

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.

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、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。そのような場合の磁場によるエネルギー量子化、磁化の磁場依存振動現象 (de Haas - van Alphen 振動) について、理論的に調べ、実験での観測可能性について議論した。

また、圧力下の黒リンでも、ディラック粒子が実現されている可能性が最近議論されており、核磁気共鳴 (NMR) の実験もなされている。実験結果の解析に参加した。

II 超伝導体 Sr₂RuO₄ の理論

Theory of superconductivity in Sr₂RuO₄

長谷川泰正
Hasegawa, Y.

Sr₂RuO₄ は、銅酸化物高温超伝導体 La_{2-x}Sr_xCuO₄ と同じ結晶構造を持つ擬二次元的超伝導体である。銅酸化物高温超伝導体は、多くの実験から、通常の超伝導体と同じよう

に2つの電子がスピンシングレットクーパーペアを作っており、超伝導オーダーパラメータに方向依存性があり符号も変わるスピンシングレットd波超伝導であろうと考えられている。一方、 Sr_2RuO_4 は、発見当初からスピントリプレット超伝導体の可能性が指摘され、超伝導状態での比熱、帯磁率などの温度依存性、超伝導状態での時間反転対称性の破れなどの実験から、スピントリプレットp波超伝導体であると考えられ、多くの研究がなされてきた。ところが、近年、超伝導状態での帯磁率の測定手段であるNMRナイトシフトの実験を一軸圧力下で精密に行う実験がなされ、従来考えられていたスピントリプレットp波超伝導という理論を見直すべきではないかという議論がなされている。我々は、空間依存性と磁場の効果を正確に取り扱える方法であるGinzburg-Landau理論を用いて、 Sr_2RuO_4 とRuの共晶系での Sr_2RuO_4 の超伝導転移を理論的に調べた。 Sr_2RuO_4 が時間反転対称性を破った超伝導であるとして計算した結果、磁場の方向が Sr_2RuO_4 の伝導面に平行か垂直かによって、温度と磁場の強さの相図に特徴的な違いがあるという結果が得られ、実験と良く一致した。

III ツイストした2層グラフェンの電子状態

Electric properties in twisted bilayer graphene

長谷川泰正

Hasegawa, Y.

蜂の巣構造の炭素原子からなるグラフェンでは、2次元ディラック粒子が実現し、量子ホール効果も観測され、実験的にも理論的にも精力的に研究されている。グラフェンを角度をつけて2層重ねたツイスト2層グラフェンで、マジックアングルとよばれる約1度のツイスト角の場合、ディラック点での電子の速度がゼロになることが理論的に示されていた。最近マジックアングルの2層グラフェンが実験で確かめられ、さらに、電子間相互作用の効果が大きくなって絶縁体になったり超伝導状態にもなることが観測された。我々は、強束縛モデルを用いてツイストした2層グラフェンの電子状態を理論的に調べた。2層間の距離を短くすると、マジックアングルが大きくなっていくことを確かめた。大きな回転角の場合でも、層間距離を小さくしていくと、もともとあったディラック点の周りに3つのディラック点が近づいてきて、4つのディラック点が重なったときに、電子の速度がゼロになることが示された。このことがマジックアングルで電子の速度がゼロとなる原因であることがわかった。

IV 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、様々な成果を挙げている。2019 年度の主な成果は、整数スピンの構成される 1 次元ハイゼンベルク反強磁性鎖の基底状態のすぐ上のスピン励起へのエネルギー差、いわゆる、ハルデンギャップに関する研究である。スピンの大きさが整数であればギャップ値はゼロではないものの、スピンの大きさが大きくなるにつれてギャップ値が急激に小さくなり、その数値的評価は極めて難しい。そのような状況で、我々はこれまでに見積もられてきた事例のうち最大の $S = 5$ の場合の評価値を、より高精度で求め、さらに $S = 6$ の場合の評価値も新たに求めることに成功した。また、2019 年度は、歪んだカゴメ格子反強磁性体の候補物質 $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$ に関する研究も進め、実験家と理論家の共同研究を行った。

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** K. Kishigi (熊本大学教育学部), Y. Hasegawa: Enhancements of the $\frac{3}{2}$ and $\frac{5}{2}$ frequencies of de Haas-van Alphen oscillations near the Lifshitz transition in a two-dimensional compensated metal with overtilted Dirac cones, Phys. Rev. B **100**, 195433 (1-15) (2019)
- I-3** 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・今福晴仁 (熊本大学教育学部)・築出啓太 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正: α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の圧力下のバンド構造と電子比熱の理論、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学、2019 年 9 月)

- I-4** 岸木敬太 (熊本大学教育学部)・長谷川泰正: 2次元ディラック電子系のリフシツツ転移近傍の量子振動、日本物理学会第75回年次大会 (2020年)、(名古屋大学 (covid-19のため現地開催中止)、2020年3月)
- I-5** 藤井拓斗・中井祐介・上田光一・赤浜裕一・水戸毅・長谷川泰正: 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンのNMR測定による研究II、日本物理学会第75回年次大会 (2020年)、(名古屋大学 (covid-19のため現地開催中止)、2020年3月)
- II-1** H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, M. Sigrist (Institute for Theoretical Physics, ETH Zurich, Switzerland): Properties of the H-T phase diagram of the 3-K phase in eutectic Sr_2RuO_4 -Ru: Evidence for chiral superconductivity, *Phys. Rev. B* **100**, 214501 (1-9) (2019)
- II-2** H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, M. Sigrist (Institute for Theoretical Physics, ETH Zurich, Switzerland): Features of chirality generated by paramagnetic coupling to magnetic fields in the 3K-phase of Sr_2RuO_4 , *JPS Conf. Proc.* **30** 011039 (1-6) (2020). [Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019)].
- II-3** 兼安洋乃・野村拓司・長谷川泰正・坂井徹・M. Sigrist (Institute for Theoretical Physics, ETH Zurich, Switzerland): 磁場中における距離依存性を持つ超伝導の電流と chirality 変化、日本物理学会2019年秋季大会 (岐阜大学、2019年9月)
- III-1** 山田彩・長谷川泰正: ツイストした2層グラフェンンのエネルギー、日本物理学会2019年秋季大会 (岐阜大学、2019年9月)
- III-2** 山田彩・長谷川泰正: ツイストした二層グラフェンでのマジックアングルの面間結合依存性、日本物理学会第75回年次大会 (2020年)、(名古屋大学 (covid-19のため現地開催中止)、2020年3月)
- IV-1** H. Nakano, N. Todoroki (千葉工業大学創造工), T. Sakai: Haldane Gaps of Large-S Heisenberg Antiferromagnetic Chains and Asymptotic Behavior, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 114702(1-4) (2019)
- IV-2** 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)
- IV-3** R. Shirakami (京大理), H. Ueda (京大理), H. O. Jeschke (岡山大異分野基礎), H. Nakano, S. Kobayashi, A. Matsuo, T. Sakai, N. Katayama, H. Sawa, K. Kindo, C. Michioka (京大理), K. Yoshimura (京大理), Two magnetization plateaus in the kagome fluoride $\text{Cs}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$, *Phys. Rev. B* **100**, 174401(1-7) (2019)
- IV-4** 中野博生: 大規模数値対角化シミュレーションによる $S=1/2$ フラストレート磁性体の理論的研究、*J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **67** 72-77 (2020)

- IV-5** 中野博生：【招待講演】大規模数値対角化シミュレーションによる $S=1/2$ フラストレート磁性体の理論的研究、粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会（第 123 回講演大会）（東京工業大学、2019 年 6 月）
- IV-6** 中野博生・坂井徹：低次元ハイゼンベルグ系の大規模並列シミュレーションによる研究、日本物理学会第 75 回年次大会（2020 年）、（名古屋大学 (covid-19 のため現地開催中止)、2020 年 3 月）
- IV-7** 中野博生・轟木義一（千葉工大創造工）・坂井徹：大きい S に対するハルデンギャップの計算科学的研究、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- IV-8** 井上晃来（東京理科大学理工）・福元好志（東京理科大学理工）・中野博生：球体カゴメ系 W72V30 の磁場中比熱に対する DM 相互作用の影響、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- IV-9** 水口龍之介（東京理科大学理工）・広瀬悠平（東京理科大学理工）・福元好志（東京理科大学理工）・中野博生：フラストレーションのあるリーブ格子ハイゼンベルグ反強磁性体における基底状態特性 II、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- IV-10** 中野博生・多田野寛人（筑波大学システム情報系）：Oakforest-PACS で実現する大規模疎行列の厳密対角化計算に基づく科学研究の新展開、第 6 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、2019 年 11 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～令和元年度）
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

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・坂井徹
Shima, N., Makoshi, K., Sakai, T.

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

II 自発磁化超伝導の磁場による安定化

Stability of chiral superconductivity by magnetic field

兼安 洋乃
Kaneyasu, H.

金属/超伝導接合面近くで超伝導転移温度が高く、距離変化した D_{4h} 点群 E_u 、 E_g 既約の超伝導状態について、自発磁化軸に平行な外部磁場による自発磁化状態の安定化と、これに伴う常磁性電流とchirality変化との関係をGinzburg-Landau理論により説明した。結果として、磁場による自由エネルギーの減少が自発磁化状態を安定化させて、同時に常磁性電流と距離におけるone-nodalなchirality変化をもたらす。この距離におけるone-nodalなchirality変化は、自発磁化状態を安定化させるエネルギーの減少が接合面からの全距離において保たれるように生じている。これらの機構を秩序変数と自由エネルギーの距離依存性の数値解析から説明した。又、one-nodalなchirality変化に対応した秩序変数の距離における符号変化を、自由エネルギー-磁場依存項に関係した式として導出することで説明した。

III 低次元磁性体の異常量子現象

Anomalous Quantum Phenomena in Low-Dimensional Magnets

坂井 徹
Sakai, T.

一次元量子スピン鎖や、スピンの梯子状に並んだスピンラダー系、チューブ状に並んだスピナノチューブ等の低次元磁性体では、強い量子効果を反映して、さまざまな異常量子現象が起きることが知られている。朝永・ラッティンジャー液体・スピンギャップ・磁化プラトーなどの注目される量子現象のメカニズム解明や、まだ知られていない異常量子現象の理論予測を目指して、数値シミュレーション・共型場の理論・有限サイズスケールリング等の手法を用いて理論的に研究している。

IV フラストレーション系の新現象

Novel Phenomena 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量子スピン液体が実現する。また、外部磁場をかけることにより、スピンの対角成分と非対角成分が同時に凝縮するスーパーソリッド相や、隠れた秩序とも呼ばれるスピン・ネマティック相などのエキゾティク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。

V 銅酸化物高温超伝導体の理論的研究

Theoretical Study on the High-Tc Cuprates

坂井 徹
Sakai, T.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 藤原聖基 学位論文 固体表面におけるラッシュバ効果の解析（兵庫県立大学、2019年6月）
- I-2 M. Fujiwara, N. Shima, K. Makoshi and T. Sakai : Analysis of Rashba Effect on Au(111) Model Surface, J. Phys. Soc. Jpn. 88 (2019), 034604-1-5.
- II-1 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, and M. Sigrist : Properties of H-T-phase diagram of the 3-K phase in eutectic $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ - Evidence for chiral superconductivity, Physical Review B 100 (2019) 214501-1-9.
- II-2 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, and M. Sigrist : Features of chirality generated by paramagnetic coupling to magnetic fields in the 3K-phase of Sr_2RuO_4 , JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011039-1-6.
- II-3 兼安洋乃 : 【依頼】研究報告「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 HPC ジャーナル No.9 (2019) 25-28.
- II-4 H. Kaneyasu : 【招待講演】Superconductivity in the eutectic $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$, Directionally Solidified Eutectics Conference -DSEC VI, 10-13 September, 2019, University of Salerno, Italy.
- II-5 H. Kaneyasu : The 3-Kelvin phase in the eutectic $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$, Workshop; Strontium Ruthenate, May 9-11, 2019, ETH Zurich, Switzerland.
- II-6 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, and M. Sigrist : Magnetic-field-induced chiral stability of interface superconductivity in $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Ru}$, Oxide Superspin Workshop 2019 (OSS2019), 24-28 June 2019, Hoam faculty house at Seoul National University, Korea.
- II-7 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, and M. Sigrist : Features of chirality generated by paramagnetic supercurrents in a magnetic field in the 3K-phase of Sr_2RuO_4 , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems(SCES2019)(岡山コンベンションセンター、2019年9月)
- II-8 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 : 磁場中における距離依存性を持つ超伝導の電流と chirality 変化, 日本物理学会 2019年秋季大会 (岐阜大学、2019年9月)
- III-1 T. Sakai, K. Okamoto and T. Tonegawa: Magnetization plateau of the $S=2$ antiferromagnetic Heisenberg chain with anisotropies, Phys. Rev. B 100 (2019) 054407-1-6.

