakano, T. Sakai: From kagome strip to kagome lattice: Realizations of frustrated $S=1/2$ antiferromagnets in Ti(III) fluorides, *Phys. Rev. B* **99** 140410(R)(1-6) (2019)
- II-6** K. Inoue, Y. Maeda, H. Nakano, Y. Fukumoto : Canonical ensemble calculations of the magnetic susceptibility for a spin-1/2 spherical kagome cluster with Dyzloshinskii-Moriya interactions by using microcanonical thermal pure quantum states, 21th International Conference on Magnetism (San Francisco、2018年7月)
- II-7** T. Sakai, H. Nakano : Ground state with nonzero spontaneous magnetization of the two-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet with frustration, 21th International Conference on Magnetism (San Francisco、2018年7月)
- II-8** 坂井徹・中野博生・野尻浩之 (東北大学金研): 直交ダイマー系の量子相転移と ESR 禁制遷移、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学、2018 年 9 月)
- II-9** 中野博生・坂井徹 : 2 次元 $S=1/2$ フラストレート磁性体の磁化過程の数値対角化による研究、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学、2018 年 9 月)
- II-10** 中野博生 : 【招待講演】カゴメ格子反強磁性体の数値対角化による研究、基研研究会・スピン系物理の最前線 (京都大学、2018 年 10 月)
- II-11** 中野博生・坂井徹 : 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、第 5 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会 (東京品川、2018 年 11 月)
- II-12** 長谷川泰正・中野博生・坂井徹 : 磁化ジャンプを示す正方籠目格子反強磁性体の理論的研究、第 5 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会 (東京品川、2018 年 11 月)
- II-13** 坂井徹・中野博生 : 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、第 5 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会 (東京品川、2018 年 11 月)

- II-14 中野博生・多田野寛人（筑波大学システム情報系）：大規模疎行列の厳密対角化計算プログラムの Oakforest-PACS への効果的展開、第 5 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会（東京品川、2018 年 11 月）
- II-15 中野博生：数値対角化法による直交ダイマー系の研究、第 13 回量子スピン系研究会（東海村産業・情報プラザ、2019 年 1 月）
- II-16 中野博生：Shastry-Sutherland 模型の数値対角化法による研究、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター第 2 回スピン系物理研究会（神戸大学、2019 年 1 月）
- II-17 中野博生・坂井徹：Shastry-Sutherland 模型の大規模数値対角化による研究、日本物理学会 第 74 回年次大会（2019 年）（九州大学、2019 年 3 月）
- II-18 坂井徹・山本亮太・善田知佑・中野博生・岡本清美（芝浦工業大学工）：S=2 反強磁性鎖の磁化プラトー、日本物理学会 第 74 回年次大会（2019 年）（九州大学、2019 年 3 月）
- II-19 轟木義一（千葉工業大学創造工）中野博生：シャストリー・サザーランド格子反強磁性体の有効ハミルトニアンを用いた解析、日本物理学会 第 74 回年次大会（2019 年）（九州大学、2019 年 3 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
Shima, N., Makoshi, K.

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
Shima, N., Makoshi, K.

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 空間依存性をもつ超伝導の磁場によるchiral安定性

Chiral Stability of Spatial Dependent Superconductivity in Magnetic Field

兼安 洋乃
Kaneyasu, H.

バルク状態として秩序変数軌道部分に対称性 $k_x + ik_y$ を含む chiral 超伝導状態を仮定し、金属界面の効果などにより空間依存性が生じて、且つ non-chiral な超伝導状態となる場合の秩序変数の磁場による変化を、Ginzburg-Landau 理論に基づいて調べた。磁場による chiral 安定性、常磁性 chiral 電流、及び chirality の空間変化を、スーパーコンピューターを用いた数値解析から示し、秩序変数の磁場方向による磁場依存性の違いを自由エネルギーの磁場方向による磁場依存性の違いから説明した。数値計算から求めた秩序変数の温度-磁場相図は、共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の実験で示されているトンネル微分コンダクタンスでのゼロバイアスピークが生じる磁場 H^* の、磁場方向による磁場依存性の違いと整合性をもつ。この整合性から、 Sr_2RuO_4 のバルク相が chiral 超伝導状態である可能性が考えられる。さらに最近の Knight-shift の実験事実を合わせた考察から、 Sr_2RuO_4 のバルク相は秩序変数が $k_x + ik_y$ を含む $d_{xz} + id_{yz}$; $k_z(k_x + ik_y)$ が候補として挙げられる。更に、この共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ を対象とした non-chiral から chiral 状態への変化と、一軸圧力による Sr_2RuO_4 の超伝導変化とを比較して、その類似点の説明を行った。

IV スピ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ナラダー系と呼ぶのに対し、このスピナラダー系の両端の鎖を結合して筒状にした系をスピ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 M.Fujiwara, N.Shima, K.Makoshi and T.Sakai, Analysis of Rashba Effect on Au(111) Model Surface, 2019, J.Phys.Soc.Jpn. 88, 034604
- I-2 藤原聖基 学位論文 固体表面におけるラシュバ効果の解析 (兵庫県立大学、2019年6月)
- III-1 兼安洋乃,「共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 相における界面超伝導の磁場誘起カイラル転移」,JHPCN:学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点,第10回 シンポジウム 2018年7月.
- III-2 榎田裕也,兼安洋乃,野村拓司,長谷川泰正,坂井徹,シグリスト マンフレッド,「共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3K 相超伝導に対する磁場の効果」,日本物理学会 2018 年秋季大会(同志社大学、2018年9月)
- III-3 榎田裕也,兼安洋乃,野村拓司,長谷川泰正,坂井徹,シグリスト マンフレッド,

- 「共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 相における界面超伝導の磁場誘起カイラル転移」, 京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所、2018年11月)
- III-4 兼安洋乃, 「共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 相における界面超伝導の磁場誘起カイラル転移」, 大阪大学サイバーメディアセンター公募型利用制度成果報告会 2019年3月.
- III-5 榎田裕也, 兼安洋乃, 野村拓司, 長谷川泰正, 坂井徹, シグリスト マンフレッド, 「共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 超伝導相における磁場誘起 chiral 転移」, 日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019年3月)
- IV-1 T. Tonegawa, T. Hikihara, K. Okamoto, S. C. Furuya and T. Sakai: Ground-State Phase Diagram of an Anisotropic $S=1/2$ Ladder with Different Interactions, *J. Phys. Soc. Jpn.* 87 (2018) 104002-1-11
- IV-2 R. Yamamokuchi, K. Okamoto and T. Sakai: Field-Induced Spin Nematic Phase in the $S=1$ Anisotropic Spin Ladder, *Proceedings of 2018 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics*, 8722674-1-4
- IV-3 橘祐汰, 坂井徹: ツイストした $S=1/2$ 三本鎖スピントチューブにおける格子ひずみによる量子相転移, 日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- IV-4 岡本清美、利根川孝、坂井徹: $S=1$ 強磁性・反強磁性ボンダ交代鎖の基底状態相図: 摂動論、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- IV-5 利根川孝、岡本清美、鐙木誠、坂井徹: $S=1$ 強磁性・反強磁性ボンダ交代鎖の基底状態相図: 数値計算、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- IV-6 山之口諒、岡本清美、坂井徹: 異方性のある $S=1$ スピンラダー系における量子相転移、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- IV-7 上野雄熙、坂井徹、岡本清美: $S=1/2$ 歪んだダイヤモンド鎖の $1/3$ プラトール機構の解析、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- IV-8 山之口諒、岡本清美、坂井徹: $S=1$ スピンラダー系における磁場誘起スピンネマティック相、物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)
- IV-9 利根川孝、岡本清美、鐙木誠、坂井徹: $S=1$ 強磁性・反強磁性ボンダ交代鎖の基底状態相図: 数値計算 II、物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)
- IV-10 岡本清美、利根川孝、中村統太、坂井徹: ダイヤモンド型スピン鎖の歪みパターンと磁化プラトール II、物理学会第 74 回年次大会(九州大学、2019 年 3 月)
- IV-11 上野雄熙、坂井徹、岡本清美: $S=1/2$ 歪んだダイヤモンド鎖の $1/3$ プラトール機構の相図、物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)
- IV-12 橘祐汰、坂井徹、岡本清美: リング交換相互作用のある三本鎖スピンラダーの量子相転移、物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)
- IV-13 坂井徹、山本亮太、善田知佑、中野博生、岡本清美: $S=2$ 反強磁性鎖の磁化プラトール、物理学会第 74 回年次大会 (九州大学、2019 年 3 月)

- IV-14 藤尾和樹, 坂井徹, 岡本清美: 混合スピン鎖の磁化プラトー, 物理学会第74回年次大会 (九州大学, 2019年3月)
- IV-15 坂井徹: フラストレーション系の量子スピンネマティック相、新学術領域科研費 J-Physics: 多極子系伝導系の物理 平成30年度領域全体会議 (東北大学, 2018年5月)
- IV-16 T. Sakai: Field Induced Spin Nematic Phase of Low Dimensional Magnets, The 16th International Conference on Megagauss Magnetic Field Generation and Related Topics(Kashiwa, 2018年9月)
- IV-17 坂井徹: 低次元量子スピン系におけるスピンネマティック相、第12回物性科学領域横断研究会 (奈良先端科学技術大学院大学, 2018年11月)
- IV-18 T. Sakai: Field Induced Spin Nematic Phases in Low Dimensional Quantum Antiferromagnets, International Workshop on j-fermion Physics and Materials(ニュージーランド・ダニーデン, 2018年12月)
- IV-19 坂井徹: 低次元量子スピン系におけるスピンネマティック相、東大物性研短期研究会「量子多体効果が生み出す液晶的電子状態」(東京大学物性研究所, 2018年12月)
- IV-20 坂井徹: 低次元量子スピン系の磁場誘起スピンネマティック相、量子スピン系研究会 (東海村産業・情報プラザ, 2019年1月)
- IV-21 利根川孝、岡本清美、鏑木誠、坂井徹: $S=1$ 強磁性・反強磁性ボンド交代鎖の基底状態相図、京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所, 2018年11月)
- IV-22 岡本清美、利根川孝、坂井徹: 脚相互作用が異なった異方的 $S=1/2$ 2本脚梯子の基底状態相図、京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所, 2018年11月)
- IV-23 橋祐汰、坂井徹: ツイストした $S=1/2$ 三本鎖スピントラップにおける格子ひずみによる量子相転移、京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所, 2018年11月)
- IV-24 上野雄熙、岡本清美、坂井徹: $S=1/2$ ダイヤモンドスピン鎖での $1/3$ プラトー機構の解析、京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所, 2018年11月)
- IV-25 山之口諒、岡本清美、坂井徹: 異方性のある $S=1$ スピンラダー系における量子相転移、京大基研研究会「スピン系物理の最前線」(京都大学基礎物理学研究所, 2018年11月)
- V-1 T. Sakai and H. Nakano: Quantum Spin Fluid Behaviors of the Kagome- and Triangular-Lattice Antiferromagnets, J. Phys.: Conf. Ser. 969 (2018) 012127-1-6
- V-2 A. Shimada, T. Sakai, H. Nakano and K. Yoshimurai: Spontaneous Magnetization of the Spin-1/2 Heisenberg Antiferromagnet on the Triangular Lattice with a Distortion, J. Phys.: Conf. Ser. 969 (2018) 012126-1-6

- V-3 H. Nakano and 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 (2018) 063706-1-5
- V-4 H. Nakano and T. Sakai: Precise Estimation of the S=2 Haldane Gap by Numerical Diagonalization, J. Phys. Soc. Jpn. 87 (2018) 105002-1-2
- V-5 H. Nakano and T. Sakai: Third Boundary of the Shastry-Sutherland Model by Numerical Diagonalization, J. Phys. Soc. Jpn. 87 (2018), 123702-1-5
- V-6 Y. Hasegawa, H. Nakano and T. Sakai: Metamagnetic jump in the spin-1/2 antiferromagnetic Heisenberg model on the square kagome lattice, Phys. Rev. B 98 (2018) 014404-1-9
- V-7 H. O. Jeschke, H. Nakano and T. Sakai: From kagome strip to kagome lattice: Realizations of frustrated S=1/2 antiferromagnets in Ti(III) fluorides, Phys. Rev. B 99 (2019) 140410(R)-1-6
- V-8 T. Sakai and H. Nakano: Ground state with nonzero spontaneous magnetization of the two-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet with frustration, AIP ADVANCES 8 (2018) 101408-1-5
- V-9 坂井徹 : はじめに、領域 3, 8, 11 合同一般シンポジウム : 磁気励起に現れる量子多体効果 - 最近の進展 -, 日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- V-10 坂井徹、中野博生、野尻浩之 : 直交ダイマー系の量子相転移と ESR 禁制遷移、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- V-11 中野博生、坂井徹 : 2 次元 S=1/2 フラストレート磁性体の磁化過程の数値対角化による研究、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- V-12 中野博生、坂井徹 : Shastry-Sutherland 模型の大規模数値対角化による研究、日本物理学会 2018 年秋季大会(京田辺、2018 年 9 月)
- V-13 坂井徹、中野博生 : 磁化率解析法によるスピングャップ有無の判定、東大物性研短期研究会・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、2018 年 4 月)
- V-14 A. Shimada, H. Nakano, T. Sakai and K. Yoshimura: The Numerical Study of Quantum Phase Transitions of the Heisenberg Antiferromagnet on a Frustrated Two Dimensional Lattice, International Conference on Magnetism(ICM2018)(San Francisco, 2018 年 7 月)
- V-15 T. Sakai and H. Nakano: Ground state with nonzero spontaneous magnetization of the two-dimensional spin-1/2 Heisenberg antiferromagnet with frustration, International Conference on Magnetism(ICM2018)(San Francisco, 2018 年 7 月)
- V-16 T. Sakai and H. Nakano: Exotic Quantum Spin Liquid of Kagome Lattice Antiferromagnet, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)(仙台、2018 年 8 月)

- V-17 T. Sakai: Numerical Diagonalization Study on the Kagome-Lattice Antiferromagnet and related systems, Institute Laue-Langevin Seminar(Grenoble, 2018年10月)
- V-18 T. Sakai: Numerical Diagonalization Study on Frustrated Quantum Spin Systems, Seminar of Field Theory and Condensed Matter(スイス連邦工科大ローザンヌ校、2018年10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 坂井徹、中野博生、野尻浩之:直交ダイマー系の量子相転移と ESR 禁制遷移、第 57 回電子スピンスイエンズ学会年会 (北海道大学、2018 年 11 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 T. Sakai and H. Nakano: Magnetization Process of the Triangular- and Kagome-Lattice Antiferromagnets, アメリカ物理学会マーチミーティング (ボストン、2019 年 3 月)
- V-23 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: 兵庫県立大学理学部と SPring-8 の紹介、出前授業 (兵庫県立東播磨高等学校、2018 年 7 月)
- VI-2 坂井徹: 放射光と計算物質科学、SPring-8 シンポジウム (姫路、2018 年 8 月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

榎田裕也: 共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 超伝導相における磁場誘起カイラル転移

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の量子スピンネマティック相と新奇伝導の理論的・計算科学的研究

研究代表者 坂井 徹

- 3 兵庫県立大学平成30年度特別研究助成金（先導研究 B（異分野融合））
研究課題 京コンピュータと SPring-8 による新しい高温超伝導体の物質設計
研究代表者 坂井 徹
- 4 兵庫県立大学平成30年度特別研究助成金（若手）
研究課題 スピン三重項超伝導－強磁性体接合系における近接効果による自発的電流現象
研究代表者 兼安洋乃
- 5 大阪大学サイバーメディアセンター大規模計算機システム公募利用制度
研究課題 共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ の 3-Kelvin 相における界面超伝導の磁場誘起カイラル転移
研究代表者 兼安洋乃

受賞

Journal of the Physical Society of Japan 誌の「2018 Highly Cited Article 賞」
(受賞論文) 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
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。また、低次元空間においてポテンシャルが一般の場合に閾値レゾナンスの存在条件およびレゾナンス関数の空間遠方での漸近挙動を調べている。

III 実関数論的な手法における偏微分方程式の解の研究

Study of Solutions to P.D.E. by Methods of Harmonic Analysis

保城寿彦

Hosiro, T.