- III-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 (MEGAGAUSS) (2019) 8722674-1-4.
- III-3 T. Sakai: Spin Nematic Phase of the Quantum Spin Nanotube, JPS Conference Proceedings 29 (2020) 014004-1-5.
- III-4 H. Nakano, N. Todoroki and T. Sakai: Haldane Gaps of Large- S Heisenberg Antiferromagnetic Chains and Asymptotic Behavior, J. Phys. Soc. Jpn. 88 (2019) 114702-1-4.
- III-5 T. Sakai and K. Okamoto: Spin Nematic Liquids of the $S = 1$ Spin Ladder in Magnetic Field, JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011083-1-6.
- III-6 K. Okamoto, T. Tonegawa, M. Kaburagi and T. Sakai: Ground-State Phase Diagram of an Anisotropic $S = 1$ Ferromagnetic-Antiferromagnetic Bond-Alternating Chain, JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011024-1-6.
- III-7 Y. Tachibana, Y. Ueno, T. Zenda, K. Okamoto and T. Sakai: Quantum Phase Transition of the Twisted Spin Tube, JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011082-1-5.
- III-8 T. Zenda, Y. Tachibana, Y. Ueno, K. Okamoto and T. Sakai: Quantum Phase Transitions of the Distorted Diamond Spin Chain, JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011084-1-5.
- III-9 Y. Ueno, T. Zenda, Y. Tachibana, K. Okamoto and T. Sakai: Magnetization Plateau of the Distorted Diamond Spin Chain, JPS Conference Proceedings 30 (2020) 011085-1-5.
- III-10 上野雄熙、岡本清美、坂井徹：歪んだダイヤモンド型スピン鎖の磁化プラトー、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-11 善田知佑、岡本清美、坂井徹：歪んだダイヤモンド型スピン鎖における almoklyuchevskite 型歪み II、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-12 橋祐汰、岡本清美、坂井徹：三本鎖スピントーブルの量子相転移、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-13 利根川孝、岡本清美、鏑木誠、坂井徹：強磁性桁相互作用をもつ異方的 $S=1$ 2 本脚梯子の基底状態相図、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-14 坂井徹、岡本清美、利根川孝：異方性のある $S=2$ 反強磁性鎖の磁化プラトー、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-15 中野博生、轟木義一、坂井徹：大きい S に対するハルデンギャップの計算科学的研究、日本物理学会 2019 年秋季大会（岐阜大学、2019 年 9 月）
- III-16 橋祐汰、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トーブルのスピンネマティック相、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020 年 3 月、新型コロナウイルス拡散のため現地開催は中止、講演資料の配信）

- III-17 上野雄熙、岡本清美、坂井徹：歪んだダイヤモンド型スピン鎖の磁化プラト
ーの機構交代、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020 年 3 月）
- III-18 善田知佑、岡本清美、坂井徹：alumoklyuchevskite 型歪を持つダイヤモンド
型スピン鎖の磁化プラトー、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020
年 3 月）
- III-19 岡本清美、利根川孝、野村清英、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマ
ティック TLL 相：摂動論、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020
年 3 月）
- III-20 野村清英、岡本清美、利根川孝、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマ
ティック TLL 相：対称性、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020
年 3 月）
- III-21 利根川孝、岡本清美、野村清英、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマ
ティック TLL 相：数値計算、日本物理学会第 75 回年次大会（名古屋大、2020
年 3 月）
- III-22 坂井徹、岡本清美、利根川孝、野村清英：リング交換相互作用のある 3 本鎖
スピンチューブのスピンネマティック相、日本物理学会第 75 回年次大会（名
古屋大、2020 年 3 月）
- III-23 T. Sakai: Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional Quantum
Antiferromagnets, 国際会議 Frontiers of Correlated Electron
Science(東大小柴ホール、2019 年 5 月)
- III-24 坂井徹：低次元磁性体のスピンネマティック相、J-Physics 地域研究会（東
大本郷、2019 年 6 月）
- III-25 T. Sakai: Spin Nematic Liquid of the Spin Nanotube, J-Physics 2019
International Conference(神戸大百年記念館、2019 年 9 月)
- III-26 T. Sakai and K. Okamoto: Spin Nematic Liquid of Low-Dimensional
Magnets, International Conference on Strongly Correlated Electron
Systems(SCES2019)(岡山コンベンションセンター、2019 年 9 月)
- III-27 K. Okamoto, T. Tonegawa, M. Kaburagi and T. Sakai: Ground-State
Phase Diagram of an Anisotropic $S = 1$ Ferromagnetic-Antiferromagnetic
Bond-Alternating Chain, International Conference on Strongly
Correlated Electron Systems(SCES2019)(岡山コンベンションセンター、
2019 年 9 月)
- III-28 Y. Tachibana, Y. Ueno, T. Zenda, K. Okamoto and T. Sakai: Quantum
Phase Transition of the Twisted Spin Tube, International Conference on
Strongly Correlated Electron Systems(SCES2019)(岡山コンベンションセ
ンター、2019 年 9 月)
- III-29 T. Zenda, Y. Tachibana, Y. Ueno, K. Okamoto and T. Sakai: Quantum
Phase Transitions of the Distorted Diamond Spin Chain, International
Conference on Strongly Correlated Electron Systems(SCES2019)(岡山コ
ンベンションセンター、2019 年 9 月)

- III-30 Y. Ueno, T. Zenda, Y. Tachibana, K. Okamoto and T. Sakai: Magnetization Plateau of the Distorted Diamond Spin Chain, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems(SCES2019)(岡山コンベンションセンター、2019年9月)
- III-31 坂井徹：低次元量子スピン系のスピンネマティック相、神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用・共同研究・研究会「スピン系研究の開拓前線－理論的挑戦と新物質開拓」（神戸大学理学部、2019年11月）
- III-32 坂井徹：低次元量子磁性体のスピンネマティック相、第13回物性科学領域横断研究会（東大小柴ホール、2019年11月）
- III-33 T. Sakai: Symmetry Protected Topological Phase of S=2 Quantum Spin Chain in Magnetic Field, International Conference on Topological Materials Science（京大百周年時計台記念館、2019年12月）
- III-34 T. Sakai: Spin Nematic Liquids of Low-Dimensional Quantum Spin Systems、J-Physics 多極子伝導系の物理 令和元年度領域全体会議（神戸大百年記念館、2020年1月）
- III-35 坂井徹：低次元量子スピン系のスピンネマティック相、量子スピン系研究会（あきた芸術村温泉ゆぼぼ、2020年1月）
- IV-1 R. Shirakami, H. Ueda, H. O. Jeschke, H. Nakano, S. Kobayashi, A. Matsuo, T. Sakai, N. Katayama, H. Sawa, K. Kindo, C. Michioka and K. Yoshimura: Two magnetization plateaus in the kagome fluoride $\text{Ce}_2\text{LiTi}_3\text{F}_{12}$, Phys. Rev. B 100 (2019) 8722674-1-4.
- IV-2 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
- IV-3 中野博生、坂井徹：低次元ハイゼンベルク系の大規模並列シミュレーションによる研究、日本物理学会第75回年次大会（名古屋大、2020年3月）
- IV-4 T. Sakai and H. Nakano: Novel Quantum Phase Transition of the Shastry-Sutherland Model, アメリカ物理学会マーチミーティング (Denver, 2020年3月、新型コロナウイルス拡散のため現地開催は中止、講演資料の配信)
- IV-5 T. Sakai and H. Nakano: 【招待講演】 Numerical Diagonalization Study on Frustrated Quantum Spin Systems、国際会議 Frontiers of Statistical Physics（東大小柴ホール、2019年6月）
- IV-6 T. Sakai and H. Nakano: Numerical Diagonalization Study on Frustrated Magnets、ISSP International Workshop “Computational Approach to Quantum Many Body Problems”（東大物性研、2019年7月）
- V-1 坂井徹：放射光と計算物質科学、SPring-8 シンポジウム（岡山、2019年8月）
- V-2 坂井徹：SPring-8と京コンピューターの話、兵庫県立大学理学部オープンキャンパス（兵庫県立大播磨理学キャンパス、2019年8月）

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 上野雄熙 : 歪んだダイヤモンド型スピン鎖の磁化プラトー
橘祐汰 : 三本鎖スピン系の量子相転移
善田知佑 : 歪んだダイヤモンド型スピン鎖の量子相転移

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 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
- 2 兵庫県立大学令和元年度特別研究助成金（先導研究 A）
研究課題 カゴメ格子反強磁性体の量子スピン液体とエキゾチック励起の理論的・計算科学的研究
研究代表者 坂井 徹
- 3 兵庫県立大学 令和元年海外における国際会議参加支援助成
研究代表者 兼安洋乃
- 4 兵庫県立大学 令和元年女性研究者研究活動助成金
研究課題 共晶系 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$ における磁場誘起 chiral 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 離散シュレディンガー作用素のスペクトルとレゾナンス

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。一般のポテンシャルの場合に、楕円型閾値レゾナンス状態の漸近挙動と双曲型閾値におけるレゾナンス状態の非存在を示し、さらに極限吸収原理を証明した結果を論文にまとめ、専門誌に掲載された。

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。また数理論理学で重要な極限吸収の原理や Schrodinger 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 種数5の標準曲線の族とシチジーの退化

A Family of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies

遊佐 毅

Usa, T.

前年度に副産物として得た、syzygy の退化について調べる手段を種数5のトリゴナル標準曲線を中心ファイバーに含む代数曲線の族という具体例に適用した所、本来は調べることが困難なはずの無限小変形の障害類とベクトル束の拡大類の関連を詳細に調べることができ、種数5のトリゴナル標準曲線を中心ファイバーに含む代数曲線の族で起きる syzygy の退化を記述する接続層の構造を完全に決定することができた。また、本来は一般論から見て、退化を調べられる syzygy のレベルにはある限界値があるが、この具体例では様々な幸運により、その限界値を超えた高次の syzygy の退化も含め、それらを記述する接続層の構造を全て決定することもできた。

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 maximam 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.