本課題では停留位相の方法、複素補間といった調和解析学の手法によって偏微分方程式の解について研究する。具体的には非線形初期値問題で基本的な分散型方程式の smoothing effect や制限定理などを対象とする。また数理物理学で重要な極限吸収の原理や Schrödinger 作用素の負の固有値数についての評価についても考察する。スペクトル理論で極限吸収の原理を証明するため

に発明された Mourre の方法を分散型方程式の初期値問題における平滑化作用 (smoothing effect) の証明に応用した。これによって多くの変数係数の分散型方程式においても平滑化作用がおこっていることがわかった。また超局所解析的手法を用い平滑化作用が起こるための必要条件を示した。

IV 非被約なスキーム上平坦な射影部分スキームのベッチ安定性 Betti constancy of the flat families of projective subschemes over non-reduced schemes

遊佐 毅
Usa, T.

ベッチ安定族の一般論に関し予想外の進展があった。ベッチ安定族を扱う上で、基底スキームが非被約な場合は二次以上の高次順像に関するかなり複雑な仮定がそれまでは必要だったのが、この進展により一挙に不要となり、接空間の計算などにおける各種定理の仮定も整理され理想的な形とすることができた。さらにその副産物としてベッチ安定性の退化についても調べる手段を遂に得ることができた。

V 安定過程の最大値の密度関数の漸近性について Asymptotic behavior for the density of maximum of stable processes

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、数理ファイナンス等の応用の観点から、安定過程の最大値の密度関数の末尾部の漸近挙動を決定することが重要になっている。この問題について、不規則媒質中の分枝過程の研究における、安定分布の吸引域に属するランダムウォークのある種の極限定理を考察する過程で得られ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、いまだ未解決である。

VI ヤコビ場を用いた極小曲面の変換 Transforms of minimal surfaces by Jacobi fields

守屋 克洋
Moriya, K.

ユークリッド空間内の完備で全曲率が有限な極小曲面は環形と位相同型な端部を持つ。University of Leicester の Katrin Leschke と Granada University の Francisco Martin と変形ベクトル場であ

る Jacobi 場を利用した極小曲面の変換, すなわち, 与えられた極小曲面から新たな極小曲面を構成する方法について共同研究し, 端部の変換についての情報を得た.

VII 共形写像のスピン表現

On the study of eigenvalue problems for Schrödinger operators

守屋 克洋
Moriya, K.

リーマン面から高次元ユークリッド空間への共形写像に対してリーマン面のスピン構造を固定することによって共形写像の微分をスピノル場を用いて表すことができるという本人の結果を精密化した.

VIII 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への拡張を考えることが自然である。これに関しては、特殊ユニタリーリー環内の局所誘導階層について研究し、ソリトン曲線を厳密に定式化した。そして、ある条件をみたすスキリングベクトル場と局所誘導階層の再帰作用素との関係について調べた。

IX 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 : Lifshitz tail for Schrödinger operators with random Aharonov-Bohm magnetic fields, Himeji Conference on Partial Differential Equations, 2018.2.21-2.22
- I-2 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 : 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-2 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-3 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-4 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-5 Y. Nomura : 離散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-6 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の conjugate operator について, 第 25 回超局所解析と古典解析, 2018.12.1-12.
- II-7 Y.Nomura : Inverse embedded eigenvalue problems I, II, スペクトル・散乱京都今出川シンポジウム, 2019.1.12-14
- II-8 Y.Nomura : Inverse problems for embedded eigenvalues, Workshop on Analysis in Kagurazaka 2019, 2019.1.25-26
- II-9 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 : 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-2 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-3 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-4 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.
- III-5 T.Usa : Betti constancy of the flat families of projective subschemes over non-reduced schemes, Report of Univ. of Hyogo, No.29, pp.1-7 (2018).
- III-6 T.Usa : Betti constancy of the flat families of projective subschemes over non-reduced schemes, 代数幾何学ミニワークショップ, 多可町公民館, 2019.01.06.
- III-7 T.Usa : Betti constancy on the syzygies and the differentials of Koszul graph maps, 日本数学会, 代数分科会, 東京工業大学, 2019.03.20
- V-1 K. Moriya (with K. Leschke, F. Martin, M. Killian and T. Hoffman) Minimal surfaces: integrable systems and visualization, Summer 2018 Workshop, 2018.8.21-23
- VI-1 K. Moriya, The spinor representation of conformal mappings of surfaces, RIMS 共同研究「部分多様体の幾何学の深化と展開」, 2018.6.25
- 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
- VII-2 S. Kawakubo : Soliton curves in three-dimensional space forms, J. Geom. Phys. **133** (2018), 242-259.

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 29-令和 2 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 17K05217
研究課題 研究課題 高次元の曲面と部分多様体の表現公式とその応用
研究代表者 守屋克洋
- 3 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
- 4 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
- 5 学術研究助成基金助成金 (平成 27-令和元年度) 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磁性と超伝導の理論的研究

Theoretical Study of Magnetism and Superconductivity in Strongly Correlated Electron Systems

野村拓司
Nomura, T.

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

II 強相関電子系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。最近では、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

- I-1 野村拓司、山本裕史、吉井賢資：NiGa₂S₄における磁性相関の平均場理論、日本物理学会 2018 年秋季大会（京都、2018 年 9 月）。
- I-2 富安啓輔、野村拓司、小林義彦、吉村麻衣子、河村聖子：中性子非弾性散乱と理論計算の融合による LaCoO₃ の研究、日本物理学会 2018 年秋季大会（京都、2018 年 9 月）。
- I-3 榎田裕也、兼安洋乃、野村拓司、長谷川泰正、坂井徹、マンフレッド・シグリスト：共晶系 Sr₂RuO₄-Ru の 3K 相超伝導に対する磁場の効果、日本物理学会 2018 年秋季大会（京都、2018 年 9 月）。
- I-4 榎田裕也、兼安洋乃、野村拓司、長谷川泰正、坂井徹、Sigrüst, Manfred：共晶系 Sr₂RuO₄-Ru の 3-Kelvin 超伝導相における磁場誘起カイラル転移、日本物理学会第 74 回年次大会（福岡、2019 年 3 月）。

- II-1 野村拓司：共鳴非弾性 X 線散乱で観る強相関電子系の電子励起とその理論、名古屋大学 S 研コロキウム（名古屋、2018 年 7 月）。
- II-2 野村拓司：LaCoO₃ における磁性相関と共鳴非弾性 X 線散乱の理論、SPRING-8 シンポジウム・サテライト研究会、SPRUC 理論研究会（兵庫、2018 年 8 月）。
- II-3 T. Datta, S.K. Mongan, Z. Huang, T. Nomura, D.-X. Yao: Detecting Crystallographic Lattice Chirality using Resonant Inelastic X-ray Scattering, APS March Meeting 2019 (Boston, 2019 年 3 月) .
- II-4 野村拓司：LaCoO₃ における共鳴非弾性 X 線散乱の理論：磁性相関と励起子生成の可能性、第二回コバルト研究会「強相関材料と新機能 -価数転移とスピン転移-」（仙台、2019 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
Sumiyama, A., Yamaguchi, A.

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・交流帯磁率測定や電気抵抗測定などを行っている。強磁性と共存する超伝導体、擬 1 次元超伝導現象などを実験的に解明することを目的としている。

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、UPt₃, UBe₁₃, CeCu₆ 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。液体 ^4He の電子状態に関する研究を行っている。

IV 分子性磁性体の極低温物性

Study of Molecular Magnetic Materials in Low Temperatures

山口 明
Yamaguchi, A.

遷移金属イオンを含む分子性磁性体は、様々なスピンネットワーク構造を作成できることから、多体量子効果研究の舞台として有望である。フラストレート磁性体、キラルな配位子を持つ分子性錯体などを対象にして極低温領域における基底状態の解明を目的に研究を行っている。希釈冷凍機を用いた低温磁化率、比熱測定では、フラストレート効果により、相互作用に比べてはるかに低い温度まで磁気秩序を示さない化合物を発見した。

発表論文 List of Publications

- I-1 A. Yamaguchi, H. Tanaka, I. Kawasaki, A. Sumiyama, G. Motoyama(島根大) and T. Yamamura(東北大): Development of dc and ac magnetic-measurement system for a ferromagnetic superconductor, uranium digermanide, Prog. Nucl. Sci. Tech., **5**, 119-122 (2018)
- I-2 G. Motoyama(島根大), Y. Haga(原子力機構), A. Yamaguchi, I. Kawasaki, A. Sumiyama and T. Yamamura(東北大): Crystal structure and magnetic properties of new ternary uranium compound U_3TiBi_9 , Prog. Nucl. Sci. Tech., **5**, 157-160 (2018)
- I-3 A. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Kotani, G. Motoyama(島根大), I. Kawasaki, A. Sumiyama, and T. Yamamura(東北大): "Influence of Magnetic Domain Structure on the Ferromagnetic Superconductivity of UGe_2 " The International Symposium on Quantum Fluids and Solids, QFS2018 (Tokyo, 2018)
- I-4 住山昭彦・長嶺巧巳・山口 明・J. Yang(中国科学院)・Y. G. Shi(中国科学院)・鄭 国慶(岡山大): 擬一次元系超伝導体 $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$ の直流磁化測定による非従来型超伝導の検証、日本物理学会 2018 年秋季大会(同志社大)、2018
- I-5 小内貴祥・山口 明・本山 岳・芳賀芳範(原子力機構)・山村朝雄(京都大)・川崎郁斗・住山昭彦: 高圧下磁化測定による反強磁性ウラン化合物 U_3TiBi_9 の 2 段転移観測、日本物理学会 2018 年秋季大会(同志社大)、2018
- I-6 山口 明・田中博之・小谷朋也・本山 岳(島根大)・川崎郁斗・住山昭彦・山村朝雄(京都大): 臨界状態モデルによる強磁性超伝導体 UGe_2 の交流磁場応答解析、日本物理学会 2018 年秋季大会(同志社大)、2018
- I-7 山口 明: 反強磁性ウラン化合物 U_3TiBi_9 の 2 段転移、第 12 回物性科学領域横断研究会(奈良先端大)、2018

- I-8 山口 明：強磁性超伝導体 UGe_2 の超伝導臨界電流と磁区状態、第 10 回アルファ放射体実験室利用研究会(東北大)、2019
- I-9 小谷朋也・山口 明・小倉淳嗣・川崎郁斗・住山昭彦・本山 岳(島根大)・山村朝雄(京都大)・郷地 順(東大)・芳賀芳範(原子力機構)：強磁性超伝導体 UGe_2 の自己誘起磁束状態における臨界電流密度、日本物理学会第 74 回年次大会(九大)、2019
- I-10 篠崎真碩(島根大)・本山 岳(島根大)・武藤哲也(島根大)・藤原賢二(島根大)・山口 明・西郡至誠(島根大)・三好清貴(島根大)：Ce ジグザグ鎖構造を持つ Ce_3TiBi_5 における電流誘起磁化現象の探索 II、日本物理学会第 74 回年次大会(九大)、2019
- I-11 本山 岳(島根大)・篠崎真碩(島根大)・坪内将紘(島根大)・國中柁希(島根大)・山口 明・武藤哲也(島根大)・西郡至誠(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)： Ce_3TiBi_5 におけるホール素子を用いた電流誘起磁化現象の探索、日本物理学会第 74 回年次大会(九大)、2019
- I-12 A. Yamaguchi, S. Heguri, N. Kawade, T. Fujisawa, A. Sumiyama, K. Tanigaki, and M. Kobayashi: Low Temperature Study of Superconducting Graphite Intercalation Compound BaC_6 , The International Symposium on Quantum Fluids and Solids, QFS2018 (Tokyo, 2018)
- IV-1 三角勇氣(名大)・張 中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口 明・松下 琢(名大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 M-CAT-1(M=Cu, Ni, Co)の超低温磁性、日本物理学会第 74 回年次大会 (九大)、2019
- IV-2 三角勇氣(名大)・張 中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口 明・松下 琢(名大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 M-CAT-1(M=Cu, Ni, Co)の超低温磁性、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大)、2018
- IV-3 三角勇氣(名大)・張 中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口 明・松下 琢(名大)・和田信雄(名大)：導電性 2 次元 MOF の磁気特性評価、第 12 回分子科学討論会 (福岡市)、2018
- IV-4 藤田渉(成蹊大)・位田衣央七・山口 明・住山昭彦： Preparation and Magnetic Properties of Piezoelectric Coordination Polymers、日本化学会第 99 春季年会(甲南大)、2019

大学院物質理学研究科

博士前期過程

小谷朋也： UGe_2 の強磁性磁区状態と超伝導臨界電流

科学研究費補助金等

- 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

I サマリウム化合物における磁性－非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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。4f 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べるが、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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., 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 (Dirac cone) 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。同様な現象が XSn_4 (X=Pd, Pt) でもみられている。

IX A15 型超伝導体 V_3Si の Si-NMR による研究

Si NMR studies on A15-type superconductor V_3Si

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

近年鉄系超伝導体において、構造相転移と超伝導の関係が注目を集めている。本研究の対象である V_3Si は、高い超伝導転移温度 $T_c \sim 17.1$ K を持ち、 T_c 直上の 21.5 K でマルテンサイト変態を示すが、磁気秩序を示さないため、構造相転移と超伝導の関係を調べるのに適している。また最近、マルチバンドによるマルチギャップの超伝導である可能性が、マイクロ波表面インピーダンス、磁場侵入長、赤外分光の測定から示唆されている。 V_3Si についてこれまで多くの NMR 測定がなされてきたが、それらは全て ^{51}V 核 (核スピン $I = 7/2$) による測定である。そこで我々は電気四重極モーメントを持たない Si 核 ($I = 1/2$) に着目し、 V_3Si の ^{29}Si -NMR による測定を行なっている。また、構造相転移について情報を得るため、単結晶試料における V-NMR 測定を行なっている。

X 単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性：直径分布

Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube film: diameter distribution

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 薄膜は、大きなゼーベック係数 S 、巨大なパワーファクター P を持つ。このような薄膜には複数の直径の SWCNT が分布しており、直径分布を考慮することで、薄膜の熱電物性への理解がより進むと考えている。

IX 多極子秩序系核四重極共鳴、核磁気共鳴

NQR and NMR studies on multipolar ordering systems

水戸 毅・中井祐介・上田光一

Mito, T., Nakai, Y., Ueda, K.

電氣的、磁氣的多極子秩序を示すと考えられる化合物について、核四重極共鳴 (NQR) と核磁気共鳴 (NMR) を用いた研究を行なっている

発表論文 List of Publications

- I-1** N. Emi, N. Kawamura (JASRI/SPring-8), M. Mizumaki (JASRI/SPring-8), T. Koyama, N. Ishimatsu (広大院理), G. Pristas (Slovak Acad. of Sci.), T. Kagayama (阪大極限), K. Shimizu (阪大極限), Y. Osanai (茨城大理), F. Iga (茨城大理), T. Mito, : Kondo-like behavior near the magnetic instability in SmB_6 : Temperature and pressure dependences of the Sm valence, *Phys. Rev. B* **97**, 161116(R) 1-5 (2018)
- III-1** 中西隆将, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 大山耕平 (九大理), 光田暁弘 (九大理), 和田裕文 (九大理) : 逐次相転移を示す YbPd の NMR による研究 II、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- III-2** 中西隆将, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 大山耕平 (九大理), 光田暁弘 (九大理), 和田裕文 (九大理), 平田倫啓 (東北大金研) : 逐次相転移を示す YbPd の強磁場下 NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年

- V-1** 藤井拓斗, 岩本海大, 田中璃那, 柴田雅史, 白津太助, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 八尾浩史 (三重大院工) : ^{195}Pt -NMR による白金ナノ粒子における量子サイズ効果の研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VI-1** 宮元慧介, 森 弘希, 田中太知, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) : CeB_6 の ^{11}B -NQR 測定による研究 II、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- VI-2** 田中太知, 宮元慧介, 森 弘希, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) : CeB_6 のゼロ磁場下 ^{11}B -NQR と弱磁場下 ^{11}B -NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VII-1** 上田光一, 水戸 毅, 小原孝夫 : CDW と超伝導を示す $\text{Lu}_5\text{Ir}_4\text{Si}_{10}$ の NMR による電子状態の研究 VI、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- VIII-1** 岡部 碧 (首都大理), 中井祐介 (首都大理), 東中隆二 (首都大理), 真庭 豊 (首都大理) : XSn_4 ($\text{X} = \text{Pd}, \text{Pt}$) の NMR 測定、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- IX-1** 森 寛央 (徳島大院工), 野尻野旭 (徳島大院工), 川崎 祐 (徳島大院理工), 岸本 豊 (徳島大院理工), 中村浩一 (徳島大院理工), 小山岳秀, 水戸 毅, 八島光晴 (阪大院基礎工), 椋田秀和 (阪大院基礎工), 小手川 恒 (神戸大院理), 菅原 仁 (神戸大院理) : A15 型超伝導体 V_3Si の Si-NMR による研究、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- IX-2** 野尻野旭 (徳島大院工), 森 寛央 (徳島大院工), 川崎 祐 (徳島大院理工), 岸本 豊 (徳島大院理工), 中村浩一 (徳島大院理工), 小山岳秀, 水戸 毅, 八島光晴 (阪大院基礎工), 椋田秀和 (阪大院基礎工), 小手川 恒 (神戸大院理), 菅原 仁 (神戸大院理) : A15 型超伝導体 V_3Si の Si-NMR による研究、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年
- IX-3** 金城克樹 (京大院理), 北川俊作 (京大院理), 中井祐介 (京大院理), 石田憲二 (京大院理), 菅原 仁 (首都大理工), 佐藤英行 (首都大理工) : $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ における超伝導状態の NMR、日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学) 2018 年
- X-1** T. Matsuno(東大理/JST ERATO), Y. Nakai(首都大), S. Sato(東大理/JST ERATO), Y. Maniwa(首都大理), H. Isobe(東大理/JST ERATO) : Ratchet-free solid-state inertial rotation of a guest ball in a tight tubular host, *Nature Commun.*, **15**, 1907 (2018)
- XI-1** 林 大介 (首都大理), 本郷直也 (首都大理), 客野 遥 (神奈川大工), 宮田耕充 (首都大理, JST CREST), 中井祐介, 真庭 豊 (首都大理) : 単層カーボンナノチューブ薄膜の熱電物性 : 直径分布、日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学) 2019 年

大学院物質理学研究科

博士後期課程

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

博士前期課程

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

宮元慧介 : 四極子秩序を示す CeB_6 の NQR 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 科学研究費補助金 (平成 30~令和 2 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:18K03545
研究課題 「Dirac 電子系の巨大反磁性の制御と新奇秩序相の探索」
研究代表者 中井祐介
- 3 科学研究費補助金 (平成 29~令和 1 年度) 基盤研究 (A) 課題番号:17H01033
研究課題 「固体内慣性運動を実現する湾曲 π 面分子の構造科学」
研究代表者 磯部寛之
研究分担者 中井祐介

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.

フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で EuFe_2As_2 の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行ってきた。 EuFe_2As_2 は、 $T_0 = 190$ K 近傍において鉄サイトが反強磁性秩序すると同時に構造相転移を示す。圧力印加により T_0 は急激に減少し、2.4 GPa 以上でバルク超伝導が発現する。我々は、圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱実験を用いて EuFe_2As_2 の磁性と超伝導の相関を調べた。その結果、圧力及び温度共に常伝導と超伝導状態の間で Fe の NFS スペクトルの特徴に変化が現れた。このスペクトルの変化は、超伝導相内でのみ実現する特異な反強磁性状態が存在することを意味している。次に、この特異な反強磁性と超伝導の共存相が発現する起源を調べるため、Fe 核の s 電子密度を反映するセンターシフトの圧力依存性を測定できる環境の構築を試みている。現在のところ、1 GPa 近傍で常磁性及び反強磁性状態でセンターシフトを測定することに成功している。

II 価数揺動希土類化合物の物性研究

Study of Valence Fluctuating Phenomena in Rare-Earth Compounds

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、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ とその異性体化合物である $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の低温・高圧力・磁場中 ^{174}Yb 放射光メスbauer分光測定の研究を展開している。

低温・高圧力下 ^{174}Yb 放射光メスbauer分光測定及び構造解析の結果、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ では外部圧力に量子臨界性の抑制に、価数揺動時間スケールの変化と格子振動が強く関係していることを示した。一方、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ 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。 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ 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 ^{174}Yb 放射光メスバウアー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.

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 RNiO_3 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、3*d* 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。

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 ^{57}Fe メスバウアー・スペクトルの組成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組成依存性から、Co イオン置換サイトの特定を行った。この結果は、Co 置換による磁気異方性の増強は、今までの単純な残量軌道磁気モーメントによる寄与では説明できないことを示している。

IV 希土類化合物の磁性の研究

Study of Structure and Magnetism in Rare Earth Compounds

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, Pt) は、 Eu^{2+} サイトが反強磁性転移を示す。反強磁性転移温度 T_N は約 13.5K~15K である。またその磁気異方性は大きく異なり、磁化容易軸が EuNiIn_4 は *b* 軸の一軸磁気異方性を示すのに対し、 EuPtIn_4 は *ac* 軸の面内磁気異方性を示す。また磁場を磁化容易軸方向にかけた際の T_N 以下の磁化曲線では、 EuPtIn_4 はスピントロップ転移のみを示すが、一方で EuNiIn_4 は 4 段の多段磁気転

移を示す。本研究では磁気異方性と多段磁気転移の関係に着目し、異方性が 90 度異なる EuNiIn₄ と EuPtIn₄ の混晶系である Eu(Ni_xPt_{1-x})In₄ を作製してその磁性を調べた。その結果 $x=15$ の Pt 置換により T_N 以下の磁化率の異方性は小さくなる一方で、ブロードではあるが多段磁気転移は b 軸方向で観測された。以上の結果から、多段磁気転移は、Eu²⁺ の磁気モーメントが b 軸から傾いたとしても観測されることが分かった。今後より詳細に Pt 置換量を変化させ磁性を調べることで、多段磁気転移と磁気異方性の関係について調べる予定である。

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.

放射光 X 線を用いた高分解能コンプトン散乱測定により、重い電子系化合物を対象にした電子構造の研究を行っている。Ce 系化合物 CeIn₃ や CeTIn₅ (T = Rh, Co) においては、4f 電子の遍歴・局在性の変化に加えて、反強磁性相や超伝導相における測定を行う計画である。U 系化合物 URu₂Si₂ では、隠れた秩序転移に伴う電子構造の変化を捉えている。また、Yb 系の重い電子系化合物 YbT₂Si₂ (T = Co, Rh, Ir) は、ドイツのグループとの共同研究で、コンプトンプロファイルの二次元再構成解析から得られた電子構造と、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 北川勇人・小林寿夫・土屋優・池田修悟：「 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の磁場下 ⁵⁷Fe メスバウアー分光による研究」日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学 2018 年 9 月)
- I-2 池田修悟・永澤延元・岸本俊二 (KEK-PF)・亀掛川卓美 (KEK-PF)・河口沙織 (JASRI)・平尾直久 (JASRI)・大石泰生 (JASRI)・小林寿夫：「鉄系超伝導体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ (A: Sr, Eu) の磁性と超伝導」第 59 回高圧討論会 (岡山理科大学 2018 年 11 月)
- I-3 永田晃太郎・池田修悟・小林寿夫・船守展正 (KEK-PF)：「⁵⁷Fe 核共鳴前方散乱法を用いた圧力下の SrFe_2As_2 の電子状態研究」日本物理学会第 74 回年次大会 (九州大学 2019 年 3 月)

- I-4** 富田健史・池田修悟・今泉聖司(東北大)・青山拓也(東北大)・今井良宗(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫:「単結晶 BaFe_2X_3 ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$) の ^{57}Fe メスバウアー分光法による研究」日本物理学会第 74 回年次大会(九州大学 2019 年 3 月)
- I-5** S. Ikeda: Coexistence of superconductivity and antiferromagnetic order in EuFe_2As_2 . International Workshop on New Developments and Prospects for the Future of Mössbauer Spectroscopy (Nagoya Japan, 2018)
- I-6** S. Ikeda: Magnetic properties of the iron arsenide superconductor EuFe_2As_2 under pressure. International Conference on Magnetism (San Francisco, USA, 2018)
- I-7** S. Ikeda, Y. Tsuchiya, X.-W. Zhang(KEK-PF), S. Kisimoto(KEK-PF), T. Kikegawa(KEK-PF), Y. Yoda(JASRI), H. Nakamura, M. Machida, J.K. Glasbrenner and H. Kobayashi: New antiferromagnetic order with the pressure-induced superconductivity in EuFe_2As_2 . Phys. Rev. B **98** (2018) 100502-1–5 (R).
- II-1** 北川勇人・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 II」日本物理学会第 74 回年次大会(九州大学 2019 年 3 月)
- II-2** H. Kobayashi: 「Synchrotron-Radiation-based ^{174}Yb Mössbauer spectroscopic studies on valence fluctuating YbAlB_4 」Inter. Workshop: Novel Phenomena in Quantum Materials driven by Multipoles and Topology (Kashiwa Japan, April 2018)
- II-3** 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:「圧力誘起金属-絶縁体転移を示す RNiO_3 (R: 希土類) の結晶構造」日本物理学会第 74 回年次大会(九州大学 2019 年 3 月)
- III-2** 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.
- IV-1** 池田修悟・金子耕士(原研)・川崎卓郎・中尾朗子(原研)・鬼柳亮嗣(原研)・大原高志・M. D. Frontzek・H. Cao・望月健生・近藤晃弘(東大)・金道浩一(東大)・本間佳哉(東北大)・小林寿夫:「中性子回折及び ^{151}Eu メスバウアー分光による EuNiIn_4 の多段磁気転移の研究」日本物理学会第 74 回年次大会(九州大学 2019 年 3 月)

- V-1** A. Koizumi, Y. Kubo(日大), G. Motoyama(島根大), T. Yamamura(東北大), and Y. Sakurai(JASRI): How the Electronic Structure in URu₂Si₂ Changes with Temperature: A High-Resolution Compton Scattering Study. J. Phys. Soc. Jpn. **87** (2018) 064703-1-6.
- V-2** A. Koizumi, Y. Kubo(日大), E. Yamamoto(原研), Y. Haga(原研), and Y. Sakurai(JASRI): Electronic Structure in Heavy Fermion Compound UPd₂Al₃ through Directional Compton Profile Measurement. J. Phys. Soc. Jpn. **88** (2019) 034714-1-6.
- V-3** 片山大地・Jumaeda Jatmica(静岡大)・海老原孝雄(静岡大)・松本紳(筑波大)・時井真紀(筑波大)・小林寿夫・辻成希(JASRI)・小泉昭久:「コンプトン散乱測定による重い電子系化合物 CeIn₃ の電子構造の研究」日本物理学会第74回年次大会(九州大学2019年3月)

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 コンプトン散乱測定による重い電子系 Ce 化合物における電子構造の研究
研究代表者 小泉昭久
- 3 公益財団法人カシオ科学技術財団
研究課題 放射光メスバウアー分光測定による FeAs 系化合物の超伝導発現機構の解明
研究代表者 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、近赤外分光法を取り入れている。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高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高強度 X 線パルスを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 の繰り返しでの高強度 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 超短パルス自由電子レーザー光発生に向けた装置開発

Development of femtosecond laser spectrometer

田中義人
Tanaka, Y.

放射光施設ニュースバルにて自由電子レーザーによる超短パルス光発生に向けた装置準備を進めている。ニュースバルの実験ホールに設置されたフェムト秒チタンサファイアレーザーが蓄積リング内のシングルバンチに時間同期するように、ニュースバルの 500 MHz の基準信号をレーザー装置の近傍まで配線し、分周等を行うことによって、レーザー共振器の通倍に近い周波数を発生させることができた。ジッター評価も行い、電子バンチ幅である数十ピコ秒より小さくなっていることがわかった。また、再生増幅器からの増幅パルスとシングルバンチのタイミングが合っているかを確認するために、実際にシングルバンチ運転を行ったときの電流モニターの信号とレーザートリガー信号のタイミングをオシロスコープ上で確認した。

III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔
Ishikawa, K.

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

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

これまでに、気体のアルカリ金属原子と希ガスの混合系の核スピン偏極、偏極希ガス溶液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、電子系および格子系のさまざまな相互作用を介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され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。最近では、GaAs ナノ構造膜を試料として、キャリア輸送過程およびコヒーレントフォノン-プラズモン結合モードによるテラヘルツ電磁波放射の共存特性を試料の内蔵電場の観点から詳細に調べている。

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。最近では、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、塗布膜試料における光電流スペクトルの励起光強度依存性を測定することに成功した。

発表論文 List of Publications

- I-1** M. Oura(RIKEN), H. Osawa(JASRI), K. Tamasaku(RIKEN), K. Tanaka, T. Pincelli(Univ. Milan), J. Fujii(Lab. TASC), G. Panaccione(Lab. TASC), Y. Tanaka: **Picosecond Time-Resolved Hard X-ray Photoelectron System at the 27-m-long Undulator Beamline BL19LXU of SPring-8**, Synchrotron Radiation News **31**, 36-41 (2018)
- I-2** Y. Tanaka, M. Nagashima, K. Tanaka, T. Hasegawa, Y. Fukuyama(JASRI), and N. Yasuda(JASRI): **Time-resolved optical spectroscopy of a GaAs single crystal irradiated by SR X-ray pulses**, AIP Conference Proceedings (SRI2018) **2054**, 040009-1–040009-4 (2019)
- I-3** Y. Tanaka: **Pump-probe study of electron- and lattice-dynamics in semiconductors by using laser and SR X-ray beams**, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2018), Yokohama, Japan, April 25-27 (2018)
- I-4** Y. Tanaka, M. Nagashima, K. Tanaka, T. Hasegawa, Y. Fukuyama(JASRI), and N. Yasuda(JASRI): **Time-resolved optical spectroscopy of a GaAs single crystal irradiated by SR X-ray pulses**, 13th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2018), Taipei, Taiwan, June 10-15 (2018)
- I-5** 山本航平 (東大), 久保田雄也 (JASRI), 平田靖透 (東大), 田久保耕 (東大), 深谷亮 (KEK), 上村洋平 (分子研), 田中健太, 西村渉, 大河内拓雄 (JASRI), 鈴木基寛 (JASRI), 片山哲夫 (JASRI), 富樫格 (JASRI), 玉作賢治 (理研), 矢橋牧名 (JASRI), 田中義人, 関剛斎 (東北大), 高梨弘毅 (東北大), 和達大樹 (東大) : **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 21 回 XAFS 討論会 (北大 2018 年 9 月)
- I-6** K. Yamamoto (Univ. Tokyo) , Y. Kubota(JASRI), Y. Hirata (Univ. Tokyo) , K. Takubo (Univ. Tokyo) , Y. Uemura(IMS), R. Fukaya(KEK), K. Tanaka, A. Nishimura, T. Ohkochi(JASRI), M. Suzuki(JASRI), T. Katayama(JASRI), T. Togashi(JASRI), K. Tamasaku(RIKEN), M. Yabashi(JASRI), Y. Tanaka, T. Seki(Univ. Tohoku), K. Takanashi(Univ. Tohoku), H. Wadachi (Univ. Tokyo) : **Photoinduced magnetization dynamics in FePt thin films studied by time-resolved x-ray magnetic circular dichroism at the Pt L edge**, SACLA Users Meeting 2018, SPring-8 Japan, Sep. (2018)
- I-7** 山本航平 (東大), 久保田雄也 (JASRI), 平田靖透 (東大), 田久保耕 (東大), 上村洋平 (分子研), 深谷亮 (KEK), 田中健太, 西村渉, 大河内拓雄 (JASRI), 鈴木基寛 (JASRI), 片山哲夫 (JASRI), 富樫格 (JASRI), 足立伸一 (KEK), 玉作賢治 (理研), 矢橋牧名 (JASRI), 田中義人, 関剛斎 (東北大), 高梨弘毅 (東北大), 和達大樹 (東大): **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**, 日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学 2018 年 9 月)