局所誘導階層とは、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のことである。第 n 番目の発展方程式に対する定常問題の解を第 n ソリトン曲線という。

2019 年度は、3次元ユークリッド空間内のキルヒホッフ弾性棒 (即ち第3ソリトン曲線) の陽な表示式について研究を行った。特に、未定係数法を用いることにより、キルヒホッフ弾性棒の直交座標成分を楕円関数を用いて陽に表すことができた。この表示式を用いることにより、キルヒホッフ弾性棒の離散化への応用が期待され、この研究は現在進行中である。

また、ソリトンクラスのサブクラスに属する曲線である擬似平面的ソリトンについても研究した。擬似平面的ソリトンは、振率一定弧長パラメータ曲線で、ある常微分方程式を満たすようなものとして定義される。カリーニとアイヴィーは擬似平面的 n ソリトンをベックルント変換すると擬似平面的 $n+1$ ソリトンになる、という予想を行っているが、2019 年度はこの予想の証明を試みた。もしこの証明が完成すれば、閉ソリトン曲線がどのような結び目をなすか、という問題に対する知見が得られると期待できる。

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 : Some properties of threshold eigenstates and resonant states of discrete Schroedinger operators, *Annales Henri Poincaré*. **21** (2020), 2009-2030. (joint work with K. Taira)
- I-2 Y. Nomura : Lifshitz tail for Schödinger operators with random Aharonov-Bohm magnetic fields, *Himeji Conference on Partial Differential Equations*, 2018.2.21-2.22
- I-3 Y. Nomura : Schrödinger operators with random δ magnetic fields, *Annales Henri Poincaré*. **18** (2017), 1349-1369. (joint work with T. Mine)
- II-1 Y. Nomura : 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 Schödinger 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 : Imverse 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 : Imverse 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 , 代数幾何学ミニワークショップ, 多可町公民館, 2018.01.07.
- III-2 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-3 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-4 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
- III-5 T.Usa : Families of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies (I), Report of Univ. of Hyogo, No.30, pp.1-13 (2019).
- III-6 T.Usa : A Family of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies, 第十七回代数曲線論シンポジウム, 神奈川工科大学, 2019.12.15.
- III-7 T.Usa : A Family of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies, 代数幾何学ミニワークショップ, 多可町公民館, 2020.01.13
- 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-令和元年度) 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-令和元年度) 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 強相関電子系の X 線分光における電子励起の理論的研究

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

野村拓司
Nomura, T.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, M. Sigrist: Features of chirality generated by paramagnetic supercurrents in a magnetic field in the 3K-phase of Sr_2RuO_4 , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019, SCES '19 (Okayama, September, 2019).
- I-2 兼安洋乃、野村拓司、長谷川泰正、坂井徹、Manfred Sigrist : 磁場中における距離依存性を持つ超伝導の電流と chirality 変化、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜、2019 年 9 月)。
- I-3 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura, Y. Hasegawa, T. Sakai, M. Sigrist: Properties of the H-T phase diagram of the 3-K phase in eutectic $\text{Sr}_2\text{RuO}_4\text{-Ru}$: Evidence for chiral superconductivity, Physical Review B 100, 214501 (2019).
- I-4 T. Nomura, Y. Yamamoto, K. Yoshii: Weak-coupling Mean-field Theory of Magnetic Properties of NiGa_2S_4 , Journal of the Physical Society of Japan 89, 024704 (2020).
- II-1 S. Mongan, Z. Huang, T. Datta, T. Nomura, D.X. Yao: Detecting Crystallographic Lattice Chirality using Resonant Inelastic X-ray Scattering, Scientific Reports 9, 12771 (2019).
- II-2 小出明広、野村拓司、稲見俊哉 : X 線磁気円偏光発光における伝導電子の分極効果、日本物理学会 2020 年次大会 (愛知 : 現地開催中止、2020 年 3 月)。
- II-3 野村拓司 : FeSe における Fe-L 吸収端共鳴非弾性 X 線散乱の理論解析、日本物理学会 2020 年次大会 (愛知 : 現地開催中止、2020 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 M. Shinozaki(島根大), G. Motoyama(島根大), M. Tsubouchi(島根大), M. Sezaki(島根大), J. Gouchi(東大), S. Nishigori(島根大), T. Mutou(島根大), A. Yamaguchi, K. Fujiwara(島根大), K. Miyoshi(島根大) and Y. Uwatoko(東大): Magnetoelectric Effect in the Antiferromagnetic Ordered State of Ce_3TiBi_5 with Ce Zig-Zag Chains, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** 033703 (2020)
- I-2 A. Yamaguchi, T. Kotani, A. Ogura, I. Kawasaki(原子力機構), A. Sumiyama, G. Motoyama(島根大), T. Yamamura(京都大), K. Shirasaki(東北大), J. Gouchi(物性研) and Y. Haga(原子力機構): Critical Current Density of the Ferromagnetic Superconductor UGe_2 near the Superconducting Transition Temperature, *JPS Conf. Proc.*, **30** 011064.(2020)
- I-3 A. Sumiyama, R. Nagai, Y. Ishii, Y. Kimura, A. Yamaguchi, G. Motoyama(島根大), N. Kimura(東北大), E. Yamamoto(原子力機構), Y. Haga(原子力機構) and Y. Onuki(琉球大): Magnetic Penetration Depth of UBe_{13} and UPt_3 Derived by DC Magnetization Measurements, *JPS Conf. Proc.*, **30** 011067 (2020)
- I-4 M. Kuninaka(島根大), G. Motoyama(島根大), K. Miyoshi(島根大), T. Mutou(島根大), S. Nishigori(島根大), K. Fujiwara(島根大), A. Yamaguchi and A. Sumiyama: Point-Contact Spectroscopic Study of the Superconducting Gap under Pressure in CeCoIn_5 , *JPS Conf. Proc.*, **30** 011106 (2020)
- I-5 M. Shinozaki(島根大), G. Motoyama(島根大), T. Mutou(島根大), S. Nishigori(島根大), A. Yamaguchi, K. Fujiwara(島根大), K. Miyoshi(島根大) and A. Sumiyama: Study for Current-induced Magnetization in Ferrotoroidal Ordered State of Ce_3TiBi_5 , *JPS Conf. Proc.*, **30** 011189 (2020)
- I-6 山口明・小谷朋也・本山岳(島根大)・小倉淳嗣・川崎郁斗(原子力機構)・住山昭彦・山村朝雄(京都大)・白崎謙次(東北大)・郷地順(物性研)・芳賀芳範(原子力機構): UGe_2 の超伝導転移温

- 度近傍における電気抵抗の磁場依存性、日本物理学会 2019 年秋季大会(岐阜大)、2019
- I-7 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・武藤哲也(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口明・藤原賢二(島根大)・三好清貴(島根大)・住山昭彦：Ce₃TiBi₅ における電流誘起磁化の異方性の研究、日本物理学会 2019 年秋季大会(岐阜大)、2019
- I-8 國中柁希(島根大)・本山岳(島根大)・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)・住山昭彦・山口明：点接合分光測定による CeCoIn₅ の超伝導ギャップの圧力依存性の研究 II、日本物理学会 2019 年秋季大会(岐阜大)、2019
- I-9 山口明・田中博之・本山岳(島根大)・小倉淳嗣・川崎郁斗(原子力機構)・住山昭彦・山村朝雄(京大)・白崎謙次(東北大)：強磁性超伝導体 UGe₂ における交流磁束侵入、日本物理学会第 75 回年次大会(名大)、2020
- I-10 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・山口明・田中徹・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・藤原賢二(島根大)・三好清貴(島根大)・住山昭彦：Ce₃TiBi₅ における電流誘起磁化の異方性の研究 II、日本物理学会第 75 回年次大会(名大)、2020
- III-1 山口明・小谷朋也・田中博之・住山昭彦・小泉昭久・辻成希(JASRI)・櫻井吉晴(JASRI)：超流動ヘリウム 4 の X 線コンプトンプロファイル、日本物理学会 2019 年秋季大会(岐阜大)、2019
- III-2 和田信雄(名大)・小林利章(電通大)・谷口淳子(電通大)・山口明・檜枝光憲(東医歯大)・松下琢(名大)：簡易 CMN 温度計と小型 10mK 冷凍機の性能評価、日本物理学会第 75 回年次大会(名大)、2020
- IV-1 三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の超低温物性、日本物理学会 2019 年秋季大会(岐阜大)、2019
- IV-2 三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の超低温物性(II)、日本物理学会第 75 回年次大会(名大)、2020
- IV-3 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・和田信雄(名大)：カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の ¹H NMR、日本物理学会第 75 回年次大会(名大)、2020
- IV-4 三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大)：導電性 2 次元 MOF Cu-CAT-1 の超低温物性、第 13 回分子科学討論会(名大)、2019
- IV-5 三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・土射津昌久(奈良女大)・松下琢(名大)・和田信雄(名大)：導電性 2 次元 MOF Cu-CAT-1 の超低温物性、第 5 回統合物質国内シンポジウム(北大)、2019

大学院物質理学研究科

博士前期過程

小倉 淳嗣：強磁性超伝導体の磁区の役割の研究

科学研究費補助金等

1. 令和元年度兵庫県立大学特別研究助成 基礎研究支援

研究課題 極低温環境下における電場・磁場交差相関現象の研究

研究者 山口明

I サマリウム化合物における磁性－非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・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 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。CeB₆ は、3.3 K 以下において反強四極子秩序を示す物質であるが、この物質について初めて ¹¹B-NQR 観測に成功した。また、0.05 T の極弱磁場下での ¹¹B-NMR 測定にも成功した。秩序状態での ¹¹B-NQR スペクトル測定の結果、これまで考えられてきた *O_{xy}* 型の反強四極子秩序構造で期待される形状変化が観測されなかった。また、磁場中反強四極子相で誘起される内場が有限の磁場下でゼロになる振る舞いが観測され、磁場中とゼロ磁場中では反強四極子秩序構造が異なる可能性を示唆する新しい実験結果が得られた。

IV 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。本研究では、黒リンについて温度、圧力を変化させ、初めて系統的な ³¹P-NMR 測定を行った。半導体領域では、核スピン格子緩和率測定によって見出されたフェルミ準位近傍の状態密度の圧力変化が、並列して行ったバンド構造計算の結果を用いて半定量的に説明できることを示した。また、約 1.6 GPa ではこの物質が半金属状態に転移していることを NMR 測定で明らかにした。同様な現象が XSn₄ (X=Pd, Pt) でもみられている。

V 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。YbPd が示す価数秩序転移について、フェルミ準位近傍の状態密度と緩和率の変化を調べ、フェルミ面と価数の不安定性の協力現象としてこの転移が発現していることを示唆する結果を得た。

VI 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。

VII 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。粒径分布幅を狭く揃えられた白金ナノ粒子と銀ナノ粒子の NMR 測定を行った。特に白金ナノ粒子では、粒径減少による金属-非金属転移を明確に捉え、量子サイズ効果の実験的な観測に成功した。

VIII 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。

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

中井祐介
T., Nakai

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。

発表論文 List of Publications

- I-1** T. Tanaka, H. Mori, K. Miyamoto, Y. Nakai, K. Ueda, F. Iga(茨城大理), T. Mito: Novel dynamical properties in the zero-field antiferroquadrupole ordered state of CeB_6 , JPS Conf. Proc. **30**, 011153 (2020) 1-4
- I-2** S. Yoshida, H. Yamada, T. Koyama, Y. Nakai, K. Ueda, T. Mito, K. Kitagawa(東大院理), Y. Haga(原子力機構先端研): Pressure-induced nonmagnetic-magnetic transition in SmS observed by ^{33}S -NMR, JPS Conf. Proc. **29**, 012008 (2020) 1-4
- I-3** 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) : 高圧下 ^{33}S -NMR 測定による SmS の圧力誘起非磁性-磁性転移研究 II、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- I-4** 吉田章吾, 山田陽彦, 小山岳秀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 北川健太郎 (東大院理), 芳賀芳範 (原子力機構先端研) : 高圧下 ^{33}S -NMR 測定による SmS の圧力誘起非磁性-磁性転移研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- II-1** 出口智子 (徳大院工), 川崎 祐 (徳大院理工), 岸本 豊 (徳大院理工), 中村浩一 (徳大院理工), 水戸 毅, Z. Haque(Jamia Millia Islamia, Indian Inst. of Tech.), L.C. Gupta(Indian Inst. of Tech.), A.K. Ganguli(Indian Inst. of Tech.) : BiS_2 系層状化合物 $EuFBiS_2$ の NMR による研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- III-1** 田中太知, 宮元慧介, 森 弘希, 中井祐介, 上田光一, 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 II、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- III-2** 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (首都大院理), 水口佳一 (首都大院理) : NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体 $NaSn_2As_2$ の研究、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年