- I-8 吉川尚孝 (東大), 丹羽宏彰 (東大), Dongjoon Song(産総研), 永崎洋 (産総研), 玉作賢治 (理研), 田中義人, 大沢仁志 (JASRI), 久保田雄也 (JASRI), 山本航平 (東大), 山神光平 (東大), 平田靖透 (東大), 和達大樹 (東大), 島野亮 (東大): **時間分解 X 線回折による銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の光励起結晶構造ダイナミクス**, 日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学 2018 年 9 月)
- II-1 田中隆次 (理研), 貴田祐一郎 (理研), 金城良太 (理研), 富樫格 (JASRI), 富澤宏光 (JASRI), 橋本智 (高度研), 宮本修治 (高度研), 田中義人: **ニューズバルにおける単一サイクル自由電子レーザー原理実証実験計画**, 日本加速器学会第 15 回年会 (長岡技科大学 2018 年 8 月)
- II-2 近藤啓介, 堀菜摘, 橋本智,(高度研) 宮本修治 (高度研), 富樫格 (JASRI), 富澤宏光 (JASRI), 貴田祐一郎 (理研), 金城良太 (理研), 田中隆次 (理研), 田中義人: **放射光蓄積リングにおけるレーザーシーディングのための同期照射タイミング信号系の設計と整備**, ニューズバルシンポジウム 2019 (イーグレ姫路 2019 年 3 月)
- III-1 石川 潔, 小菌寛: **熱いリチウム蒸気のプッシュプル光ポンピングと超微細周波数シフト**, 日本物理学会 2018 年 秋季大会, 9 月 10 日, 10pA316-4, 京都府京田辺市 (同志社大学).
- V-1 T. Hasegawa: **Characteristics of coherent optical phonons in a hexagonal YMnO_3 thin film**, Applied Sciences, Special issue: Photoinduced Cooperative Phenomena, **9**, 704(15 pages) (2019)
- V-2 長谷川尊之, 奥島雄大, 田中義人: **GaAs ナノ構造膜における内蔵電場に起因した二種テラヘルツ波放射の共存ダイナミクス**, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学 2019 年 3 月)
- V-3 長谷川尊之: **半導体ナノ構造膜の内蔵電場制御に基づいたテラヘルツ波研究**, Workshop on Quantum Walks (SPring-8 普及棟 2019 年 3 月)
- V-4 長谷川尊之, 奥島雄大, 田中義人: **ビルトイン電場に基づく光励起キャリアのテラヘルツ波放射の解析**, 第 29 回光物性研究会 (京都大学 2018 年 12 月)
- V-5 長谷川尊之, 奥島雄大, 田中義人: **GaAs ナノ構造膜における弱励起条件でのテラヘルツ波放射特性**, 日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大学 2018 年 9 月)
- V-6 長谷川尊之: **半導体キャリアダイナミクスを介したレーザーからテラヘルツ波への変換プロセス**, 第 30 回光科学異分野横断セミナー (大阪府立大学 2018 年 8 月)
- V-7 T. Hasegawa, Y. Okushima, M. Nakayama(大阪市大), and Y. Tanaka: **Excitation energy dependence of carrier-induced terahertz wave radiation in a GaAs epitaxial film**, The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018), Nara, July 8-13 (2018)

- VI-1** R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, and S. Sato: **Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles**, Journal of Physics: Conference Series, **1220**, 012048(4 pages) (2019)
- VI-2** 吉角龍一, 長谷川尊之, 田中義人, 坪田秀平, 佐藤井一: **表面修飾 Si ナノ粒子で形成した構造膜の光電流特性**, 第 29 回光物性研究会 (京都大学 2018 年 12 月)
- VI-3** R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, and S. Sato: **Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles**, The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018), Nara, July 8-13 (2018)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 田中健太 : 高繰り返し光パルス励起状態の半導体における硬 X 線光電子スペクトルのピコ秒時間特性
- 吉角龍一 : 光電流分光法による半導体ナノ粒子薄膜の光励起キャリア輸送に関する研究
- 西村渉 : X 線自由電子レーザー励起による磁性体の高速光学応答の観測
- 丸井雅也 : 半導体ナノ構造膜の内蔵電場制御によるテラヘルツ波放射の制御

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
研究代表者 鈴木基寛
研究分担者 田中義人
- 2 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 30–34 年度) 基盤研究 (A)
課題番号 18H03691
研究課題 スリッページ制御による自由電子レーザーの短パルス化
研究代表者 田中隆次
研究分担者 田中義人
- 3 平成 30 年度特色化特別プロジェクト (平成 30–31 年度)
研究課題 放射光とレーザーの融合による新しいフォトンサイエンス展開のための
同期照射計測系の開発
研究代表者 田中義人
- 4 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
- 5 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 30–32 年度) 基盤研究 (C)
課題番号 18K03497
研究課題 異種テラヘルツ過渡現象が共存した半導体結晶からの電磁波放射応答の解明
研究代表者 長谷川 尊之
- 6 池谷科学技術振興財団・単年度研究助成 (平成 30 年度)
研究課題 半導体エピタキシャル構造の温度制御によるテラヘルツ電磁波放射の制御
研究代表者 長谷川 尊之

へ
へ

I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究質

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

へ

高山裕貴・籠島 へ靖へ
Takayama, Y., Kagoshima, Y.

へ

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線光学素子へ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への理解には、対象の構造をマクロな構造から電子状態に至るまで広い空間スケールに亘って可視化することが重要である。これまでに、SPring-8 兵庫県 ID ビームライン BL24XU において、ゾーンプレートを用いた走査型 X 線顕微鏡や広視野結像型 X 線顕微鏡を開発し、高度化を進めている。走査型顕微鏡では、蛍光 X 線による極微量元素空間分布と広角 X 線回折による局所構造分布をサブミクロン分解能で同時マッピング可能とし、様々な機能性材料の構造解析へ応用した。結像型顕微鏡では、特に密度差の小さい試料において、デフォーカス撮像法と波動光学計算を組み合わせることで従来法へ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。へ

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 線回折パターンかへ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マイクロン金属粒子中の空孔構造などを 90 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 線幅を十分分解像可能な像を得ることに成功した。へ

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へを行う場合、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へを行っている。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へを目指している。へ

へ
へ

II 電子材料等の局所構造に関する研究質

Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

へ

津坂佳幸へ
Tsusaka, Y.

おへ

がや

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や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、エッチング等やの局所加工、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空ロビームを形成し、数ないし1 μm 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や目的としている。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やするための基礎研究を行う。や

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や装置の開発・改良を進めており、これまでに縦 0.4 μm 、横 1.1 μm 、水平面内発散角 40 μrad の平面や波マイクロビームの形成に成功し、シリコン基板上の酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロッキやングカーブ測定、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や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。や

や

や

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Kagoshima · Y. Takayama : Inverse-phase composite zone plate providing deeper focus than the normal diffraction-limited depth of X-ray microbeams, *J. Synchrotron Rad.* **26**, 52-58 (2019)
- I-2 A. Mineshigea · H. Hayakawaa · T. Nishimotoa · A. Heguria · T. Yazawaa · Y. Takayama · や Y. Kagoshima · H. Takano · S. Takeda · J. Matsui : Preparation of lanthanum silicate electrolyte with high conductivity and high chemical stability, *Solid State Ionics* **319**, 223–227 (2018)
- I-3 A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · K. Okajima (慶応大) · M. Oide (慶応大) · T. Yamamoto (慶応大) · Y. Sekiguchi (慶応大) · T. Oroguchi (慶応大) · M. Nakasako (慶応大) · Y. Kohmura (理研) · M. Yamamoto (理研) · T. Hoshi · Y. Torizuka : Diffraction apparatus and procedure in tomography X-ray diffraction imaging for biological cells at cryogenic temperature using synchrotron X-ray radiation, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1803-1818 (2018)
- I-4 Y. Takayama · Y. Takami · K. Fukuda · T. Miyagawa · Y. Kagoshima : Atmospheric coherent X-ray diffraction imaging for in situ structural analysis at SPring-8 Hyogo beamline BL24XU, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1229-1237 (2018)
- I-5 Y. Kagoshima · Y. Takayama : Inverse-phase composite zone plate providing deeper focus than the normal diffraction-limited depth of X-ray microbeams, *J. Synchrotron Rad.* **26**, 52-58 (2019)
- I-6 Y. Kagoshima · Y. Takayama : Proposal for inverse-phase composite zone plate for deeper depth of focus, *Microscopy and Microanalysis* **24**, Supplement S2, 280-281 (2018)
- I-7 A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · T. Oroguchi (慶応大) · K. Okajima (慶応大) · M. Oide (慶応大) · M. Yamamoto (理研) · M. Nakasako (慶応大) : Cryogenic coherent X-ray diffraction imaging techniques for structural analyses of biological cells and cellular organelles, *Microscopy and Microanalysis* **24**, Supplement S2, 14-15 (2018)

がや

- I-8 のナ中迫雅由 (慶應大)・高山裕貴・小林周 (慶應大)・山本隆寛 (慶應大)・大出真央 (慶應大)・ナ岡島公司 (慶應大)・苮口友隆 (慶應大)・山本雅貴 (理研) : 生物細胞の低温 X 線回折イメージング, *放射光* **31**, 189-201 (2018)
- I-9 Y. Kagoshima・Y. Takayama : Proposal for inverse-phase composite zone plate for deeper depth of focus, in XRM2018, 14th International Conference on X-Ray Microscopy, August 19-24, 2018, Saskatchewan, Canada
- I-10 A. Kobayashi (理研)・Y. Takayama・T. Oroguchi (慶応大)・K. Okajima (慶応大)・M. Oide (慶応大)・M. Yamamoto (理研)・M. Nakasako (慶応大) : Cryogenic coherent X-ray diffraction imaging techniques for structural analyses of biological cells and cellular organelles, in XRM2018, 14th International Conference on X-Ray Microscopy, August 19-24, 2018, Saskatchewan, Canada
- I-11 の 籠島 靖・高山裕貴 : ディープフォーカスゾーンプレートの提案 (2), 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019 年 1 月福岡国際会議場ナ
- I-12 の 高山裕貴・小林周 (理研)・大出真央 (慶応大)・山本隆寛 (慶応大)・溝口陽太 (慶応大)・ナ岡島公司 (慶応大)・苮口友隆 (慶応大)・山本雅貴 (理研)・中迫雅由 (慶応大)・米倉功治 : ナ XFEL 回折イメージングの空間分解能向上に向けた金ピラーパターンニング試料基板の開発, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019 年 1 月福岡国際会議場ナ
- I-13 の 中迫雅由 (慶応大)・山本隆寛 (慶応大)・小林周 (理研)・大出真央 (慶応大)・岡島公司 (慶応大)・溝口陽太 (慶応大)・高山裕貴・苮口友隆 (慶応大)・山本雅貴 (理研) : 酵母核内核酸分布の多様性と普遍性 XFEL-低温 X 線回折イメージングによる構造解析, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019 年 1 月福岡国際会議場ナ
- I-14 の 潮倉健太 (慶応大)・小林周 (理研)・高山裕貴・大出真央 (慶応大)・岡島公司 (慶応大)・ナ山本隆寛 (慶応大)・溝口陽太 (慶応大)・大野哲 (慶応大)・苮口友隆 (慶応大)・香村芳樹 (理研)・山本雅貴 (理研)・中迫雅由 (慶応大) : 低温 X 線回折イメージング・トモグラフィによる酵母細胞の三次元構造解析, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019 年 1 月福岡国際会議場ナ
- I-15 の 小林周 (理研)・高山裕貴・山本隆寛 (慶応大)・朝倉健太 (慶応大)・大出真央 (慶応大)・ナ大野哲 (慶応大)・溝口陽太 (慶応大)・岡島公司 (慶応大)・苮口友隆 (慶応大)・香村芳樹 (理研)・山本雅貴 (理研)・中迫雅由 (慶応大) : 細胞ナ低温コヒーレント X 回折イメージングトモグラフィ実験における計測手法の高度化, 第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2019 年 1 月福岡国際会議場ナ
- I-16 の 栢相瑞木・嶺重温・早川光・矢澤哲夫・籠島 靖・高山裕貴・松井純爾・吉岡秀樹 : ランタンナシリケートセラミックスにおける伝導特性の支配因子, 公益社団法人日本セラミックス協会ナ第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、2018 年 9 月 5-7 日ナ
- I-17 高山裕貴 : 放射光と X 線自由電子レーザーによる X 線ナノイメージング, 株式会社日産アーナク 第 4 回放射光利用セミナー、品川、2018 年 8 月 31 日ナ
- II-1 I. Kamata (電力中央研究所)・Y. Tsusaka・R. Tanuma (電力中央研究所)・J. Matsui : X-ray topographical analysis of 4H-SiC epitaxial layers using a forward-transmitted beam under a multiple-beam diffraction condition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 090314 (2018)
- II-2 の Y. Tsusaka・H. Mizuochi・M. Imanishi (大阪大)・M. Imade (大阪大)・Y. Mori (大阪大)・ナ J. Matsui : Identification of dislocation characteristics in Na-flux-grown GaN substrates

using brightfield X-ray topography under multiplediffraction conditions, *J. Appl. Phys.* **125** 125105 (2019)

- II-3 と 津坂佳幸・水落博之・鶴丸哲也・松井純爾・今西正幸（大阪大）・今出完（大阪大）・森勇介と（大阪大）：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, X 線トポグラフィ研究会、2018 年 8 月大阪大学と
- II-4 と 鎌本春花・藤田優・水落博之・津坂佳幸・松井純爾：多波回折明視野 X 線トポグラフィによる SiC 単結晶基板中転位の同定, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年と月名古屋と国際会議場 と
- II-5 と 水落博之・津坂佳幸・松井純爾・今西正幸（大阪大）・森勇介（大阪大）：単点 Na フラックスと法 GaN 基板中転位, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年と月名古屋国際会議場 と
- II-6 と 藤田優・鎌本春花・水落博之・堀川智之（グローバルウェーブ・ジャパン株式会社）・津坂と佳幸・松井純爾：スーパーボルマン効果を利用した CZ-シリコネッキング部の転位観察, 第と 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年 3 月東京工業大学 と

と

大学院物質理学研究科 と

博士前期課程と

- 鎌本春花：多波回折明視野 X 線トポグラフィによる SiC 単結晶基板中転位の同定と
福田敬三：縮小結像照明を用いた X 線タイコグラフィの開発と
水落博之：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 基板中転位との同定と
青井雄幹：X 線ナノ計算機トモグラフィに関する研究と
赤田 樹：アンジュレータ放射光のビームエミッタンスの 3D ギャップ依存性に関する研究と
藤田 優：スーパーボルマン効果を利用した CZ-シリコネッキング部の転位観察と
山本知樹：雰囲気制御型硬 X 線光電子分光装置による Al 腐食データにおける重回帰分と析手法の開発と

と

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 28-30 年度）と基盤研究（C）と課題番号：16K05019
研究課題 と回折限界を超える 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と検証と
研究代表者 と籠島 靖と
- 2 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）と（平成 24-30 年度）と
研究課題 と省エネデバイス用 8 インチ超大口径 GaN ウエハと
研究分担者 と津坂佳幸と
- 3 兵庫県「農」イノベーションひょうご研究開発プロジェクト支援事業「実用化研究枠」と（平成 30 年度）と
研究課題 と有機栽培ケールの構造・栄養学的観点による相関解析に基づいた機能性野菜チップとスの開発と

9と

プロジェクトリーダー 佃高山裕貴

- 4 兵庫県最先端技術研究事業(COE プログラム)「可能性調査研究」(平成 30 年度) 佃
研究課題 佃 栄養学的・構造学的評価による 佃 たんぱく・高栄養の新規スマイルケア食品の開発 佃
研究分担者 佃 高山裕貴

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 Dezhong Meng(阪大)・Masafumi Sakata(阪大)・Katsuya Shimizu(阪大)・Yuki Iijima(東北大)・Hiroyuki Saitoh・Toyoto Sato(東北大)・Shigeyuki Takagi(東北大)・Shin-ichi Orimo(東北大) : Superconductivity of the hydrogen-rich metal hydride $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ under high pressure, *Phys. Rev. B*, 99, 024508_1-6 (2019)
- I-2 齋藤寛之・高木成幸(東北大)・佐藤豊人(東北大)・折茂慎一(東北大) : 理論計算予測にもとづく新規水素化物の高温高圧合成, *高圧力の科学と技術*, 28, 291-298 (2019)

大学院物質理学研究科

博士前期過程

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

村上心 : アルミニウム-チタン族合金の高温高圧水素化反応の探索

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費助成事業 (平成 30~令和 4 年度) 新学術領域研究 課題番号 : 18H05513
研究課題 高密度水素による超機能材料の合成
研究分担者 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になると、その電子状態に変化が起こるため、種々の物性量が変化する。このサイズ効果がどの様に発現され、物質の形状や化学種に対してどのように依存するのかを調べるため、金属（金・銀など）や無機半導体（シリコン・ゲルマニウムなど）を主な対象としてナノメートルサイズの粒子を作成する様々な技術を開発している。また電気物性や光学物性の観点から各種サイズ効果を詳細に解明すると共に高機能化を目指し、来たるべきナノサイズ素子時代の一翼を担うべく微視的な物質系の基礎研究を行っている。

II ナノ粒子組織体・分散系の物性

A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一
Sato, S.