- III-3** 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理) : REB₆ (RE=Ce, Sm) における低エネルギー磁気揺らぎ – B-NQR, B-NMR 測定による研究一、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- IV-1** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by ³¹P-NMR, Phys. Rev. B **101**, 161408 (2020) 1-5
- IV-2** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito: ³¹P-NMR study of black phosphorus under hydrostatic pressure, JPS Conf. Proc. **30**, 011015 (2020) 1-4
- IV-3** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅 : 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンの NMR 測定による研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- IV-4** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 長谷川泰正 : 圧力誘起ディラック半金属物質黒リンの NMR 測定による研究 II、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- V-1** Y. Nakai, R. Nakanishi, T. Fujii, M. Hirata(東北大金研), K. Oyama(九大理), A. Mitsuda(九大理), K. Ueda, H. Wada(九大理), T. Mito: Development of Low-Energy Fluctuations Toward Structural Transition in YbPd Inferred from ¹⁰⁵Pd NMR, JPS Conf. Proc. **30**, 011140 (2020) 1-4
- VII-1** 岩本海大, 藤井拓斗, 小山岳秀, 白津太助, 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 八尾浩史 (三重大院工) : 金属ナノ粒子における量子サイズ効果の研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年
- VIII-1** K. Kinjo(京大院理), S. Kitagawa(京大院理), Y. Nakai, K. Ishida(京大院理), H. Sugawara(首都大理工), H. Sato(首都大理工): Magnetic Field Effect on s-wave Superconductor LaRu₄P₁₂ studied by ³¹P-NMR, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 065002 (2019)
- VIII-2** 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫 : CDW と超伝導を示す Lu₅Ir₄Si₁₀ の Lu NMR、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- VIII-3** 宮元慧介, 坂本真一, 森 弘希, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, G. Pristáš(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabáni(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.), N. Shitsevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine) : TmB₄ が示す複雑な磁気相図の NMR 測定による研究、日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学) 2020 年
- IX-1** 野尻野旭 (徳大院工), 安藝将也 (徳大院工), 川崎 祐 (徳大院理工), 岸本 豊 (徳大院理工), 中村浩一 (徳大院理工), 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 V₃Si の Si-NMR による研究、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年

- X-1** D. Hayashi(首都大理), Y. Nakai, H. Kyakuno(神奈川大工), N. Hongo(首都大理), Y. Miyata(首都大理), K. Yanagi(首都大理), Y. Maniwa(首都大理): Thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube networks, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 075003 (2019)
- X-2** D. Hayashi(首都大理), Y. Nakai, H. Kyakuno(神奈川大工), Y. Miyata(首都大理), K. Yanagi(首都大理), Y. Maniwa(首都大理): Temperature dependence of Seebeck coefficient for mixed semiconducting and metallic single-wall carbon nanotube bundles, Appl. Phys. Express **13**, 015001 (2020)
- X-3** T. Matsuno(東大理/JST ERATO), Y. Nakai, Y. Maniwa(首都大理), M. Someya(東大理/JST ERATO), S. Sato(東大理/JST ERATO), H. Isobe(東大理/JST ERATO): Regulated Single - Axis Rotations of a Carbonaceous Guest in a van der Waals Complex with an Entropy Cost, Chem. Asian J., **15**, 273-278 (2020)
- X-4** 林 大介(首都大理), 客野 遥(神奈川大工), 宮田耕充(首都大理), 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 : 温度依存性、日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学) 2019 年

大学院物質理学研究科

博士後期課程

藤井拓斗 : 高压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

宮元慧介 : 四極子秩序を示す CeB_6 の NQR による微視的研究

岩本海大 : 白金ナノ粒子における金属性消失の観測

田中太知 : 反強四極子秩序を示す CeB_6 の弱磁場下 ^{11}B -NMR 測定による研究

中西祥太 : 型層状超伝導体 $\text{Li}_{1-x}\text{Sn}_{2+x}\text{P}_2$ における NMR による微視的研究

吉田章吾 : 高压セルを用いた SmS の圧力下 NMR による研究

科学研究費補助金等

- 科学研究費補助金 (平成 30~令和元年度) 基盤研究 (C) 課題番号:18H04331
研究課題 「多極子が示す局在-遍歴二重性と秩序の観測」
研究代表者 水戸 毅
- 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
- 科学研究費補助金 (平成 29~令和元年度) 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 近傍において鉄の磁気モーメン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 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱時間スペクトルの特徴に変化が観測された。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 原子の s 電子密度を反映する ^{57}Fe 核センターシフト及び 3d 電子空間分布 (軌道秩序) の情報を、圧力下で測定できるように核共鳴前方散乱実験の測定環境の高度化を試みた。現在のところ、4 K, 7 GPa までの測定に成功しており、3d 電子空間分布が変化する結果を得ることができた。

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 放射光メスバウアー分光測定の研究を展開している。低温・高圧力下 ^{174}Yb 放射光メスバウアー分光測定及び構造解析の結果、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ では外部圧力による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bauer一分光測定の結果を説明できなことを明らかとなった。

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の共同研究として、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 ^{61}Ni 放射光メスbauer一分光測定の研究を行った。

また、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。今後の磁性材料としての性能向上のための指針となる Fe 電子状態の詳細が明らかになりつつある。

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, Pd, Pt) は、 Eu^{2+} サイトが反強磁性転移を示す。 EuTIn_4 の反強磁性転移温度 T_N に大きな差はないが、 T_N 以下の磁気異方性と磁化曲線は大きく異なる。 EuNiIn_4 は b 軸方向が磁化容易軸の一軸異方性であり、 T_N 以下の b 軸方向の磁化曲線は 5T までに 4 つの多段磁気転移を示す。一方 EuPdIn_4 及び EuPtIn_4 では、それぞれ ab, ac 軸が磁化容易軸の面内磁気異方性へ変化し、磁化曲線はスピントップ転移のみを示す。本研究では、 ^{151}Eu 核メスbauer一分光測定と中性子回折実験から EuNiIn_4 の磁気構造を明らかにし、多段磁気転移の起源として磁気フラストレーションが重要であることを明らかにした。さらに混晶系 $\text{Eu}(\text{Ni}_x\text{Pd}_{1-x})\text{In}_4$, $\text{Eu}(\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x})\text{In}_4$ の単結晶を作製し、多段磁気転移と磁気異方性の関係についても議論した。

V 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 CeIn_3 や CeTIn_5 ($T = \text{Rh, Co}$) 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。また、Yb 系の重い電子系化合物 YbT_2Si_2 ($T = \text{Co, Rh, Ir}$) 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** S. Ikeda, Y. Tsuchiya, T. Kikegawa(KEK-PF), H. Kobayashi: Evaluation of the isomer shifts via ^{57}Fe nuclear forward scattering technique with α -Fe under an external magnetic field. *Hyperfine Interact.* **241** (2020) 28.
- I-2** S. Ikeda, Y. Tsuchiya, T. Kikegawa(KEK-PF), H. Kobayashi: “Magnetic properties of EuFe_2As_2 under pressure studied by nuclear forward scattering of synchrotron radiation.” *Inter. Conf. on the Appl. of the Mössbauer Effect* (Dalian, China, Sept. 2019) (ポスター賞)
- I-3** S. Ikeda: 「Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism in EuFe_2As_2 Studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Nuclear Forward Scattering.」 *DICP Symposium on Mössbauer Spectroscopy Related to Synchrotron Radiation and Free Electron Laser* (Dalian, China, Sept. 2019)
- II-1** H. Kitagawa, S. Ikeda, S. Suzuki(東大), K. Kuga(東大), S. Nakatsuji(東大), R. Masuda(京大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), K. Tamasaku(理研), and H. Kobayashi: Synchrotron-radiation-based ^{174}Yb Mössbauer spectroscopic studies on YbAlB_4 at low temperatures, *Int. Conf. Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019)* (Okayama Japan, Sept. 2019)
- III-1** N. Nagasawa, S. Ikeda, R. Masuda(京大), Y. Kobayashi(京大), M. Seto(京大), K. Tamasaku(理研), 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), and H. Kobayashi “Synchrotron Radiation-based ^{61}Ni Mössbauer Spectroscopy of Rare-earth Nickelates.” Inter. Conf. on the Appl. of the Mössbauer Effect (Dalian, China, Sept. 2019)
- IV-1** S. Ikeda, K. Kaneko(原研), Y. Tanaka, T. Kawasaki(原研), T. Hanashima(CROSS), K. Munakata(CROSS), A. Nakao(CROSS), R. Kiyonagi(原研), T. Ohhara(原研), K. Mochizuki(東大), A. Kondo(東大), K. Kindo(東大), Y. Homma(東北大), M. D. Frontzek(Oak Ridge), and H. Kobayashi: Multi-step magnetic transitions in EuNiIn_4 . J. Phys. Soc. Jpn. **89** (2020) 014707.
- V-1** A. KOIZUMI, G. MOTOYAMA(島根大), Y. Kubo(日大), T. YAMAMURA(東北大), and Y. Sakurai(JASRI): Change of Electronic Structure Associated with Hidden Order Transition in URu_2Si_2 Studied by Compton Scattering Experiment, JPS Conf. Proc. **30**, 011170 (2020).
- V-2** A. KOIZUMI, G. MOTOYAMA(島根大), Y. Kubo(日大), T. YAMAMURA(東北大), and Y. Sakurai(JASRI): Change of Electronic Structure Associated with Hidden Order Transition in URu_2Si_2 Studied by Compton Scattering Experiment, Int. Conf. Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019) (Okayama Japan, Sept. 2019)
- V-3** 小泉昭久・片山大地・Jumaeda Jatmica(静岡大)・松本紳(筑波大)・時井真紀(筑波大)・小林寿夫, 辻成希(JASRI)・筒井智嗣(JASRI)・海老原孝雄(静岡大): 「コンプトン散乱測定による重い電子系化合物 CeIn_3 の反強磁性相における電子構造の研究」日本物理学会第75回年次大会(名古屋大学東山キャンパス2020年3月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

片山 大地	コンプトン散乱測定で調べた重い電子系化合物 CeIn_3 の2次元電子占有数密度分布
北川 勇人	重い電子系化合物 YbAlB_4 の放射光を用いた結晶構造及び電子状態の磁場効果に関する研究
富田 健史	梯子型鉄系化合物 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
永田 晃太郎	圧力下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱実験による SrFe_2As_2 の磁性と超伝導の研究

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bauer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、時間分解 X 線回折法、光電子分光法、近赤外分光法を駆使している。対象は代表的な半導体単結晶であるシリコン、ヒ化ガリウムその他、磁性体や構造相転移物質である。当該年度では、SACLA の硬 X 線自由電子レーザーを用いて、大強度パルス 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および、磁性変化を調べた。その結果、半導体では高強度 X 線パルス照射で複雑なスペクトル形状変化が、磁性体では、過渡的に磁気モーメントが乱れ、復元する様子が観測された。

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.

放射光施設ニューズ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開発を進めている。ニューズ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、同期系回路を構築した。また、再生増幅器からのレーザーパルスと電子バンチの信号波形を、それぞれ、フォトダイオードおよび電流モニターにて観測し、タイミング同期が達成できたことを広帯域オシロスコープ上で確認した。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高い精度であることがわかった。

III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔

Ishikawa, K.

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

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

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

IV スピン緩和抑制コーティングの NMR 計測

NMR diagnosis and design for anti spin-relaxation coating

石川 潔

Ishikawa, K.

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

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

V 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。今年度はGaAsナノ構造中に生成したキャリア過渡現象からのテラヘルツ電磁波放射を、内蔵電場強度依存性の観点から調べた。

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、半導体レーザーおよび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駆使して構造特有の光電流スペクトルの観測に成功した。

発表論文 List of Publications

- I-1** K. Yamamoto, Y. Kubota, M. Suzuki, Y. Hirata, K. Carva, M. Berritta, K. Takubo, Y. Uemura, R. Fukaya, K. Tanaka, W. Nishimura, T. Ohkochi, T. Katayama, T. Togashi, K. Tamasaku, M. Yabashi, Y. Tanaka, T. Seki, K. Takanashi, P. Oppeneer, H. Wadati: **Ultrafast demagnetization of Pt magnetic moment in L10-FePt probed by magnetic circular dichroism at a hard x-ray free electron laser**, *New J. Phys.* **21**, 123010 (2019)
- I-2** T. Pincelli, R. Cucini, A. Verna, F. Borgatti, M. Oura, K. Tamasaku, H. Osawa, T.L. Lee, C. Schlueter, S. Gunther, C.H. Back, M. Dell'Angela, P. Orgiani, S. Petrov, F. Sirotti, R. Ciprian, V. Dediu, I. Bergenti, P. Graziosi, F. Miletto Granozio, Y. Tanaka, J. Fujii, G. Rossi, M. Taguchi, G. Panaccione: **Transient quantum isolation and critical behavior in the magnetization dynamics of half-metallic manganites**, *Phys. Rev. B*, **100**, 045118 (2019)
- I-3** K. Kato, Y. Tanaka, M. Yamauchi, K. Ohara, T. Hatsui: **A statistical approach to correct X-ray response non-uniformity in microstrip detectors for high-accuracy and high-resolution total scattering measurements**, *J. Synchrotron Rad.* **26**, 762-773 (2019)
- I-4** 富樫 格, 田中義人, 足立伸一: 試料環境シリーズ (6) 第 3 回「レーザー」パルスレーザーを用いた放射光実験 実用編, 放射光 Vol. 32, No. 6, pp.314-325 (2019)
- I-5** 富樫 格, 田中義人, 足立伸一: 試料環境シリーズ (5) 第 3 回「レーザー」パルスレーザーを用いた放射光実験 基礎編, 放射光 Vol. 32, No. 5, pp.257-269 (2019)
- I-6** 足立伸一, 田中義人: 第 13 章 光の時間構造を使う, 放射光ビームライン光学技術入門 改訂版 ISBN978-4-86584-373-6, pp.387-410, 日本放射光学会 (2019 年 8 月)
- I-7** Y. Tanaka: **Meter-Length Hollow Fiber Optics for X-Ray Beam Trajectory Control**, AnalytiX-2019, Singapore, April 12-14 (2019)
- I-8** 近藤啓介, 西村 渉, 鈴木基寛, 安田伸広, 福山祥光, 久保田雄也, 富樫 格, 長谷川尊之, 田中義人: フェムト秒パルス X 線励起に対する GaAs の高速近赤外光応答, 応用物理学会 2019 年秋季学術講演会 (北海道大学 2019 年 9 月)
- I-9** A. A. Abozeed K. Sano, K. Terashima, A. Yamasaki, A. Higashiya, H. Fujiwara, T. Kiss, A. Sekiyama, Y. Tanaka, M. Yabashi, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Masubuchi, S. Imada: **Electronic States of an Antiferromagnet CeCuSb₂ Studied by Linearly Polarized Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy**, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES2019) Okayama, Japan, Sep. 23-28 (2019)
- I-10** 近藤啓介, 西村 渉, 鈴木基寛, 安田伸広, 福山祥光, 久保田雄也, 富樫 格, 田中義人: **XFEL ポンプ・光学プローブによる GaAs の高速バンドギャップ収縮の観測**, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (ウイックあいち 2020 年 1 月)

- I-11** 西村 渉, 岡部純幸, 近藤啓介, 小倉弓枝, 片山哲夫, 佐藤堯洋, 久保田雄也, 富樫 格, 松田 巖, 田中義人, 鈴木基寛: **XFEL ポンプ-可視光プローブ時間分解磁気顕微鏡の開発と XFEL 誘起磁気ダイナミクスの解析**, 日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学現地開催中止 2020 年 3 月)
- I-12** 鈴木基寛, 西村 渉, 岡部純幸, 近藤啓介, 小倉弓枝, 片山哲夫, 佐藤堯洋, 久保田雄也, 富樫 格, 松田 巖, 田中義人: **XFEL 照射により誘起される希土類鉄ガーネットの超高速磁気ダイナミクス**, 日本物理学会第 75 回年次大会 (名古屋大学現地開催中止 2020 年 3 月)
- III-1** K. Ishikawa: **Pressure effect on hyperfine CPT resonance of ground-state Li atoms in glass hot-vapor cell**, Appl. Phys. B 125, 112(2019)
- III-2** A. Hatakeyama, T. Kuroda, N. Sekiguchi, K. Ishikawa: **Analysis of background gas in an alkali-metal vapor cell coated with paraffin**, Appl. Phys. B 125, 133 (2019)
- III-3** 石川 潔: **リチウム原子基底状態の超微細準位 CPT 共鳴**, 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学 2019 年 9 月)
- V-1** T. Hasegawa, Y. Okushima, Y. Tanaka: **Coexistence dynamics of terahertz wave emissions in a GaAs nanostructured film**, The 21st International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics (EDISON21), Nara, Japan, July 14-19 (2019)
- V-2** 丸井雅也, 長谷川尊之, 田中義人: **GaAs ナノ構造膜におけるテラヘルツ波放射の内蔵電場依存性**, 第 30 回光物性研究会 (京都大学 2019 年 12 月)
- V-3** 丸井雅也, 長谷川尊之, 田中義人: **GaAs 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**, 応用物理学会 2019 年秋季学術講演会 (北海道大学 2019 年 9 月)
- V-4** 長谷川尊之, 奥島雄大, 田中義人: **光励起分極-格子結合ダイナミクスに基づくサブピコ秒過渡現象からのテラヘルツ波放射**, 日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学 2019 年 9 月)
- VI-1** R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, S. Sato: **Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles**, Journal of Physics: Conference Series, J. Phys. Conf. Ser., 1220, 012048 (2019)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 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 : 半導体構造における超高速光励起過渡現象に起因したテラヘルツ波放射
近藤啓介 : パルス X線照射時の半導体の高速バンドギャップダイナミクスの研究

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 (令和 1-3 年度) 基盤研究 (B)
課題番号 19H04397
研究課題 X線励起による半導体単結晶のバンドダイナミクスの研究
研究代表者 田中義人
- 2 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 29- 令和 1 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
- 3 日本学術振興会 科学研究費補助金 (平成 30- 令和 4 年度) 基盤研究 (A)
課題番号 18H03691
研究課題 スリッページ制御による自由電子レーザーの短パルス化
研究代表者 田中隆次
研究分担者 田中義人
- 4 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和 1 - 令和 4 年度) 基盤研究 (A)
課題番号 19H00661
研究課題 共鳴 X線回折による拡張磁気多極子秩序の研究
研究代表者 田中良和
研究分担者 田中義人
- 5 平成 30 年度特色化特別プロジェクト (平成 30- 令和 1 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
- 6 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 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

I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究

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

高山裕貴・籠島 靖
Takayama, Y., Kagoshima, Y.

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

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

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

II 電子材料等の局所構造に関する研究

Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

津坂佳幸
Tsusaka, Y.

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

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

III 準大気圧硬 X 線光電子分光による機能性材料の研究

Studies on functional materials by NAP-HAXPES

籠島 靖, 鈴木 哲*
Kagoshima, Y., Suzuki, S.*

産業界で用いられている種々の機能性材料やデバイスの、実際に使用される環境下での分析に対する要望は年々高まっている。現在、マツダ株式会社と兵庫県立大学の共同研究により SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)に準大気圧硬 X 線光電子分光装置 (NAP-HAXPES)が設置され、微細複合材料の放射光分析法の研究が進められている。本装置では差動排気システムにより $5000\ \text{Pa}$ の酸化性あるいは還元性ガス中における試料の化学変化をその場で分析することが可能である。

ところで実用部品や材料には、ガラス、セラミックス、接着剤などチャージアップ発生のため光電子分光による分析が困難な試料も多い。チャージアップ防止のため絶縁体試料上に金属薄膜を蒸着することがあるが、金属薄膜による光電子の散乱のため一般に光電子スペクトル強度は大きく減衰してしまう。今年度我々は、グラフェンを担持することによる絶縁体試料のチャージアップ防止を提案した。グラフェンは一原子厚の炭素シートであり光電子の散乱を最小限に抑制することができる。また、金属的なバンド構造を持つため、チャージアップを防ぐに十分な電気伝導性を有している。本手法をいずれも $\sim\text{mm}$ 厚のガラス、 LiNbO_3 基板、 $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、エポキシ接着剤などに適用した。これらの試料を直接 HAXPES 測定するとチャージアップのため数十 eV に及ぶみかけの結合エネルギーのシフトやピークの分裂が見られる。甚だしくは光電子強度がほぼ観測されないこともある。しかしグラフェンの担持により、いずれもチャージアップを解消し、本来のスペクトルが得られることが明らかとなった。また担持したグラフェンにより散乱される光電子の割合は HAXPES では約 14% に抑えることができた。本手法は実験室系 XPS や軟 X 線光電子分光、電子収量法による X 線吸収分光などにも広く適用可能であると考えられる。

※兵庫県立大学高度産業科学技術研究所教授

発表論文 List of Publications

- I-1 Y. Kagoshima · Y. Takayama : Practical Designing of Inverse-Phase Composite Zone Plate for Deeper Depth of Focus, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics 25th– 26th October 2019, Trust City Conference Sendai, Japan
- I-2 Y. Kagoshima · T. Akada · T. Ikeda · M. Kawashima · Y. Aoi · Y. Takayama : Measurement of horizontal beam emittance of undulator radiation by tandem-double-slit optical system, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics 25th– 26th October 2019, Trust City Conference Sendai, Japan
- I-3 籠島 靖 · 高山裕貴 : ディープフォーカスゾーンプレートの実用設計, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-4 赤田樹, 池田匠, 青井雄幹, 川島基貴, 高山裕貴, 籠島 靖 : アンジュレーター放射光の位相空間ビーム特性の ID Gap 依存性測定, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-5 青井雄幹, 高山裕貴, 籠島 靖 : コヒーレント X 線回折トモグラフィにおける投影角度・枚数制限下での三次元再構成法の評価, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- I-6 M. Nakasako (慶應大) · A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · K. Asakura (慶應大) · M. Oide (慶應大) · K. Okajima (慶應大) · T. Oroguchi (慶應大) · M. Yamamoto (理研) : Methods and application of coherent X-ray diffraction imaging of noncrystalline particles, *Biophys. Rev.* **12**, 541–567 (2020)
- I-7 中迫雅由 (慶應大) · 高山裕貴 · 山本雅貴 (理研) : 「蛋白質結晶の低温 X 線回折実験～低温 1 ～」(特別企画 試料環境シリーズ(7) 第 4 回「温度」 4-1) *放射光* **33**, 101-111 (2020)
- I-8 細田捺希 · 高山裕貴 · 赤田樹 · 青井雄幹 · 原信岳 (兵庫県手延素麺協同組合) · 吉村美紀 : 貯蔵期間の異なる手延そうめんの性状と構造観察, *日本調理科学会誌* **52**, 386-394 (2019)
- I-9 Y. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · S. Oka (東芝) · Hiroshi Ohno (東芝) · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Hard X-ray Ptychography and Multi-Shot Coherent Diffraction Imaging with Coherent Projection Illumination Optics, in Materials Research Meeting 2019, 10-14 Dec. 2019, Yokohama, Japan
- I-10 Y. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Hard X-ray ptychography with coherent projection illumination optics, in The 15th Symposium of Japanese Research Community on X-ray Imaging Optics, 26 Oct. 2019, Sendai, Japan
- I-11 Y. Takayama · Y. Kagoshima · S. Oka (東芝) · H. Ohno (東芝) : X-ray lensless nano-imaging toward investigation of nanostructured materials and devices, in Symposium on bioinspired design of advanced materials, 10 Oct. 2019, Shinjuku, Japan
- I-12 N. Hosoda · Y. Takayama · T. Akada · Y. Aoi · N. Hara (兵庫県手延素麺協同組合) · M. Yoshimura : The physical properties and structure of wheat noodles (Tenobe Somen) after different storage periods, in The China-Japan Joint Symposium on Food Hydrocolloids,