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

III 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・小簀剛

Tajima, H., Komino, T.

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。

VI プラズモニック WGM を利用した光機能制御

Control of photonic characteristics by plasmonic WGM

小簀剛

Komino, T.

機能の制御を指向した新規化合物の合成が普遍的な学術価値を有するのは、分子構造とその設計に無限の多様性があるためと考えられる。高効率発光材料の合成のような光機能の制御の場合、新規化合物の合成を通して実験者が行っているのは、多様な量子状態の自在な制御に他ならない。すなわち、原子核の種類とその3次元配置を利用して、分子の波動関数を制御している。それでは、化合物合成の知識・スキルを前提とせず、材料の量子状態を制御する方法はないだろうか。原子中の電子は、定在波が立つ意味において、金属表面のまわりをプラズモンが周期的に周回する『プラズモニックウィスパリングギャラリーモード (PWGM)』に類似する。すなわち、原子核と電子の関係は、金属のマイクロ構造と PWGM の関係に類似しており、さらに、原子の波動関数間のモード結合(分子の波動関数の形成)は、マイクロ構造に立つプラズモン間のモード結合に類似する。これら類似性に着眼し、原子にたとえた金属のマイクロ構造を2次元的に配置することで、それらの PWGM をあたかも分子合成のように結合する研究に取り組んでいる。PWGM の近傍に励起状態にある分子を置けば、PWGM と結合した特定の波長

の光のみが放射されるはずであり、これは、この分子の量子状態制御と等価である。本研究では、この原理を実証するとともに、この技術を発光デバイスから光触媒まで幅広い用途に水平展開することを目指す。

発表論文 List of Publications

- I-1 (招待講演) S. Sato: Crystal structure distortion of silicon and germanium nanocrystals: Tendency toward compact phase formation, Collaborative Conference on Materials Science and Technology, Abstract Book p.67 (北京, 中国, 2018. 9).
- II-1 R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, S. Sato: Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles, The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON2018), 講演要旨集 PO109 (奈良, 2018.7).
- II-2 S. Tsubota, K. Tanaka, W. Nagoya, S. Tanabe, S. Hombo, Y. Morisako, S. Sato: Production, Structural and Electrical Characterization of Silicon and Germanium Nanoparticle Inks, Collaborative Conference on Materials Science and Technology, Abstract Book p.67 (北京, 中国, 2018. 9).
- II-3 吉角龍一, 長谷川尊之, 田中義人, 坪田秀平, 佐藤井一: 表面修飾 Si ナノ粒子で形成した構造膜の光電流特性, 第 29 回光物性研究会論文集 II-58 (京都, 2018.12).
- IV-1 H. Tajima: "Determination of the charge injection barrier at organic semiconductor/metal interface using accumulated charge measurement.", International Conference of Synthetic Metals (ICSM2018), (BEXCO, Busan, Korea, Jul. 1-6, 2018)
- IV-2 (招待講演) H. Tajima: "Determination of the charge injection barrier at organic semiconductor/metal interface using accumulated charge measurement (ACM).", 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (Sendai, Jul. 30 - Aug. 4, 2018)
- IV-3 T. Tajima, T. Tanimura, T. Komino, T. Kadoya, J. Yamada: "Determination of charge injection barrier at organic semiconductor/ metal interface using accumulated charge measurement" The 8th Toyota Riken International Workshop on Molecular Conductor, Semiconductor, and Electronics (Aichi, Japan, October 24 – 26, 2018)
- IV-4 「蓄積電荷測定法 (ACM) による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定」、田島裕之、角屋智史、信学技報 (IEICE Technical Report) , OME2018-26 (2018-11), 1-4
- IV-5 (招待講演) 田島裕之、角屋智史 「蓄積電荷測定法 (ACM) による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定」電子情報通信学会 (姫路) 、2018
- IV-6 谷村利精、荻野晃成、宮本裕太、角屋智史、小簗剛、横松得滋、前中一介、田島裕之: 「制限背面電極型素子を用いた蓄積電荷測定」第 99 回日本化学会春季年会 (神戸) 、2019
- IV-7 谷村利精、小簗剛、横松得滋、前中一介、田島裕之: 「蓄積電荷測定法による有機/金属界面の電荷注入障壁測定 I 」第 1 2 回分子科学討論会 (福岡) 、2019
- IV-8 宮本裕太、谷村利精、大塚理人、角屋智史、山田順一、横松得滋、前中一介、小簗剛、田島裕之、 「蓄積電荷測定法による有機/金属界面の電荷注入障壁測定」第 1 2 回分子科学討論会 (福岡) 、2019
- IV-9 西本拓史、猪井翔太、角屋智史、久保和也、田島裕之、西川浩之、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 1 2 回分子科学討論会 (福岡) 、2019

- IV-10 荻野晃成、谷村利精、小簗剛、横松得滋、前中一介、田島裕之、「蓄積電荷測定法による有機／金属界面の電荷注入障壁測定 III」第12回分子科学討論会（福岡）、2019
- VI-1 D. H. Kim, A. D'aléo, X.-K. Chen, A. D. S. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J.-L. Brédas, J.-C. Ribierre, C. Adachi: "High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally activated delayed fluorescent near-infrared emitter", *Nat. Photon.* **12**, 98 (2018).
- VI-2 T. Matsushima, C. Qin, K. Goushi, G. Bencheikh, T. Komino, M. Leyden, A. S. D. Sandanayaka, C. Adachi: "Enhanced Electroluminescence from Organic Light - Emitting Diodes with an Organic-Inorganic Perovskite Host Layer", *Adv. Mater.* **30**, 1802662 (2018).
- VI-3 Y.-T. Lee, P.-C. Tseng, T. Komino, M. Mamada, R. J. Ortiz, M.-K. Leung, T.-L. Chir, C.-F. Lin, J.-H. Lee, C. Adachi, C.-T. Chen, C.-T. Chen: "Simple Molecular-Engineering Approach for Enhancing Orientation and Outcoupling Efficiency of Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters without Red-Shifting Emission" *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 43842 (2018).
- VI-4 (招待講演) 小簗剛: 「有機非晶質薄膜における光学特性・解析方法・光機能」 先端膜工学研究推進機構 春季講演会（神戸）、2019
- VI-5 (招待講演) T. Komino: "Introduction of Recent Advances in Molecular Orientation for Organic Electronics." The 8th Toyota Riken International Workshop on Molecular Conductor, Semiconductor, and Electronics (Aichi, Japan, October 24 – 26, 2018)
- VI-6 T. Komino, C. Adachi: "Control of Molecular Orientation in Guest Emitters Used for Organic Light-Emitting Diodes", The 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (Sendai, Aichi July 30 – August 4, 2018).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

荻野晃成: 蓄積電荷測定法による金属電極の影響

中谷比沙希: 蓄積電荷測定法における有機半導体膜厚の影響

宮本裕太: 蓄積電荷測定法における絶縁性酸化膜の影響

坪田秀平: IV族半導体ナノコロイドの作製とその塗布膜の電気的評価

科学研究費補助金等

文部科学省科学研究費補助金（平成30～令和2年度）基盤研究（C） 課題番号：18K05064

研究課題 蓄積電荷測定法による有機金属界面の電荷注入障壁測定

研究代表者 田島裕之

文部科学省科学研究費補助金（平成30～令和2年度）基盤研究（C） 課題番号：18K04242

研究課題 表面末端が変えるシリコンナノ結晶 —多様なデバイス形成に対応するために—

研究代表者 佐藤井一

平成30年度兵庫県立大学特別研究助成金

研究課題 有機プラズモニクスの創成を指向した励起子密度計測スキームの開発

研究代表者 小簗剛

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) フェロセンアニオンを用いた BEDT-TTF 塩の構造と物性に関する研究
- (2) プロキシルラジカルを用いた Ni(dmit)₂ 塩の構造と物性に関する研究
- (3) 圧力有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂I₃における磁気フラストレーションに関する NMR 研究
- (4) 有機超伝導体 β -(BDA-TTP)₂SbF₆における超伝導状態の次元性に関する研究
- (5) アニオンの極性がもたらす分子性導体の電子状態に関する研究
- (6) 新しい TTP ドナーを用いた分子性導体に関する研究

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すとともに、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 新しい有機電界効果トランジスタの作製と特性評価

Fabrication and characterization of new 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開発が不可欠である。本研究では、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、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) p 型トランジスタ材料はチエノアセン系分子のような優れた材料が多数報告されているが、n 型半導体は大気下で安定に動作しづらいなどの問題があり、材料開発が遅れている。そのなかで DCNQI 骨格は大気下で安定に動作する数少ない物質群の基本 π 電子系である。本研究では溶液プロセスに展開するために長鎖アルキル基を導入した DCNQI 誘導体を合成し、薄膜トランジスタとして検討した。ヘキシル基を導入した DHDCNQI は一次元性の強い電子構造をもち、大気下で $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度を示した。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

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

久保和也・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氣的に中性な平面 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。ITO 基板上に塗布した錯体薄膜の電気化学測定を行ったところ、+0.15 と +0.75 V vs. Ag/AgCl に、それぞれ白金錯体の $[\text{Pt}^0]/[\text{Pt}^{+1}]$ と $[\text{Pt}^{+1}]/[\text{Pt}^{+2}]$ に対応する可逆な酸化還元波が見られた。この薄膜の EC 特性を測定したところ、酸化還元に伴い可逆的に色調が変化すること [640 nm (緑、中性) \leftrightarrow 460 nm (黄、一電子酸化) \leftrightarrow 580 nm (緑、二電子酸化)] を明らかにした。また、この可視光領域の EC 挙動と協奏したスペクトル強度の変化が近赤外領域にも見られた。さらに、この非対称型金属錯体の中性状態と一電子酸化状態における色調変化のスイッチング挙動を測定したところ、スイッチング速度 1 秒以下の早い応答速度を示し、新規 EC 材料として高い機能を有することを明らかにした。

V Keggin 型ポリオキソメタレートと超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド複合キラル結晶の構築

Development of organic/inorganic hybrid crystals based on Keggin type polyoxometallate and supramolecular cations

久保和也
Kubo, K.

結晶工学的手法を用いて分子性結晶の対称性を制御し、機能発現につなげる試みが数多く行われている。本研究では、Keggin 型ポリオキソメタレートとクラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド構造の構築を通じて、結晶対称性制御の手法を探った。5 種類の有機/無機ハイブリッド結晶、 $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{dibenzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1), $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (2), $[(4\text{-bromoanilinium}^+)(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{2-}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (3), $[(3\text{-aminopyridinium}^+)_3(\text{benzo}[18]\text{crown-6})]_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ (4), $(\text{Bu}_4\text{N}^+)[(3\text{-ammoniumopyridinium}^{2+})(\text{dibenzo}[30]\text{crown-10})] [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (5) を作製し単結晶 X 線構造解析を行ったところ、構成分子の配向により結晶 3, 4, 5 がそれぞれ中心対称性をもたない空間群 P_c , $P1$, $P2_1$ をもつことが分かった。ポリオキソメタレートと超分子カチオンの複合化により有機/無機ハイブリッド結晶の対称性を制御する機序を明らかにし、結晶の対称性制御が機能発現に直接関与する分子性マルチフェロイクス材料などの開発につながる結果を得た。

VI 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、 $(\text{BTBT})_2\text{XF}_6$ ($X = \text{P, As, Sb, Ta}$) 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 $(\text{BSBS})_2\text{XF}_6$ ($X = \text{As, Sb}$) 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。そこで、近年広く使用されている DFT 計算 (ADF プログラム) により、BTBT 系有機導体の一次元分子間トランスファー積分を計算し、実験値と比較した。基底関数などの条件を検討した結果、これまで報告されている条件では基本的に実験値と一致しないということが分かった。すなわち、通常報告されているトランジスタ材料の分子間トランスファー積分の計算値も正確ではない可能性が高い。この分子間トランスファー積分の研究に関しては測定サンプル

ル例を増やす必要がある。現在、ドナー分子として用いた BEDT-BDT のラジカルカチオン塩の作製に成功しており、今後構造解析や分子間トランスファー積分の実験的評価を進める。

VII 有機半導体・金属界面の電荷注入障壁の測定

Estimation of the charge injection barrier at an organic semiconductor
/metal interface

角屋智史・山田順一
Kadoya, T., Yamada, J.

有機電子デバイスの性能は、①材料として用いる有機半導体の固有の性質と②有機半導体/金属電極の接合界面の性質に依存する。②に関して、通常、有機物と金属の界面(ショットキー接合界面)には電荷注入障壁が存在する。その障壁がデバイス性能を律速する重要なパラメータとなる。有機半導体/金属電極界面の研究は、これまで主に分光法を用いて行われている。我々は実際のデバイス構造に近い素子で電荷注入障壁を測定する「蓄積電荷測定法」を報告したが、現在、この測定法の精度向上と様々な物質群への適用を検討している。この測定では膜厚によって結果が変わる可能性があったので、フタロシアニンを活性層として膜厚依存性を調べた。その結果、75 nm 以下の膜厚において正確に測定ができることがわかった。

VIII BTBT 系分子を配位子に用いた白金錯体の開発と電気化学

Synthesis, characterization, and electrochemical properties of
a new Pt complex containing a BTBT-type ligand

角屋智史
Kadoya, T.

近年、優れた有機半導体材料として BTBT 誘導体が知られている。また、BTBT に 2 つのヒドロキシシル基を導入した BTBT(OH)₂ が電荷移動塩を形成し、金属状態が低温まで安定化されることが報告されている。本研究では、有機材料の伝導性と金属錯体のレドックス特性を相乗した機能開拓を目指し、BTBT(OH)₂ をカテコール配位子とする新規金属錯体の開発を行った。金属にパラジウムと白金を用いた新規 BTBT 系カテコラート錯体の開発に成功した。この錯体では、従来のカテコラート錯体では見られなかった領域の 613, 681 nm に配位子内電荷移動由来の吸収スペクトルが観測された。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Akutsu (阪大院理), R. Hashimoto, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリ一大), Y. Nakazawa (阪大院理), "Structure and properties of a BEDT-TTF-based organic conductor with a ferrocene-based magnetic anion octamethylferrocenedisulfonate," *Eur. J. Inorg. Chem.* 3249–3252 (2018).