26-28 Sep. 2019, Shanghai, China

- I-13 高山裕貴・福田敬三・川島基樹・青井雄幹・赤田樹・池田匠・竈島靖：非孤立物体のナノダイナミクス可視化に向けたマルチショット・コヒーレント X 線回折イメージング，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-14 中迫雅由（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）：間期酵母核内における染色体の構造特徴と空間分布 XFEL-X 線回折イメージングによる構造解析，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-15 朝倉健太（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）・中迫雅由（慶應大）：出芽酵母細胞の X 線回折イメージングによる構造解析 三次元再構成アルゴリズムの検討，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-16 小林周（理研）・高山裕貴・山本隆寛（慶應大）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）・中迫雅由（慶應大）：コヒーレント X 線回折イメージング実験で得られる回折強度パターンの位相回復計算の高効率化，第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム，2020 年 1 月 10-12 日，名古屋
- I-17 高山裕貴・李雷（ひょうご科技協）・漆原良昌（ひょうご科技協）・桑本滋生（ひょうご科技協）・野瀬惣市（ひょうご科技協）・吉村真史（ひょうご科技協）・芦聡（ひょうご科技協）・横山和司（ひょうご科技協）・福山直樹（兵庫県）・藤井将（阪大）・小口多美夫（阪大）：兵庫県における MI×放射光分析の産業実装の取り組みの現状と将来，第 9 回 MI2I フォーラム，2019 年 11 月 15 日，大阪
- I-18 高山裕貴・澤村弘美・古澤初・鯛かおる（アトラステクノサービス）・大皿一寿（ナチュラルリズム）・吉村美紀：放射光 X 線によるケール真空フライチップスの構造と調理特性の評価，第 67 回レオロジー討論会，2019 年 10 月 18 日，彦根
- I-19 細田捺希・高山裕貴・赤田樹・青井雄幹・原信岳（兵庫県手延素麺協同組合）・吉村美紀：素麺の物性，熱的挙動と構造観察，第 67 回レオロジー討論会，2019 年 10 月 18 日，彦根
- I-20 中迫雅由（慶應大）・山本隆寛（慶應大）・小林周（理研）・大出真央（慶應大）・岡島公司（慶應大）・高山裕貴・荳口友隆（慶應大）・山本雅貴（理研）：Distribution of nucleic acids in yeast nucleus of G1 phase visualized by X-ray diffraction imaging using X-ray free electron laser，第 57 回日本生物物理学会年会，2019 年 9 月 24-26 日，宮崎
- I-21 吉村美紀・澤村弘美・古澤初・鯛かおる（アトラステクノサービス）・高山裕貴：真空フライケールチップスの特性と構造との関連，日本調理科学会 2019 年度大会，2019 年 8 月 26-27 日，福岡
- I-22 坂本薫・高山裕貴・今津有稀・赤田樹・青井雄幹・森井沙衣子・岸原士郎（神戸大）：グラニュー糖の自動融点測定装置による融点測定と放射光マイクロビーム X 線回折，第 117 回精糖技術研究会年次大会，2019 年 5 月 16 日，東京
- II-1 津坂佳幸・藤田優・堀川智之（グローバルウェーブ・ジャパン株式会社）・松井純爾：スーパーボールマン効果を利用した Cz-Si ネッキング部の転位観察，X 線トポグラフィ研究会，2019 年 8 月大阪大学
- II-2 藤田優・津坂佳幸・松井純爾・今西正幸（大阪大）・森勇介（大阪大）：Na フラックス法 GaN 基板中で消滅する転位のバーガース・ベクトル同定，第 80 回応用物理学会秋季学術講演会，

2019年9月北海道大学札幌キャンパス

- III-1 鈴木哲 (高度研)・春山雄一 (高度研)・山本知樹・石原マリ (兵庫県立工業技術センター)・住田弘祐 (マツダ)・吉村真史 (SP8 サービス)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：グラフエンを利用したバルク絶縁体の XAS と PES, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- III-2 豊田智史 (東北大)・山本知樹・吉村真史 (SP8 サービス)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・町田雅武 (シエントオミクロン)・吉越章隆 (原研)・吉川彰 (東北大)・鈴木哲 (高度研), 横山和司 (ひょうご科学技術協会)：NAP-HARPES と MEM の有機的な融合による多層積層膜に埋もれた界面の深さ方向分布動態計測, 第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2020 年 1 月ウインクあいち (愛知県産業労働センター)
- III-3 山本知樹・豊田智史 (東北大)・鈴木哲 (高度研)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)・吉越章隆 (原研)・西 静佳 (原研)：H₂O 雰囲気中軟 X 線光電子分光による Au 薄膜/Si 基板界面化学反応の解析, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-4 豊田智史 (東北大)・山本知樹・吉村真史 (SP8 サービス)・住田弘祐 (マツダ)・三根生晋 (マツダ)・町田雅武 (シエントオミクロン)・吉越章隆 (原研)・吉川彰 (東北大)・鈴木哲 (高度研)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：X 線光電子分光における時空間計測・解析手法の開発 II, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-5 鈴木哲 (高度研)・春山雄一 (高度研)・石原マリ (兵庫県立工業技術センター)・山本知樹・住田弘祐 (マツダ)・吉村真史 (SP8 サービス)・横山和司 (ひょうご科学技術協会)：グラフエンを利用した絶縁体試料の X 線吸収分光と光電子分光 (2), 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 2019 年 9 月北海道大学札幌キャンパス
- III-6 S. Toyoda (東北大)・ T. Yamamoto・ M. Yoshimura (SP8 サービス)・ H. Sumida (マツダ)・ S. Mineoi (マツダ)・ M. Machida (シエントオミクロン)・ A. Yoshigoe (原研)・ A. Yoshikawa (東北大)・ S. Suzuki (高度研)・ K. Yokoyama (ひょうご科学技術協会)：Time series analysis of depth profiles in multi-layered stack-film interfaces studied by near-ambient-pressure hard x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy, Int. Conf. Materials & Systems for Sustainability 2019, 2019 年 11 月 2 日, 名古屋大学

大学院物質理学研究科

博士前期課程

青井雄幹：放射線損傷による空間分解能限界を超えるためのコヒーレント X 線回折トモグラフィ法の開発

赤田 樹：位相空間によるアンジュレーター放射光ビーム特性の ID Gap 依存性に関する研究

藤田 優：スーパーボルマン効果を利用した CZ-Si ネッキング部の転位観察

山本知樹：酸化雰囲気中における Au/Si 試料の軟 X 線光電子分光と測定データの自動解析

池田 匠：アンジュレーター放射光の鉛直方向エミッタンス測定に関する研究

川島基貴：コヒーレント X 線によるナノダイナミクスイメージング

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 31-令和 3 年度） 基盤研究（C） 課題番号：19K12630
研究課題 回折限界を超える逆位相コンポジットゾーンプレートの実用設計
研究代表者 籠島 靖
- 2 科学研究費補助金（平成 31-令和 2 年度） 若手研究 課題番号：19K14678
研究課題 放射線損傷限界を超える細胞の分子分解能三次元イメージング
研究代表者 高山 裕貴
- 3 独立行政法人科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 ALCA（先端的低炭素化技術開発）
（平成 24-31 年度）
研究課題 省エネデバイス用 8 インチ超大口径 GaN ウエハ
研究分担者 津坂佳幸
- 4 兵庫県 アグリビジネス創出支援事業（平成 31 年度）
研究課題 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スの開発
プロジェクトリーダー 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 Naoki Fukumuro(兵県大)・Yuh Fukai(兵県大・東大)・Hidehiko Sugimoto(中央大)・Yasushi Ishii(中央大)・Hiroyuki Saitoh・Shinji Yae(兵県大) : Superstoichiometric hydride $\text{PdH}_x \leq 2$ formed by electrochemical synthesis: Dissolution as molecular H_2 proposed, *Journal of Alloys and Compounds*, 825, 153830_1-6 (2020)
- I-2 Hiroki Naruta(愛媛大)・Kazuhiro Fuchizaki(愛媛大)・Daisuke Wakabayashi(KEK)・Akio Suzuki(東北大)・Ayako Ohmura(新潟大)・Hiroyuki Saitoh : Do SnI_4 molecules deform on heating and pressurization in the low-pressure crystalline phase?, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32, 055401_1-9 (2020)
- I-3 Akihiko Machida(量研)・Hiroyuki Saitoh・Takanori Hattori(JAEA)・Asami Sano-Furukawa(JAEA)・Ken-ichi Funakoshi(CROSS)・Toyoto Sato(東北大)・Shin-ichi Orimo(東北大)・Katsutoshi Aoki(東大) : Hexagonal Close-packed Iron Hydride behind the Conventional Phase Diagram, *Scientific Reports*, 9, 13275_1-9 (2019)

大学院物質理学研究科

博士前期過程

村上心 : 高温高圧合成法を用いた Al と Ti 族からなる新規水素化物の探索

野牛政伸 : アルミニウム-第 10 族元素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
Tajima, H

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

V 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

小箕剛
Komino, T.

原子中の電子は、定在波が立つ意味において、マイクロメートルスケールの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。原子と原子が結合することで分子を成し、分子固有の機能が発現することを考慮すると、複数の PWGM の結合を自在に制御することができれば、マイクロメートルスケールの構造体に、その構造固有の機能を付与できる可能性が考えられる。そこで、PWGM を発現させるマイクロ共振器を基板上に二次元的に配置し、電気および光機能性の創出を目指した研究を展開している。この研究を進めるための装置を完成させた。装置は、分散関係測定系と顕微分光測定系から成る。装置のシステムチェックを兼ねて、ガラス基板に分散したマイクロビーズの上からスチリル系有機レーザー色素の蒸着成膜を行い、試料からの蛍光のウィスパリングギャラリーモード (WGM) の観測を行った。その結果、WGM の発振を観測し、当該装置の有用性を確認した。今後は、MEMs 技術を利用した PWGM 用の試料の作製および、上記の装置による試料の評価を行うことで、当該研究構想を推進していく。

発表論文 List of Publications

- I-1 (書籍) 佐藤井一: ナノシリコン研究の基礎知識, デザインエッグ, 2019, ISBN 9784815014056 (印刷版), ASIN B07XTKBYQM (電子書籍版) .
- I-2 R. Yoshikado, T. Hasegawa, Y. Tanaka, S. Tsubota, S. Sato: Photocurrent characteristics of nanostructured thin films consisting of surface-modified silicon nanoparticles, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1220**, 012048 [4 pages] (2019).
- II-1 鈴木宏和, 坪田秀平, 小林幹弘, 藤田和宣, 佐藤井一: シリコンナノコロイド塗布膜の熱・光焼結: 表面修飾分子の熱安定性と室温フラッシュ光照射によるナノシリコンの結晶性向上, 第80回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 18a-PB1-14 (北海道, 2019.09).
- IV-1 T. Tanimura, H. Tajima,*, A. Ogino, Y. Miyamoto, T. Kadoya, T. Komino, T. Yokomatsu, K. Maenaka, Y. Ikemoto: Accumulated charge measurement using a substrate with a restricted bottom-electrode structure, *Org. Electron.*, **74**, 251-257 (2019).
- IV-2 T. Kadoya, S. Mano, A. Hori, K. Tahara, K. Sugimoto, K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor, *Org. Electron.*, **78**, 105570 (2020).
- IV-3 H. Tajima: Determination of charge injection barrier at organic semiconductor/metal interface using accumulated charge measurement, AWEST(Awaji Island Conference on Electron Spin Science & Technology) 2019 16-19, June, Awaji Yumebutai International Conference Center (invited).
- IV-4 H. Tajima: Estimation of Charge Injection Barrier, Built-in Potential, in Organic Semiconductor Devices, Using Accumulated Charge Measurement, ISCOM (13th international symposium on crystalline organic metals, superconductors, and magnets), September 22-27, 2019, Tomar, Portugal.
- IV-5 田島裕之, 角屋智史: 「蓄積電荷測定法による有機半導体/電極界面の研究」、日本物理学会 2019 秋季年会、2019年9月11日、岐阜大学
- 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法による電荷注入障壁測定」第13回分子科学討論会、名古屋大学東山キャンパス、2019年9月18日
- IV-7 下元純、荻野晃成、田島裕之、小簗剛、谷村利精、角屋智史、前中一介、横松得滋: 「蓄積電荷測定法による金属/フタロシアニン界面の電荷注入障壁測定」第13回分子科学討論会、名古屋大学東山キャンパス、2019年9月19日
- IV-8 大村祐一、宮本裕太、田島裕之、小簗剛、谷村利精、下元純、角屋智史、前中一介、横松得滋: 「蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電荷注入障壁測定」第13回分子科学討論会、名古屋大学東山キャンパス、2019年9月19日
- IV-9 下元純、田島裕之、小簗剛、谷村利精、大村祐一、角屋智史、前中一介、横松得滋、蓄積電荷測定法による金属/フタロシアニン界面の電荷注入障壁、第67回応用物理学会春季学術講演会
- IV-10 大村祐一、田島裕之、小簗剛、谷村利精、下元純、角屋智史、蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電荷注入障壁測定、第67回応用物理学会春季学術講演会
- V-1 田島裕之: 錯体化合物辞典(分担執筆) 朝倉書店 2019年9月10日
- VI-1 Matsushima, T.; Bencheikh, F.; Komino, T.; Leyden, M.; Sandanayaka, S. D. A.; Qin, C.; Adachi, C., Enhanced Electroluminescence from Organic Light-Emitting Diodes with High performance from extraordinarily thick organic light-emitting diodes. *Nature*, 2019, **572**, (7770), 502