- I-2 H. Akutsu (阪大院理), S. Ito, T. Kadoya, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (サリー大), Y. Nakazawa (阪大院理), “A new Ni(dmit)₂-based organic magnetic charge-transfer salt, (*m*-PO-CONH-*N*-methylpyridinium)[Ni(dmit)₂]·CH₃CN,” *Inorg. Chim. Acta* **482**, 654–658 (2018).
- I-3 R. Takehara (東大院工), K. Nakada (東大院工), K. Miyagawa (東大院工), T. Kadoya, J. Yamada, K. Kanoda (東大院工), “Mott transition coupled to molecular motion in a quasi-two-dimensional organic material (Editors’ Choice),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 094707–1–6 (2018).
- I-4 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: Anisotropic Superconductivity and Dimensional Crossover in Organic Superconductor β-(BDA-TTP)₂SbF₆, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).
- I-5 H. Akutsu (阪大院理), F. Nishiyama (阪大院理), S. Ito, T. Kadoya, K. Ishihara, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Nakazawa (阪大院理): Anion polarity-induced several novel electronic states in organic conductors, *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- I-6 木下直哉 (愛媛大院理工), Mohamad Safuwani bin Alias (愛媛大院理工), 白旗崇 (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): π 共役系を縮小した新規 TTP, DTEDT 系導体の合成, 構造と物性, 2018 年日本化学会中国四国支部大会, 松山, 11 月 17, 18 日 (2018).
- II-1 S. Uji (物材機構), Y. Fujii (物材機構), S. Sugiura (物材機構), T. Terashima (物材機構), T. Isono (物材機構), J. Yamada, “Quantum vortex melting and phase diagram in the layered organic superconductor κ-(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂,” *Phys. Rev. B* **97**, 024505–1–7 (2018).
- II-2 K. Nakagawa (北大院工), S. Tsuchiya (北大院工), J. Yamada, Y. Toda (北大院工), “Fluctuating superconductivity in κ-type organic compounds probed by polarized time-resolved spectroscopy,” *EPL (Europhysics Letters)* **122**, 67003–1–6 (2018).
- II-3 土屋聡 (北大院工), Tomaz Mertelj (ヨーージェフ・ステファン研究所), Dragan Mihailovic (ヨーージェフ・ステファン研究所), 山田順一, 戸田泰則 (北大院工): κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の超伝導状態に対するスペクトル分解ポンププローブ分光, 日本物理学会第 74 回年次大会, 福岡, 3 月 14-17 日 (2019).
- III-1 西本拓史, 猪井翔太, 角屋智史, 久保和也, 田島裕之, 西川浩之, 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 12 回分子科学討論会 2018 福岡, 博多, 9 月 10-13 日 (2018).
- III-2 T. Kadoya, S. Mano, K. Tahara, K. Sugimoto, K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Halogen substitution effects on molecular arrangement and transistor properties of asymmetrical benzothienobenzothiophene derivatives, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).
- IV-1 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), T. Nakamura (北大電子研), J. Yamada: Development of New Electrochromic Materials

Based on Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)*, Sendai, Japan, July 30–August 4 (2018).

- IV-2 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), T. Nakamura (北大電子研), J. Yamada: Electrochromic Properties of Thin Film Devices Based on Low-Molecular-Weight Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes (**Invited Presentation**), *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- IV-3 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 分極性非対称ジチオレン金属錯体のエレクトロクロミック特性探索と応用研究(学生優秀ポスター賞受賞), 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2018, 姫路, 9月26日(2018).
- IV-4 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 分極性非対称ジチオレン金属錯体のエレクトロクロミック特性探索と応用研究, 兵庫県立技術・人材マッチング交流会 2018, 播磨理学キャンパス, 2月12日(2019).
- IV-5 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 森田朝子, 友田千尋, 角屋智史, 野呂真一郎(北大院環境化学), 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: ビピリジンとジチオレン配位子誘導体からなる分極性非対称白金錯体のエレクトロクロミック特性, 日本化学会第99回春季年会, 神戸, 3月16–19日(2019).
- V-1 J. Xiong (武漢紡織大学), K. Kubo, S.-F. Lu (武漢紡織大学), M. Li (武漢紡織大学), T. Nakamura (北大電子研), “Supramolecular self-assembly for designing non-centrosymmetric crystal based on Keggin polyoxometallates and crown ether,” *Dalton Trans.* **47**, 14001–14007 (2018).
- VI-1 T. Kadoya, Y. Koyama, R. Oki, Y. Kiyota, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Mori (東工大物質理工), J. Yamada: Investigation of Transfer Integrals in the Radical-Cationic BTBT-type Semiconductors, *The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop, Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics*, Aichi, Japan, October 24–26 (2018).
- VI-2 角屋智史: トランジスタ分子に基づく有機半導体とエレクトロニクスへの展開, 日本化学会中国四国支部愛媛地区講演会, 愛媛, 12月3日(2018).
- VII-1 田島裕之, 角屋智史, 「蓄積電荷測定法(ACM)による有機半導体/金属界面の電荷注入障壁測定」, 信学技報 **118**, OME2018-26 (2018).
- VII-2 谷村利精, 精萩野晃成, 宮本裕太, 角屋智史, 小簗剛, 横松得滋(兵庫県大院工), 前中一介(兵庫県大院工), 田島裕之: 制限背面電極型素子を用いた蓄積電荷測定, 日本化学会第99回春季年会, 神戸, 3月16日–19日(2019).
- VIII-1 芦原優也, 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 角屋智史, 上田顕(東大物性研), 森初果(東大物性研), 小澤芳樹, 阿部正明: 新規 π 拡張白金カテコラト錯体の合成と電気化学特性の評価, 錯体化学会第68回討論会, 仙台, 7月28日–30日(2018).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

隠岐亮志：BTBT 骨格に基づく新規有機導体の開発とデバイス評価
高嶋航平：キノイド骨格を有するトランジスタ材料の開発と特性の評価
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
貞廣衛：シクロアルカンを有するドナー型ジチオレン金属錯体を用いた分子性結晶の機能性評価

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30～令和 2 年度) 基盤研究(C) 課題番号：18K05065
研究課題 三次元的分子間相互作用の発現と有機分子性導体・有機電子材料への展開
研究分担者 山田順一
- 2 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 30 年度)
研究課題 BDH-TTP を用いたキラル伝導体の作製
研究者 西本拓史
- 3 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30～令和 2 年度) 基盤研究(B) 課題番号：18H01956
研究課題 強磁性秩序を共存させた超分子カチオン柔粘性結晶によるマルチフェロイクス
開発
研究代表者 久保和也
- 4 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 29～令和元年度) 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
- 5 公益財団法人戸部眞紀財団研究助成金(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
- 6 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
- 7 公益財団法人池谷科学技術振興財団(平成 29～30 年度)
研究課題 カルコゲン元素の数と位置に基づく有機熱電材料のフォノンエンジニアリング
研究代表者 角屋智史
- 8 公益財団法人ひょうご科学技術協会(平成 30～令和元年度)
研究課題 BTBT 系分子性導体に基づいた新奇有機熱電材料とフォノン制御
研究代表者 角屋智史
- 9 公益財団法人岩谷直治記念財団助成金(平成 30～令和元年度)
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, K. Takahashi, K. Kamiue, T. Sugimoto, N. Hirao(JASRI), and Y. Ohishi(JASRI): Pressure-induced reentrant structural transition and equation of state of indium, *J. Appl. Phys.* **125**, 075901 (2019).
- I-2 Y. Akahama, K. Takahashi, K. Kamiue, N. Hirao(JASRI), and Y. Ohishi(JASRI): Reentrant structure transition of indium at 130 GPa, The 18th International Conference on High Pressure in Semiconductor Physics (HPSP-18) & The Workshop on High pressure Study on Superconducting (WHS), (Barcelona, Spain July 23-27, 2018).
- I-3 宮本 椋介, 福井宏之, 赤浜裕一, 中野智志(NIMS), 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI): 「水素の圧力誘起超臨界流体相-固相転移のラマン分光と X 線回折研究」, 日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学 2018 年 9 月 9 日-12 日.
- I-4 赤浜裕一: 「昔, 今, そして明日の高圧研究-物質理学から-」, 第 59 回高圧討論会 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- I-5 大川直樹, 赤浜裕一, 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI): 「超高圧 X 線回折による Se と Te の構造相転移の研究」第 59 回高圧論会, 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- I-6 紙上昂大, 赤浜裕一, 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI): 「第四周期元素:Zn, Ge, As の超高圧 X 線回折による原子体積の研究」第 59 回高圧討論会 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- I-7 福井宏之, 藤本真人, 赤浜裕一, 佐野亜沙美(JAEA), 服部高典(JAEA): 「ZrO₂ 単斜晶相の静的・動的構造変化」第 59 回高圧討論会, 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- I-8 赤浜裕一, 中野智志(NIMS), 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI), 大石泰生(JASRI): 「水素超臨界流体相の高圧 X 線回折研究」第 59 回高圧討論会, 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- I-9 赤浜裕一, 荒木涼馬, 大川翼, 重政和祐, 山上皓輝, 河口沙織(JASRI), 平尾直久(JASRI)、大石泰生(JASRI): 「n-hexane 固体相の高圧 X 線回折実験」第 59 回高圧討論会, 岡山理科大学 2018 年 11 月 26 日~28 日.
- II-1 K. Hirose(ISSP), T. Osada(ISSP), K. Uchida(ISSP), T. Taen(ISSP), K. Watanabe (NIMS), T. Taniguchi(NIMS), and Y. Akahama: Double carrier transport in electron doped region in black phosphorus FET, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 193101 (2018).
- II-2 A. Miyake(ISSP), K. Akiba(ISSP), M. Kano(ISSP), Y. Akahama, K. Kindo(ISSP) and M. Tokunaga(ISSP): Pressure and Magnetic Field Angle Dependence of Magnetoresistance of Black Phosphorous under Pulsed Magnetic Fields, The 12th International Conference on Research in High

- Magnetic Fields (RHMF 2018), (Santa Fe, NM USA June 24-28, 2018).
- II-3 広瀬康平 (ISSP), 長田俊人 (ISSP), 内田和人 (ISSP), 田縁俊光 (ISSP), 渡邊賢司 (NIMS), 谷口尚 (NIMS), 赤浜裕一: 「多層黒リン FET の磁気抵抗と電子状態」, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学 2018 年 9 月 9 日-12 日.
- II-4 三宅厚志 (ISSP), 秋葉和人 (岡山大院自然), 狩野みか (日工大工), 赤浜裕一, 徳永将史 (ISSP): 「パルス強磁場を用いた圧力誘起半金属黒リンの磁気抵抗の磁場角度依存性」, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 同志社大学 2018 年 9 月 9 日-12 日.
- III-1 T. Matsuoka (Gifu U.), J. Ibañez-Azpiroz (UPV/EHU), N. Hiraoka (NSRRC), H. Fukui, A. Bergara (UPV/EHU): Plasmons in Li under Compression, *Journal of Physics: Condensed Matter* 31, 185501 (2019).
- III-2 S. Takahashi (Tohoku U.), E. Ohtani (Tohoku U.), T. Sakamaki (Tohoku U.), S. Kamada (Tohoku U.), H. Fukui, S. Tsutsui (JASRI), H. Uchiyama (JASRI), D. Ishikawa (JASRI), N. Hirao (JASRI), Y. Ohishi (JASRI), A.Q.R. Baron (RIKEN): Sound velocity of Fe₃C at high pressure and high temperature determined by inelastic X-ray scattering, *Comptes Rendus Geoscience* 351, 190-196 (2019).
- III-3 S. Kamada (Tohoku U.), H. Fukui, A. Yoneda (Okayama U.), H. Gomi (Okayama U.), F. Maeda (Tohoku U.), S. Tsutsui (JASRI), H. Uchiyama (JASRI), N. Hirao (JASRI), D. Ishikawa (JASRI), A.Q.R. Baron (RIKEN): Elastic constants of single-crystal Pt measured up to 20 GPa based on inelastic X-ray scattering: Implication for the establishment of an equation of state, *Comptes Rendus Geoscience* 351, 236-242 (2019).
- III-4 H. Fukui, S. Kamada (Tohoku U.), and A. Yoneda (Okayama U.): Effect of ferrous iron on elasticity of bridgmanite: Possible origin of anticorrelated seismic velocity anomaly observed in the lower mantle, *SPRING-8/SACLA Research Frontiers* 2017, 84-85 (2018).
- III-5 福井宏之: X線照射による高密度氷の分子分解反応、日本化学会「科学と教育」誌 67 巻、22-23 (2019).
- III-6 A.Q.R. Baron (RIKEN), D. Ishikawa (JASRI), H. Fukui, and Y. Nakajima (Kumamoto U.): Auxiliary optics for meV-resolved inelastic x-ray scattering at SPRING-8: Microfocus, analyzer masks, Soller slit, soller screen, and beam position monitor, *AIP Conference Proceedings* 2054, 020002 (2019).
- III-7 生田大穰 (東北大)・大谷栄治 (東北大)・坂巻竜也 (東北大)・福井宏之・石川大介 (JASRI)・BARON Alfred (理研): Sound velocity measurement of rhenium at extreme pressure conditions by inelastic X-ray scattering、第 59 回高圧討論会 (岡山)、(2018).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

大川 直樹: 超高圧 X 線回折による Se と Te の構造相転移の研究

紙上 昂大: 第四周期元素: Zn, Ge, As の超高圧 X 線回折による原子体積の研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（2017～2019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（2015～2019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（2018～2019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、機能の発現へとつなぐ研究を展開する。本年度は、当研究室にて独自に開発した発光性銅(I)、銀(I)多核錯体を気液界面へ単分子膜として配列化することに成功し、その外場圧力応答性について研究を進めている。

Ⅲ 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., M., 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ตอบสนอง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。これまでにピフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した□共役コンジュゲートなどを基幹物質に用い、非共有結合による組織化法や外部電荷への応答部位の導入法の探索を行ってきた。本研究によって得られる揺動電荷と電荷の相互作用の知見は、次世代デバイス「量子セルオートマトン」の分子設計指針の確立に役立つと期待される。現在、混合原子価錯体の原子価間電荷移動特性を生かして、近赤外領域の通信波長でのクロミック特性を制御する研究を行っている。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 “Stimuli-Responsive Coordination Metalloclusters: Design, Assembly, and Functions”
Masaaki Abe, The 2nd International Symposium on Coordination Ionic Compounds
(March, 2019, Osaka).
- I-2 「ルテニウム三核錯体を単位とする偶数環クラスターの優先合成法の開発」 高村 一輝, 大長 継大, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 68 回討論会 (仙台, 2018. 07).
- I-3 「混合原子価ルテニウム三核錯体の結晶相原子価秩序に及ぼす架橋および末端配位子の効果」 森野 喬, 高村 一輝, 中川 貴博, 中家 卓也, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 杉本 邦久, 阿部 正明, 日本化学会第 99 春季年会 (神戸, 2019, 03).

- I-4 「ルテニウム三核クラスターをベースとしたナノ構造形成とその電気化学挙動」 福田 龍之介, 杉本 庄, 大長 継大, 高村 一輝, 阿部 正明, 吉本 惣一郎, 2019年電気化学会第86回大会 (京都, 2019, 03).
- II-1 「ルテニウム三核錯体超分子構造の気水界面における自己集積挙動」 中川 貴博, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- II-2 "Self-assembled supramolecular ruthenium clusters at a water air interface" T. Nakagawa, Y. Ozawa, K. Tahara, T. Mori, K. Ariga, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- II-3 「長鎖アルキル基を導入したハーフランタン型白金(II)二核錯体の気水界面での単分子膜形成と発光挙動」 吉田 幸太, 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99春季年会 (神戸, 2019, 03).
- III-1 第4章「ポルフィセン金属錯体を色素とするエレクトロクロミック薄膜材料」 阿部正明, 二川裕紀, 久枝良雄, 「エレクトロクロミックデバイスの開発最前線」 pp. 34-41, 2019, シーエムシー出版, ISBN:978-4-7813-1423-5.
- III-2 「5-N-ジアリールアミノチアゾール誘導体を配位子とした新規金属錯体の合成と構造、発光挙動」 中村 瞭汰, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 山口 きらら, 村井 利昭, 阿部正明, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- III-3 "Synthesis, structures, and luminescent properties of new coordination complexes containing 5-N-arylaminothiazole derivatives" R. Nakamura, S. Nagaoka, Y. Ozawa, K. Tahara, K. Yamaguchi, T. Murai, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- IV-1 「高圧下の化学結合と結晶学」 小澤芳樹, 日本結晶学会誌, 2019, 61 (2), pp. 73-74.
- IV-2 「超高圧下における Au-Ag および Au-Cu 混合金属多核錯体の構造変形と発光挙動」 山口 憂真, 赤浜 裕一, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第30回配位化合物の光化学討論会 (札幌, 2018. 07).
- IV-3 「発光性イミダゾールチオラト架橋銅(I)四核錯体の発光および結晶構造の圧力依存性」 清岡英紀, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第30回配位化合物の光化学討論会 (札幌, 2018. 07).
- IV-5 「ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)混合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, 錯体化学会第68回討論会 (仙台, 2018. 07).
- IV-6 "Pressure-induced chromic and structural response of Ag(I)- Au(I) mixed-metal complexes" Y. Yamaguchi, Y. Ozawa, K. Tahara, Y. Akahama, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai). (Best Poster Award)
- IV-7 "Pressure-induced luminescence piezochromism and structure deformation of cuban-type complex with solvent squeezing in crystalline state" Y. Ozawa, T. Sakagami, M. Nishiyama, A. Nagahashi, K. Tahara, Y. Akahama, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).

- IV-8 「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, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- IV-9 「キュバン型銀(I)四核錯体における結晶構造の圧力依存性と結晶溶媒の影響」 阪上 琢也, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- IV-10 「ハロゲン-ピリジンチオラト架橋金(I)銀(I)多核混合金属錯体の高圧下での構造変形と発光挙動」 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 2018 年会 (東京, 2018. 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 「長鎖アルキル基を導入した発光性白金(II)二核錯体の構造と発光挙動」 吉田 幸太, 山下 悠雅, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 錯体化学会第 68 回討論会 (仙台, 2018. 07).
- V-3 "Luminescence mechano-, thermo-, and solvato-chromism with crystalline-amorphous-crystalline transformation of cubanetype iodido-silver(I) complex" T. Sakagami, Y. Ozawa, K. Tahara, M. Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai). (Best Poster Award)
- V-4 "A half-lantern diplatinum(II) complex showing thermochromic dual" Masaaki Abe, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- V-5 「N-アルキルベンズイミダゾールチオラト銅(I)四核錯体の合成・構造 および発光挙動」 森まりの, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- V-6 「七員環イミノチオラト配位子を有する新奇銅(I)四核錯体の合成と構造、発光特性」飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本結晶学会 2018 年会 (東京, 2018. 11).
- V-7 “A Diplatinum(II) Complex Showing Crystalline-state Thermochromic Dual Phosphorescence” Masaaki Abe, 27th IUPAC International Symposium on Photochemistry (July, 2018, Dublin).
- VI-1 “Synthesis and Characterization of a New Series of Binuclear Pd(II) Biscatecholato Complexes: Non-Innocent Ligand-Based Approach to a Wide Range of Variation in Near-Infrared Absorptions of Mixed-Valence Complexes” Keishiro Tahara, Tomoya Kadowaki, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Soichiro Yoshimoto, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2018**, *91* 1630-1639 (BCSJ Award Article).
- VI-2 “New π -extended catecholato complexes of Pt(II) and Pd(II) containing a benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety: synthesis, electrochemical behavior and charge transfer properties” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Toshiki Higashino, Yoshiki Ozawa, Tomofumi Kadoya, Kunihisa Sugimoto, Akira Ueda, Hatsumi Mori and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, **2019**, *48*, 7367-7377.
- VI-3 「混合原子価錯体の非イノセント性を活かした近赤外通信波長域の吸収特性制御」 田原圭志朗, 阿部正明, 化学工業, **2018**, *69*, pp. 844–849.
- VI-4 「新規 π 拡張白金カテコラト錯体の合成と電気化学特性の評価」 芦原 優也, 田原 圭志朗, 東野 寿樹, 角屋 智史, 上田 顕, 森 初果, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 67 回討論会 (札幌, 2017. 09).

- VI-5 "Halogen substitution effects on molecular arrangement and transistor properties of asymmetrical benzothienobenzothiophene derivatives" Tomofumi Kadoya, Syotaro Mano, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Junichi Yamada, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- VI-6 "Fabrication of external charge-responsive biferrocenium toward half-cells for quantum cellular automata" Keishiro Tahara, Nazuna Terashita, Shiomi Yabumoto, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, and Ken Tokunaga, International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (August, 2018, Sendai).
- VI-7 「近赤外エレクトロクロミック金属錯体の開発と分子内の電荷分布の制御」 田原 圭志朗, 兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 第 27 回 S T クラブ(姫路, 2018.9).
- VI-8 「シランカップリングを使用したレドックス活性分子の自己組織化単分子膜の作製と修飾基板の特性評価」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 99 春季年会(神戸, 2019, 03).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

阪上琢也：キュバン型ヨウ化銀(I)四核錯体結晶における構造と発光の外部刺激応答性

中川貴博：気水界面を活用したレドックス活性大環状クラスターの分子集積制御と超薄膜機能

中村瞭汰：ジアリール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機能開拓

森まりの：銅(I)多核錯体における修飾アルキル鎖長に依存した結晶中での異方的分子歪みと発光挙動

山口憂真：ピリジンチオラト架橋混合金属錯体の構造と発光挙動の圧力応答性

芦原優也：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を有する新規金属錯体の合成と基板修飾

飯田洋輝：キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の構造の圧力依存性

高村一輝：ルテニウム三核錯体をユニットとする水素結合を用いた構造体の構築

吉田幸太：柔らかな骨格構造を持つ白金(II)二核錯体の気水界面での単分子膜形成と圧力印加発光特性

科学研究費補助金等

- 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
- 科学研究費補助金 基盤研究(C) 平成 30~32 年度 課題番号: 18K04890
研究課題 混合原子価分子デバイスの開発: 電荷揺動を利用した電荷の位置情報の書き換えと伝播
研究代表者 田原圭志朗
- 平成 30 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 二重発光を示す白金二核錯体の光励起状態エネルギー移動ダイナミクス
研究代表者 阿部正明

- 4 兵庫県立大学 平成 30 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アモルファス相転移と結晶溶媒の効果
研究代表者 小澤芳樹
- 5 中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成
研究課題 電気エネルギーを利用したボロン酸触媒の活性化と水のみを副生成物として
排出する環境調和型有機合成
研究代表者 田原 圭志朗
- 6 日立金属・材料科学財団 第 32 回材料科学研究助成
研究課題 電荷の位置情報を隣接分子に伝達するビフェロセニウム・超分子デバイスの開発
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、InGaN/GaN(0001)膜、GaN ナノワイヤなどの成長過程を研究した。また、データ科学を応用した結晶評価手法の開発も進めた。

発表論文 List of Publications

- I-1 M. Takahasi: In situ synchrotron X-ray diffraction study on epitaxial-growth dynamics of III-V semiconductors, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 050101 (2018).
- I-2 佐々木拓生 (量研)・高橋正光: 放射光その場X線逆格子マッピングによる化合物半導体の結晶成長ダイナミクス、*応用物理*、87、409 (2018).
- I-3 W. Voegeli (東京学芸大), M. Takahasi, T. Sasaki (量研), S. Fujikawa (量研), T. Shirasawa (産総研), E. Arakawa (東京学芸大), T. Takahashi, T. Matsushita: III-V Semiconductor Thin-Film Growth, The 15th International Surface X-ray and Neutron Scattering Conference (Pohang, Korea), 2018.
- I-4 M. Takahasi: Liquid - Solid Interface as Crystal Growth Front, Compound Semiconductor Week 2018 (Cambridge, USA), 2018.
- I-5 佐々木拓生 (量研)・岩田卓也・高橋正光: GaN 表面上Ga吸着層の構造解析、第10回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会 (名古屋)、2018.
- I-6 M. Takahasi: Time-Resolved X-Ray Diffraction Method for Dynamics of Molecular Beam Epitaxy, 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Shanghai, China), 2018.
- I-7 T. Yamaguchi (工学院大), T. Sasaki (量研), M. Takahasi, T. Onuma (工学院大), T. Honda (工学院大), T. Araki (立命館大), Y. Nanishi (立命館大): In situ XRD RSM Measurements in MBE Growth of GaInN on InN, 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Shanghai, China), 2018.

- I-8 T. Sasaki (量研), M. Takahasi: Real-time structural analysis of InGaAs/InAs/GaAs(111)A interfaces by in situ synchrotron X-ray reciprocal space mapping, 20th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Shanghai, China), 2018.
- I-9 佐々木拓生 (量研)・岩田卓也・高橋正光: GaN表面上Ga吸着層の構造解析、第79回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋)、2018.
- I-10 上杉智洋・佐々木拓生 (量研)・高橋正光: MBE成長GaNナノワイヤにおけるイエロールミネッセンスの抑制、第79回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋)、2018.
- I-11 結城正也 (宮崎大)・野川翔太 (宮崎大)・荒井昌和 (宮崎大)・大下祥雄 (豊田工大)・佐々木拓生 (量研)・高橋正光・鈴木秀俊 (宮崎大): GaAsSb/GaAs(001)の格子緩和異方性による歪み緩和への影響、第79回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋)、2018.
- I-12 沓掛健太朗 (名古屋大)・井上憲一 (名古屋大)・世木隆 (コベルコ科研)・神岡武文 (豊田工大)・佐々木拓生 (量研)・藤川誠司 (量研)・高橋正光: データ科学的手法を用いた適応的マッピングの μ ビームX線回折への実装、第79回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋)、2018.
- I-13 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-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)・名西徳之 (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-15 W. Voegeli (東京学芸大)・M. Takahasi・T. Sasaki (量研)・S. Fujikawa (量研)・T. Shirasawa (産総研)・E. Arakawa (東京学芸大)・T. Takahashi (東京学芸大): Time-resolved X-ray diffraction setup for in-situ observation of thin film growth, 第79回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋)、2018
- I-16 T. Sasaki (量研), T. Iwata and M. Takahasi: Structural analysis of epitaxially grown GaN surface, International Workshop on Nitride Semiconductors (Toyama, Japan), 2018.
- I-17 高橋正光・佐々木拓生 (量研)・山口智広 (工学院大): 窒化物半導体成長のその場X線回折測定、第47回結晶成長国内会議 (仙台)、2018.
- I-18 T. Sasaki (量研), M. Takahasi: Real-time structural analysis of InGaAs/InAs/GaAs(111)A interfaces by in situ synchrotron X-ray reciprocal space mapping, *J. Cryst. Growth* 512, 33-36 (2019).
- I-19 佐々木拓生 (量研)・高橋正光: X線CTR散乱測定によるN極性GaN表面のその場構造解析、第66回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2019.
- I-20 沓掛健太朗 (理研)・世木隆 (コベルコ科研)・神岡武文 (豊田工大)・井上憲一 (名古屋大)・深見昌吾 (名古屋大)・宇佐美徳隆 (名古屋大)・中原正博 (東洋アルミ)・ダムリンマルワン (東洋アルミ)・佐々木拓生 (量研)・藤川誠司 (量研)・高橋正光: 放射光X線回折パターンの特徴抽出と空間マッピング、第66回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2019.
- I-21 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)・名西徳之(立命館大)：RF-MBE法GaInNへテロエピタキシャル成長における放射光その場 X 線回折測定、第66回応用物理学会春季学術講演会(東京)、2019.

I-22 小松直人(関西学院大)・高橋正光・佐々木拓生(量研)・牧野竜市(関西学院大)・高田匡平(関西学院大)・日比野浩樹(関西学院大)：サファイア上GaN成長に対する単層二硫化モリブデンバッファ層の影響、第66回応用物理学会春季学術講演会(東京)、2019.

I-23 高橋正光：その場放射光X線回折による結晶成長研究の進展、第66回応用物理学会春季学術講演会(東京)、2019.

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 凝縮相における超高速分子ダイナミクスの観測と解明

Observation and elucidation of ultrafast molecular dynamics in condensed phase

竹内佐年
Takeuchi, S.

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

III 単分子に対する線形・非線形分光方法論の開拓

Development of linear/nonlinear spectroscopic methods for single molecules

竹内佐年
Takeuchi, S.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 下條竜夫・坂野卓也・田中結花 (兵庫県立大)・玉作賢治・大浦正樹 (理研)・大沢仁志 (JASRI) : X線チョッパーによる原子分子の多価イオン化過程の測定、*RIKEN Annual Report* (2018)
- I-2 M. Oura, T. Gejo, K. Nagaya, Y. Kohmura, K. Tamasaku, L. Journal, M. N. Piancastelli, M. Simon: Hard x-ray photoelectron spectroscopy on heavy atoms and heavy element containing molecules using synchrotron radiation up to 35 keV at SPring-8 undulator beamlines, *New Journal of Physics*, 21, 043015 (2019)
- I-3 N. Boudjemia, K. Jankala, T. Gejo, K. Nagaya, K. Tamasaku, M. Huttula, M. N. Piancastelli, M. Simon, M. Oura: Deep core photoionization of iodine in CH₃I and CF₃I molecules: how deep down does the chemical shift reach?, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21, 10 (2019)
- I-4 坂野卓也・下條竜夫: X線チョッパーを利用した飛行時間型質量分析測定、技術・人材マッチング交流会、兵庫県立大学、2019年2月
- I-5 坂野卓也・下條竜夫・大沢仁志・大浦正樹: X線チョッパーを利用した飛行時間型質量分析測定、第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、福岡、2019年1月
- I-6 下條竜夫: X線自由電子レーザーとフェムト秒レーザーによる分子軌道変化の直接観察、原子衝突学会、京都大 (宇治)、2018年10月
- I-7 長安堯裕・竹内佐年: X線自由電子レーザーを用いたポンププローブ分光法と光電子分光法による価電子帯分子軌道の動的観察、兵庫県立大学 知の交流シンポジウム、姫路、2018年9月
- I-8 坂野卓也・下條竜夫: 硬X線領域での光イオン化質量スペクトルおよび光電子スペクトルの測定、兵庫県立大学 知の交流シンポジウム、姫路、2018年9月
- I-9 T. Gejo, T. Nishie, K. Tanaka, T. Tanaka, A. Niozu, K. Nagaya, R. Yamamura, O. Takahashi, T. Togashi, M. Oura, A. Verna: Direct observation of dynamics of molecule orbitals by pump and probe technique with X-ray FEL, 化学反応討論会、関西光科学研究所 (奈良)、2018年6月
- II-1 M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara: Metal-metal bond formations in [Au(CN)₂]_n (n = 3, 4, 5) oligomers in water identified by coherent nuclear wavepacket motions, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9, 7085 - 7089 (2018)
- II-2 K. Inoue, S. Tahara, Y. Kato, S. Takeuchi, T. Tahara, H. Kandori: Spectroscopic study of proton transfer mechanism of inward proton pump rhodopsin, *Parvularcula oceani* xenorhodopsin, *Journal of Physical Chemistry B*, 122, 6453 - 6461 (2018)
- II-3 S. Tahara, S. Takeuchi, R. Abe-Yoshizumi, K. Inoue, H. Ohtani, H. Kandori, T. Tahara: Origin of the reactive and non-reactive excited States in the primary reaction of rhodopsins: pH dependence of femtosecond absorption of light-driven sodium ion pump rhodopsin KR2", *Journal of Physical Chemistry B*, 122, 4784 - 4792 (2018)
- II-4 H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara: Ultrafast photodissociation dynamics of diphenylcyclopropanone studied by time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy, *Chemical Physics*, 512, 88 - 92 (2018)
- II-5 竹内佐年: 分子の構造ダイナミクス追跡とその極限化、日本分光学会中国四国支部講演会、広島大学 (広島)、2019年3月
- II-6 竹内佐年: 反応分子の超高速構造ダイナミクス追跡、強光子場科学研究懇談会、理化学研究所放射光センター (兵庫)、2019年1月
- II-7 S. Takeuchi: Ultrafast time-domain Raman study of bond strengthening in oligomers of Au(I) complex, India-Japan Mini-Workshop: Frontiers in Molecular Spectroscopy, Kobe University (Japan), 2018
- II-8 S. Takeuchi: Ultrafast time-domain Raman approach to probe initial events in photoreception, 5th Ultrafast Dynamic Imaging of Matter (UFDIM), Crete (Greece), 2018
- II-9 竹内佐年: 極短パルス光で探る分子の形と動きと反応、多重極限物質科学研究センターセミナー、

兵庫県立大学、2018年6月

II-10 竹内佐年：超高速時間領域ラマン分光法を用いた光受容初期過程の解明、兵庫県立大学細胞制御Ⅱ講座セミナー、兵庫県立大学、2018年6月

II-11 竹内佐年：超高速時間領域ラマン分光法を用いた反応分子の構造追跡、平成30年度日本分光学会年次講演会シンポジウム、慶応大学（横浜）、2018年5月

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30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年度～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 兵庫県立大学特別研究助成金(平成30年度) 先導研究A（個人）
研究課題 単一分子の超高速分光方法論の開拓による発光ダイナミクス研究
研究代表者 竹内佐年
- 4 科学研究費補助金（平成28年度～30年度） 基盤研究(B) 課題番号16H04102
研究課題 電子と水素結合の連動ダイナミクスを可視化するアト秒化学研究をめざした実験的試み
研究代表者 竹内佐年

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
Sugimura, T., Fujita, M.