- VI-2 Yi Ting Lee, Po Chen Tseng, Takeshi Komino, Masashi Mamada, Jiun Haw Lee, Chihaya Adachi, Chao Tsen Chen, Chin Ti Chen , A chemical structure approach enhancing light outcoupling of dopant OLEDs and internal quantum efficiency of non-dopant OLEDs having bluish TADF emitters, SID Symposium, San Jose, United States, May 2019.
- VI-4 小簀剛, 有機プラズモニクスによる新規の高純度単色発光素子の開発, イノベーションジャパン2019, 東京 (2019. 5).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

谷村利精: 電極面積を制限した蓄積電荷測定法

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 表面終端が変えるシリコンナノ結晶 ー多様なデバイス形成に対応するためにー

研究代表者 佐藤井一

文部科学省科学研究費補助金 (平成 31~令和 3 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 19K05632

研究課題 プラズモニックウィスパリングギャラリーモードを利用した有機材料の量子状態制御

研究代表者 小簀剛

木下記念事業団助成

研究課題 表面プラズモンと WGM を用いた新規な量子状態制御法の開発

研究代表者 小簀剛

ひょうご科学技術協会助成

研究課題 単色面発光光源の開発を指向した励起子密度増幅メカニズムの開発

研究代表者 小簀剛

村田学術振興財団研究助成

研究課題 金属のマイクロディスクとその二次元パターンングで有機材料の量子状態を制御する方法の開発

研究代表者 小簀剛

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) 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
- (2) BDH-TTP と磁性アニオン[ReCl₄(C₂O₄)]²⁻を用いた新しい分子性導体の構造と物性
- (3) 新しい TTP ドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (4) ビス(メチルチオ)基をもつドナー分子(MTDT-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性

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

- (1) 当研究室では、重なり積分から擬三次元的相互作用が示唆されている BDH-TTP が高移動度 ($2.03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) を示すことを見出している。本研究では、等方的な三次元的相互作用の発現を期待して、分子の長軸方向に硫黄原子や酸素原子が導入された新しい p 型半導体 (BTHTP-TTP、HPHTP-TTP、TP-BT、P-BT) の合成を成し遂げ、これらの p 型半導体を活性層とした 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。長鎖のヘキシル基を導入した DHDCNQI 誘導体は、 π スタックによる次元性の強い電子構造をもつことを明らかにしている。一方、プロピル基を導入した DPDCNQI 誘導体は、ブリックワーク配列による二次元的電子構造を有していた。今後は、ブチル基、ペンチル基を導入した DCNQI 誘導体を合成し、その構造解析を進める予定である。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

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。ピピリジン配位子とジチオレン配位子をもつ平面 4 配位型白金錯体にアルキル基を導入すると、スピコート法により安定な薄膜を形成できることがわかった。これらの錯体の ITO 基板上に塗布した薄膜は配位子-配位子間電子遷移に起因する吸収帯が可視光領域の 640 nm 付近に見られた。また、この薄膜は酸化還元に伴い可逆的に色調が変化する EC 特性を示した。さらに、近赤外領域にもこの可視光領域の EC 挙動と協奏したスペクトル変化が見られ、協奏型 EC 材料の合成に成功した。

V 軽金属配位性高分子の構造制御

Structural diversification of light-metal coordination polymers

久保和也
Kubo, K.

[Zn₂(N-oxide)₂]中性二核錯体をビルディングブロックとする MOF (Metal-organic-framework)を合成して、X線構造解析により三次元的な構造を有する分子配向が形成されていることを明らかにした。さらに、種々の溶媒分子やガス分子の吸着挙動について検討した。

VI Ni(dddt)₂系金属錯体伝導体の開発

Development of molecular conductors based on Ni(dddt)₂

久保和也
Kubo, K.

金属錯体伝導体に関しては、Pd(dmit)₂系の超伝導体を代表として様々な化合物が合成されている。しかし、金属錯体伝導体の多くは金属錯体をアクセプターとして用いており、ドナー型の金属錯体を用いた伝導体はNi(dddt)₂から構築されるラジカルカチオン結晶など数種類の例しか知られていない。そこで、新しいドナー型金属錯体伝導体を開発するため、Ni(dddt)₂骨格にシクロアルカンを導入した誘導体を合成し、電解結晶成長法によりそれらのラジカルカチオン結晶を作製した。X線構造解析および電気抵抗の温度変化測定により、ラジカル結晶の物性を明らかにし、ドナー型金属錯体を用いた伝導体開発の機序を得ることができた。

VII 有機トランジスタ分子に基づく有機導体の構造と物性

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

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

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た。組成比は(BEDT-BDT)PF₆で、ハーフフィルドのモット絶縁体である。BEDT-BDT分子はθ配列を形成しており、強束縛近似によるフェルミ面からは二次元的な電子構造をもつことがわかった。1,3-ジチオール-2-イリデンを含まないπ電子ドナーのラジカルカチオン塩として、二次元構造を形成する初めての例である。極低温(2K)まで常磁性を示し、磁化オーダーは確認されなかった。基底状態としてスピン液体の可能性があり、今後測定を進める。

VIII 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。測定精度向上のために、本研究では独自のデザインをした基板を作製した。

IX BTBT 系分子を配位子に用いた金属錯体の開発と電気化学

Synthesis, characterization, and electrochemical properties of
new metal complexes containing a BTBT-type ligand

角屋智史
Kadoya, T.

本研究では、金属にパラジウムと白金を用いた新規 BTBT 系カテコラート金属錯体の開発に成功した。また、BTBT 系分子を用いた表面修飾材料として、新しい誘導体の開発に取り組んだ。この分子を用いて、酸化シリコン膜の修飾ができることを確認した。これを用いてトランジスタを作製し、その伝達特性を評価した結果、従来用いられている表面修飾剤よりも高い移動度を示す傾向が見られた。現在、薄膜観察などにより特性改善の要因を調べている。

発表論文 List of Publications

- I-1 竹原隼介(東大院工), 中田耕平(東大院工), 宮川和也(東大院工), 鹿野田一司(東大院工), 角屋智史, 山田順一, 「分子自由度と結合したモット転移の観測(トピックス)」, *固体物理* **54**(7), 353(21)–362(30) (2019).
- I-2 A. V. Kazakova (ロシア科学アカデミー), L. I. Buravov (ロシア科学アカデミー), L. V. Zorina (ロシア科学アカデミー), S. V. Simonov (ロシア科学アカデミー), J. Yamada, E. B. Yagubskii (ロシア科学アカデミー): The First BDH-TTP Salts with Magnetic Anion $[\text{ReCl}_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$, *13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2019)*, Tomar, Portugal, September 22–27 (2019).
- I-3 鈴木拳土(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工): メチル基が置換した π 縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日 (2020).
- I-4 和田智也(首都大院理工), 山田順一, 兒玉健(首都大院理工), 菊地耕一(首都大院理工): 電荷秩序絶縁体(MTDT-TTP) $_2$ X の構造と物性, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–

- 25 日 (2020).
- II-1 S. Tsuchiya (北大院工), T. Mertelj (ヨーゼフ・ステファン研究所), D. Mihailovic (ヨーゼフ・ステファン研究所), J. Yamada, H. Taniguchi (北大院工), Y. Toda (北大院工): A multi pulse optical study on anomalous nonequilibrium polarization dynamics above T_c in organic superconductors, *International Conference of Superstripes 2019*, Ischia, Italy, June 23–29 (2019).
- II-2 中川紘一(北大院工), 佐藤貴裕(北大院工), 土屋聡(北大院工), 山田順一, 戸田泰則(北大院工): κ 型有機超伝導体の T_c 以上で現れる特異的偏光応答のスペクトル分解特性, 日本物理学会 2019 年秋季大会, 岐阜, 9 月 10–13 日 (2019).
- IV-1 堀葵, 久保和也, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 田原圭四朗, 玉置信之(北大電子研), 中村貴義(北大電子研), 山田順一: 非対称ジチオレン金属錯体が発現する可視光・近赤外領域における協奏的エレクトロクロミック挙動の解明, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17 日 (2019).
- IV-2 A. Aoi, K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), T. Kadoya, J. Yamada: Unsymmetrical Platinum Dithiolene Complexes Coordinated by 4-4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine Exhibiting Concerted Phenomena Between Electronic Absorption and Electrochemical Properties, *The 20th RIES-Hokudai International Symposium*, Sapporo, Japan, December 2 (2019).
- IV-3 K. Kubo, Y. Kim (北大電子研), A. Hori, C. Tomota, A. Morita, T. Kadoya, S. Noro (北大院環境化学), N. Tamaoki (北大電子研), T. Nakamura (北大電子研), and J. Yamada: Electrochromic Properties of Thin Film Devices Based on Unsymmetrical Platinum(II) and Gold(III) Complexes Coordinated by Pyridine and Dithiolene Ligand Derivatives, *The 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds*, Sapporo, July 21 (2019).
- IV-4 A. Hori, K. Kubo, T. Kadoya, J. Yamada: Crystal Structures and Physical Properties of Unsymmetrical [(N-N)Pt(S-S)] Type Complexes with Long Alkyl Groups, *The 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets*, Portugal, September 23 (2019).
- IV-5 久保和也: “AuCNS₂,” 錯体化合物事典, 朝倉書店, 25 (2019).
- IV-6 久保和也: 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたエレクトロクロミック材料の開発, はりま産学交流会創造例会, 兵庫, 8 月 23 日 (2019).
- V-1 R. Ochi (高知大理), S. Noro (北大院環境化学), K. Kubo, T. Nakamura (北大院環境化学), “A Zn(II) metal-organic framework with dinuclear [Zn₂(N-oxide)₂] secondary building units,” *Dalton Trans.* **48**, 6314–6318 (2019).
- VI-1 M. Sadahiro, K. Kubo, T. Kadoya, R. Kato (理研), J. Yamada: Structural Features of Cation Radical Salts Constructed by Donor-Type Nickel Dithiolene Complexes with Fused Cycloalkane Rings and Their Physical Properties, *7TH ASIAN CONFERENCE ON COORDINATION CHEMISTRY*, Malaysia, October 16 (2019).
- VII-1 T. Kadoya, R. Oki, Y. Kiyota (東工大物質理工学院), Y. Koyama, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Mori (東工大物質理工学院), J. Yamada, “Transport Properties of Molecular Conductors (BSBS)₂XF₆ (X = As, Sb, and Ta): Investigation of Intermolecular Transfer Integrals in the Radical-Cationic State of BTBT-Type Semiconductors,” (Supplementary