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。

発表論文 List of Publications

- I-1 A. A. Choliq: Asymmetric Michael Addition Reaction of α -Keto Ester into Methylenemalonate using Newly-Developed Urea-Guanidine Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- II-1 A. A. Choliq, E. Murakami, S. Yamamoto, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enantioselective Hydrogenation of Ketones over a Tartaric Acid-Modified Raney Nickel Catalyst: Substrate-Modifier Interaction Strength and Enantioselectivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1325–1332 (2018).
- II-2 A. A. Choliq, R. Nakae, E. Murakami, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Highly Enantioselective Hydrogenation of Methyl Acetoacetate Catalyzed by Tartaric Acid-NaBr-Modified Raney Nickel under Low Hydrogen Pressure, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8): (Yokohama, 2018)
- II-3 A. A. Choliq, M. Watanabe, R. Nakae, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Low Pressure Enantioselective Hydrogenation of Ketones catalyzed by Tartaric Acid-NaBr-Modified Raney Nickel, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- II-4 B. K. Kim, T. Furukawa, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Roles of Additive compound in Enantioselective Hydrogenation of α -Phenylcinnamic Acid over a Cinchonidine-modified Pd/C Catalyst, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (Bangkok, 2018)
- III-1 M. Fujita, K. Miura, T. Sugimura: Enantioselective dioxytosylation of styrenes using lactate-based chiral hypervalent iodine(III), *Beilstein J. Org. Chem.* **14**, 659–663 (2018)
- III-2 M. Fujita: Enantioselective Heterocycle Formation using Chiral Hypervalent Iodine(III), *Heterocycles* **96**, 563–594 (2018).
- III-3 東田恵伍・藤田守文・杉村高志：超原子価ヨウ素を用いたアルケン酸化によるテトラリン生成反応制御、日本化学会第98春季年会（船橋、2018）

大学院理学研究科

博士後期課程

アスカ・アスカ・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

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
久利武史：超原子価ヨウ素を用いた酸化的ジアリール化反応

I マイクロ・ナノ電気化学を用いたバイオセンサの開発

Development of biosensors by using micro- and nano-electrochemistry

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

Bio-LSIを用いたゼブラフィッシュ胚の呼吸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。また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グルコースの取り込み評価を行っている。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グルコース濃度分布計測から「単一筋管細胞のグルコース消費速度を決定する」ことを目標としている。

II 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・鈴木雅登・松原則男
Yasukawa, T., Suzuki, M., 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」、「目的の粒子を分離する」を行っている。本年度は、細胞アレイを数秒で作製すると同時に、その細胞アレイから目的の細胞を誘電泳動現象によって回収可能な電極デバイスの開発に取り組んでいる。

III 電気動力学法を用いた細胞・粒子の電気特性の評価

Investigation of electric parameters of cells and microparticles by using AC electrokinetic force

鈴木雅登・安川智之
Suzuki, M., Yasukawa, T.

電気回転法を用いて、細胞に対して非侵襲的な細胞の電気特性（細胞膜容量，細胞質導電率）の評価に取り組んでいる。本年度は、特に一回の実験で100個以上の細胞に対して一括で電気回転を行える電極デバイスの開発に取り組んでいる。本デバイスを実現させ細胞にダメージを与えることなく、細胞の分化状態の特定，細胞種類の識別，細胞のエキソサイトーシス現象のリアルタイムモニタリングを行うことを目標としている。

また、誘電泳動による微粒子操作を利用し、簡便で迅速にアプタマーを利用して溶液中のタンパク質や低分子を検出する手法の開発も行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Yasukawa, T. Gotoh, T. Yasuda, M. Suzuki, F. Mizutani: Particle Patterning Based on Positive Dielectrophoresis Using a Scanning Microelectrode, *Sensors and Materials*, 31(1), 23-32 (2019).
- I-2 寺尾和輝, 鈴木雅登, 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呼吸活性を指標とした生態影響試験の開発, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第37回研究会, 産業技術総合研究所つくばセンター (茨城県つくば市), 2018年5月21-22日.
- I-3 井ノ崎玲央奈, 窪田慎太郎, 有本 聡 (パナソニック), 中山 浩 (パナソニック), 吉岡俊彦 (パナソニック), 鈴木雅登, 安川智之: 電解還元したインジウム-スズ酸化物薄膜電極の電気化学特性の評価, 化学とマイクロ・ナノシステム学会第37回研究会, 産業技術総合研究所つくばセンター (茨城県つくば市), 2018年5月21-22日.
- I-4 T. Yasukawa, R. Hosohara, Y. Igaki, F. Mizutani: Electrochemical microscopy for the oxygen consumption of contractile myotubes, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2018), Sun messe Tosu, Saga, June 1 2018.
- I-5 K. Terao, M. Suzuki, 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), K. Ino (東北大), T. Matsue (東北大), T. Yasukawa: Ecological impact assessment of chemical substances based on the monitoring of oxygen consumption of zebrafish embryos by Bio-LSI, The 10th International Symposium on Microchemistry and Microsystems, Hanwha Resort Haeundae Tivoli, Busan, Korea, June 19 - 21, 2018.
- I-6 井ノ崎玲央奈, 窪田慎太郎, 鈴木雅登, 安川智之: 電解還元したインジウム-スズ酸化物薄膜の電極特性の評価, 分析化学中部近畿合同夏期セミナー, すかつとランド九頭竜 (福井県福井市), 2018年8月30-31日.
- I-7 楠本紗耶果, 鈴木雅登, 安川智之: 隔膜型流路デバイスを用いた誘電泳動による粒子の捕捉, 分析化学中部近畿合同夏期セミナー, すかつとランド九頭竜 (福井県福井市), 2018年8月30-31日.
- I-8 明 達人, 鈴木雅登, 安川智之: アルギン酸粒子の酵素保持能のイメージング, 分析化学中部近畿合同夏期セミナー, すかつとランド九頭竜 (福井県福井市), 2018年8月30-31日.
- I-9 (Best Poster Award) K. Terao, M. Suzuki, 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), K. Ino (東北大), T. Matsue (東北大), T. Yasukawa: Monitoring of oxygen consumption of zebrafish embryos by Bio-LSI for the acute toxicity test of chemicals, RSC Tokyo International Conference 2018, Makuhari Messe (Chiba), September 6-7, 2018.
- I-10 鈴木雅登, 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: ゼブラフィッシュ胚の酸素消費量に基づく化学物質のリスク評価法, 日

- 本分析化学会第67年会，東北大学川内北キャンパス（宮城県仙台市），2018年9月12-14日。
- I-11 寺尾和輝，鈴木雅登，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を用いた化学物質のゼブラフィッシュ胚の呼吸に与える影響の評価，電気化学会第86回大会，京都大学吉田キャンパス（京都府京都市），2019年3月27-29日。
- II-1 安川智之：粒子の迅速操作法を用いた免疫センシングと細胞識別，静電気学会誌42(4) 162 - 167 (2018)。
- II-2 J. Yoshioka (東大), Y. Ohsugi(東大), T. Yoshitomi(東大), T. Yasukawa, N. Sasaki(東大), K. Yoshimoto(東大): Label-free rapid separation and enrichment of bone marrow-derived mesenchymal stem cells from a heterogeneous cell mixture using a dielectrophoresis device, *Sensors* (Switzerland), 18(9) (2018)。
- II-3 岡山太樹，鈴木雅登，磯崎勇志（三重大），湊元幹太（三重大），富田昌弘（三重大），安川智之：マイクロウェルアレイ電極を用いたミエローマ細胞-B細胞ペアの形成と細胞融合，化学とマイクロ・ナノシステム学会第37回研究会，産業技術総合研究所つくばセンター（茨城県つくば市），2018年5月21-22日。
- II-4 H. Okayama, M. Suzuki, Y. Isozaki (三重大), K. Tsumoto (三重大), M. Tomita (三重大), T. Yasukawa: Single cell pairs formed with myeloma cells and B cells by microwell array electrodes for efficient production of hybridoma, The 10th International Symposium on Microchemistry and Microsystems, Hanwha Resort Haeundae Tivoli, Busan, Korea, June 19 - 21, 2018.
- II-5 (Invited) T. Yasukawa, M. Suzuki, F. Mizutani: Rapid formation of single-cell pairs for producing hybridomas, 17th International Meeting on Chemical Sensors, University of Vienna, Austria, July 15-19, 2018.
- II-6 H. Okayama, M. Suzuki, Y. Isozaki (三重大), K. Tsumoto (三重大), M. Tomita (三重大), T. Yasukawa: Fusion of cell pairs formed by dielectrophoretic manipulation with microwell array electrodes, RSC Tokyo International Conference 2018, Makuhari Messe (Chiba), September 6-7 (2018)
- II-7 T. Yasukawa, F. Mizutani, M. Suzuki: Rapid formation of cell arrays and collection of single target cells based on dielectrophoretic manipulation, 4th Asian Symposium for Analytical Sciences (ASAS), Tohoku University (Sendai, Japan), September 12-14 (2018)。
- II-8 （優秀発表賞）波多美咲，鈴木雅登，安川智之：単一細胞アレイの形成と標的細胞の選択的な回収，化学とマイクロ・ナノシステム学会第38回研究会，札幌市民交流プラザ（北海道札幌市），2018年10月30日-11月1日。
- II-9 （優秀学生講演賞）波多美咲，鈴木雅登，安川智之：誘電泳動による細胞アレイの形成，機能評価および標的細胞の選択的回収，電気化学会第86回大会，京都大学吉田キャンパス（京都府京都市），2019年3月27-29日。
- III-1 鈴木雅登：細胞の応答を利用したセンシング技術の開発，第3回神戸大学-兵庫県立大学医工学連携セミナー，神戸大学医学部附属病院（兵庫県神戸市），2018年8月1日。
- III-2 鈴木雅登：誘電泳動を用いた非侵襲な細胞膜表面の分析法の開発，第4回幹細胞・

- 細胞分化に関する合同リトリート，淡路夢舞台国際会議場（兵庫県淡路市），2018年8月20－21日．
- III-3 鈴木雅登，安川智之：誘電泳動を用いた簡便・迅速なバイオセンサー，イノベーション・ジャパン2018，東京国際展示場（東京都江東区）2018年8月30－31日．
- III-4 竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之：電気回転法を用いた膜タンパク質発現量に基づく細胞種の同定，分析化学中部近畿合同夏期セミナー，すかつとランド九頭竜（福井県福井市），2018年8月30-31日．
- III-5（優秀ポスター賞受賞）林 凌太郎，鈴木雅登，安川智之：3次元グリッド電極を用いた電気回転現象による回転速度の計測，分析化学中部近畿合同夏期セミナー，すかつとランド九頭竜（福井県福井市），2018年8月30-31日．
- III-6 鈴木雅登，岡崎 仁，安川智之：誘電泳動を用いたアプタマーセンサーの開発，第12回 バイオ関連化学シンポジウム，大阪大学吹田キャンパス（大阪府吹田市），2018年9月9日．
- III-7 T. Yasukawa, H. Okazaki, M. Suzuki: Biosensors Based on Dielectrophoretic Properties of Particles Modified with Aptamer, Proceedings of the 62th Chemical Sensor Symposium, 34, 61-63 (2018).
- III-8 安川智之，鈴木雅登：誘電泳動による微粒子操作を利用した迅速で簡便なバイオセンシング～溶液を混ぜるだけで分離せずに高速に測る～，知の交流シンポジウム2018 兵庫県立大学，姫路商工会議所（兵庫県姫路市），2018年9月26日．
- III-9 青木真希子（神奈川工科大），鈴木雅登，金澤悠喜（筑波大），川野亜津子（筑波大），岡山久代（筑波大）：月経前症候群にともなう前頭前野領域の脳血流反応－NIRSと新規開発カメラの比較－，第6回看護理工学会，お茶の水女子大学（東京都文京区），2018年10月13-14日．
- III-10 安川智之，岡崎 仁，鈴木雅登：アプタマー修飾微粒子への標的分子の結合による誘電泳動特性，化学とマイクロ・ナノシステム学会第38回研究会，札幌市民交流プラザ（北海道札幌市），2018年10月30日-11月1日．
- III-11 安川智之，鈴木雅登：誘電泳動・電気回転による迅速で簡便なバイオ分析法の開発，近畿支部創設65周年記念講演会，大阪市立大学，（大阪府大阪市），2018年11月2日
- III-12 安川智之，岡崎 仁，鈴木雅登：アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動による混ぜるだけの簡易センサの開発，第64回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会，壱岐の島ホール（長崎県壱岐市），2018年11月22-23日．
- III-13 安川智之：誘電泳動による微粒子配列を利用した新規アプタマーセンサの開発，平成30年度 先端医工学研究センターフォーラム，イーグレひめじ あいめっせホール（兵庫県姫路市），2019年3月7日．
- III-14 M. Suzuki, R. Takeuchi, R. Hayashi, T. Yasukawa: Characterizing Dielectric Properties of Cells with a Three-Dimensional Grid Electrode Device, Proceedings of the 62th Chemical Sensor Symposium, 35, 1-3 (2019).

大学院物質理学研究科

博士前期過程

- 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

- 明 達人 : 機能性微粒子によるシグナル増幅法を搭載した免疫アッセイ法の開発
- 井ノ崎玲央奈 : IT0電極の電気化学的活性化と高感度計測法への応用
- 波多美咲 : 標的抗体発現細胞の識別, 分離, 回収技術の確立

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金 (平成30~31年度) 挑戦的研究 (萌芽)
研究課題 誘電泳動による細胞アレイ化を利用した迅速で簡便な細胞選択と回収
研究代表者 安川智之
2. 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
3. 科学研究費補助金 (平成28~30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
4. 科学研究費補助金 (平成30~31年度) 研究活動スタート支援
研究課題 細胞の電気回転を利用した低分子を迅速・簡便に検出する新規な電気生理分析手法の確立
研究代表者 鈴木雅登
5. 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
6. 共同研究費 (パナソニック株式会社) 平成30年度
研究課題 誘電泳動技術による粒子選別に関する研究
研究代表者 安川智之, 鈴木雅登
7. 共同研究費 (株式会社シバサキ) 平成30年度
研究課題 誘電泳動による生菌, 死菌の捕集技術の開発
研究代表者 安川智之, 鈴木雅登
8. 平成30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 誘電泳動による表面抗原発現細胞の識別と分離
研究代表者 安川智之
9. 平成30年度兵庫県立大学若手研究支援
研究課題 アプタマースイッチングによる微粒子表面電荷密度の変化を利用した簡便で迅速な低分子ケミカルセンサの開発
研究代表者 鈴木雅登