- Cover Art) *J. Phys. Chem. C*, **123**, 5216–5222 (2019).
- VII-2 角屋智史：非 TTF 系電子ドナーに基づくモット絶縁体(BEDT-BDT)PF₆, 有機固体若手の会 2019 冬の学校, 伊東, 12 月 5–6 日 (2019).
- VIII-1 T. Tanimura, H. Tajima, A. Ogino, Y. Miyamoto, T. Kadoya, T. Komino, “Accumulated Charge Measurement Using a Substrate with a Restricted-Bottom-Electrode Structure” *Org. Electron.* **74**, 251–257 (2019).
- VIII-2 谷村利精, 荻野晃成, 宮本裕太, 角屋智史, 小蓑剛, 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法による電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- VIII-3 下元純, 荻野晃成, 田島裕之, 小蓑剛, 谷村利精, 角屋智史, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工)：蓄積電荷測定法による金属/フタロシアニン界面の電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- VIII-4 大村祐一, 宮本裕太, 田島裕之, 小蓑剛, 谷村利精, 下元純, 角屋智史, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工)：蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電荷注入障壁測定, 第 13 回分子科学討論会, 名古屋, 9 月 17–20 日 (2019).
- IX-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Higashino (産総研), Y. Ozawa, T. Kadoya, K. Sugimoto (JASRD), A. Ueda (熊本大), H. Mori (東大物性研), M. Abe, “New π -extended catecholate complexes of Pt(II) and Pd(II) containing a benzothienobenzothiophene (BTBT) moiety: synthesis, electrochemical behavior and charge transfer properties,” *Dalton Trans.* **48**, 7367–7377 (2019).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

堀葵：非対称型金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料の開発

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会科学研究費補助金(平成 30～令和 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(令和元年度)
研究課題 ドナー型ジチオレン金属錯体を用いた分子性導体の作製
研究者 貞廣衛
- 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 兵庫県立大学特別研究助成金(令和元年度) 先導研究(B)
研究課題 電界効果トランジスタを応用した全固相型金属錯体エレクトロクロミックデバイス開発

- 研究代表者 久保和也
- 5 兵庫県立大学研究設備・機器高度化事業
研究課題 熱分析装置整備
研究代表者 久保和也
- 6 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和元年度) 展開研究 B 課題番号：20194019
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
- 7 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和元年度) 基盤共同研究 課題番号：20191025
研究課題 電界効果トランジスタを応用した全固相型金属錯体エレクトロクロミックデバ
イス開発
研究代表者 久保和也
- 8 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
- 9 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
- 10 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 分子性導体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

I 時間分解 X 線分光 Time-resolved x-ray spectroscopy

和達大樹
Wadati, H.

遷移金属化合物に対して、放射光や X 線自由電子レーザー(XFEL)の時間構造を用いた時間分解 X 線測定による電荷・スピン・格子のダイナミクス観測を行った。特に、800 nm のチタンサファイアレーザーで励起（ポンプ）し、その後のダイナミクスを X 線で観測（プローブ）するような下記のポンプ・プローブ型の測定である。価数揺らぎを示す Eu 化物の価数変化や、強磁性 FePt 薄膜の元素別の消磁などのダイナミクスを解明した。

II 酸化物薄膜の新しい特性 Novel properties of oxide thin films

和達大樹
Wadati, H.

遷移金属酸化物薄膜において、新しい電子状態を探求した。特に、薄膜化した場合のバルクとの違いや、光照射による新しい機能に注目している。SrRhO₃ 薄膜がバルクからの類推に反し絶縁体となる起源を、X 線分光とバンド計算により明らかにした。また、強磁性 Co 酸化物薄膜において、レーザー照射によって磁化を消すのではなく、磁化を増加させるダイナミクスが見られた。酸化物で光誘起強磁性を示す初めての例の発見となった。

III 非共鳴 X 線非弾性分光法による高圧物性研究 Physical Properties under pressure 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、主に軽元素からなる物質に対して、10 keV< の硬 X 線をプローブとした高圧下で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. Yokoyama, K. Kawakami, Y. Hirata, K. Takubo, K. Yamamoto, K. Abe, A. Mitsuda, H. Wada, T. Uozumi, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Kimura, K. Mimura, and H. Wadati: “Photoinduced valence dynamics in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ studied via time-resolved x-ray absorption spectroscopy”, *Phys. Rev. B* **100**, 115123-1-6 (2019).
- I-2 K. Yamamoto, Y. Kubota, M. Suzuki, Y. Hirata, K. Carva, M. Berritta, K. Takubo, Y. Uemura, R. Fukaya, K. Tanaka, W. Nishimura, T. Ohkochi, T. Katayama, T. Togashi, K. Tamasaku, M. Yabashi, Y. Tanaka, T. Seki, K. Takanashi, P. M. Oppeneer, and H. Wadati: “Ultrafast demagnetization of Pt magnetic moment in L10-FePt probed by hard x-ray free electron laser”, *New J. Phys.* **21**, 123010-1-9 (2019).
- I-3 A. S. M. Ismail, Y. Uemura, S. H. Park, S. Kwon, M. Kim, H. Elnaggar, F. Frati, Y. Niwa, H. Wadati, Y. Hirata, Y. Zhang, K. Yamagami, S. Yamamoto, I. Matsuda, U. Halisdemir, G. Koster, B. M. Weckhuysen and F. M. F. D. Groot: “Direct observation of the electronic states of photoexcited hematite with ultrafast 2p3d X-ray absorption spectroscopy and resonant inelastic X-ray scattering”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 2685-2692 (2020).
- I-4 K. Yamamoto, S. E. Moussaoui, Y. Hirata, S. Yamamoto, Y. Kubota, S. Owada, M. Yabashi, T. Seki, K. Takanashi, I. Matsuda, and H. Wadati: “Element-selective tracking ultrafast demagnetization process in Co/Pt multilayer thin films by the resonant magneto-optical Kerr effect”, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 172406-1-5 (2020).
- I-5 山本 航平、El Moussaoui Souliman、平田 靖透、山本 達、久保田 雄也、大和田 成起、矢橋 牧名、松田 巖、関 剛斎、高梨 弘毅、和達 大樹: [講演奨励賞受賞記念講演] X線自由電子レーザーを用いた元素選択的な光誘起磁性ダイナミクスの測定、2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2019年9月)
- I-6 山本 航平、Souliman El Moussaoui、平田 靖透、山本 達、久保田 雄也、大和田 成起、矢橋 牧名、松田 巖、関 剛斎、高梨 弘毅、和達 大樹: X線自由電子レーザーによる時間分解共鳴磁気光学カー効果測定でみる Co/Pt 薄膜の光誘起磁化ダイナミクス、日本物理学会 2019年秋季大会 (2019年9月)
- I-7 山本 航平、田久保 耕、平田 靖透、山神 光平、Zhang Yujun、山本 達、松田 巖、安部 弘隆、岡井 啓輔、高橋 龍之介、三浦 紘大、横山 利彦、山崎 裕一、関剛斎、高梨 弘毅、和達 大樹: Co/Pt 薄膜の Co L 端磁気円二色性スペクトルの時間分解測定、第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2020年1月)
- I-8 山本 航平、El Moussaoui Souliman、久保田 雄也、大和田 成起、富樫 格、矢橋 牧名、三浦 紘大、安部 弘隆、岡井 啓輔、松田 巖、横山 利彦、関 剛斎、高梨 弘毅、和達 大樹: X線自由電子レーザーによる時間分解共鳴磁気光学カー効果測定でみる Co/Pt 薄膜の磁化ダイナミクスの励起光強度依存、第67回応用物理学会 春季学術講演会 (2020年3月)
- I-9 山本 航平、Souliman El Moussaoui、久保田 雄也、大和田 成起、富樫 格、矢橋 牧名、三浦 紘大、安部 弘隆、岡井 啓輔、松田 巖、横山 利彦、関 剛斎、高梨 弘毅、和達 大樹: X線自由電子レーザーによる時間分解共鳴磁気光学カー効果測定で

- みる Co/Pt 薄膜の光誘磁化ダイナミクスの励起強度依存性、日本物理学会第 75 回年次大会 (2020 年 3 月)
- I-10 安部 弘隆, 三浦 紘大, 高橋 龍之介, 岡井 啓介, 高橋 宏和, 山本 航平, 角田 匡清, 大河内 拓雄, 木下 豊彦, 和達 大樹: GdFeCo 薄膜におけるレーザー励起磁化反転の Kerr 顕微鏡による観測、日本物理学会第 75 回年次大会 (2020 年 3 月)
- I-11 H. Wadati: “Ultrafast x-ray study of charge/spin dynamics”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES2019), (Okayama, September 23-28, 2019, Invited)
- I-12 H. Wadati: “Time-resolved x-ray measurements for observing spin/charge dynamics”, OptoX-NANO 2019 (Okayama, December 2-5, 2019, Invited).
- II-1 Y. Zhang, M. Kim, J. Mravlje, C. Sohn, Y. Choi, J. Stremper, Y. Hotta, A. Yasui, J. Nichols, H.-N. Lee, and H. Wadati: “Photoemission and Dynamical Mean Field Theory Study of Electronic Correlation in a t_{2g} Metal of SrRhO₃ Thin Film”, Phys. Rev. B **101**, 085134-1-9 (2020).
- II-2 Yujun Zhang, 片山 司, 近松 彰, 平田 靖透, 田久保 耕, 山神 光平, 池田 啓祐, 山本 航平, Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, 長谷川 哲也, 和達 大樹: GdBaCo₂O_{5.5} 薄膜で観測された光誘起強磁性-反強磁性転移、2019 年 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会 (2019 年 9 月)
- II-3 Yujun Zhang, 片山 司, 近松 彰, 平田 靖透, 田久保 耕, 山神 光平, 池田 啓祐, 山本 航平, Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, 長谷川 哲, 和達 大樹; GdBaCo₂O_{5.5} 薄膜で観測された光誘起強磁性、第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2020 年 1 月)
- II-4 Yujun Zhang, 片山 司, 近松 彰, 平田 靖透, 田久保 耕, 山神 光平, 池田 啓祐, 山本 航平, Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, 長谷川 哲, 和達 大樹; GdBaCo₂O_{5.5} 薄膜で観測された光誘起強磁性-反強磁性転移、日本物理学会第 75 回年次大会 (2020 年 3 月)
- III-1 H. Fukui, M. Fujimoto, Y. Akahama, A. Sano-Furukawa and T. Hattori. Structure change of monoclinic ZrO₂ baddeleyite involving softenings of bulk modulus and atom vibrations. Acta Crystallographica **B75**, 742 (2019).
- III-2 H. Fukui, L.T. Anh, M. Wada, N. Hiraoka, T. Iitaka, N. Hirao, Y. Akahama, and T. Irifune. Electronic structure of dense solid oxygen from insulator to metal investigated with X-ray Raman scattering. Proceedings of National Academy of Science of USA **116**, 21385 (2019).
- III-3 L. T. Anh, M. Wada, H. Fukui, T. Kawatsu, T. Iitaka. First-principles calculations of the epsilon phase of solid oxygen. Scientific Reports **9**, 8731 (2019).
- III-4 H. Fukui, L.T. Anh, M. Wada, N. Hiraoka, T. Iitaka, N. Hirao, Y. Akahama, and T. Irifune: Electronic structure of dense solid oxygen from insulator to metal: A study using inelastic X-ray scattering under pressure. OptoX-NANO 2019 (Okayama, December 2-5, 2019).
- III-5 福井宏之, L.T. Anh, 和田正弘, 平岡望, 飯高敏晃, 平尾直久, 赤浜裕一,

入船徹男:「固体酸素の電子状態変化」第60回高压討論会,かでの2.7 2019年2019年10月23-25日

III-6 福井宏之, 米田明, 鎌田誠司, 平尾直久, 辻野典秀, 内山裕士:「高温高压単結晶 IXS に向けた温度圧力発生技術開発」, 第60回高压討論会,かでの2.7 2019年10月23-25日

III-7 H. Fukui, L. T. Anh, M. Wada, N. Hiraoka, T. Iitaka, N. Hirao, Y. Akahama, and T. Irifune: Electronic structure of dense solid oxygen from insulator to metal. AIRAPT-2019 (Rio de Janeiro August 4-9, 2019).

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金(2019~2021年度) 基盤研究(B) 課題番号:19H01816
研究課題 時空間スピンドイナミクス の 解明 を 可能 に する 軟 X 線 超 高 速 磁 気 イメー ジ ン グ の 開 発
研究代表者 和達大樹
- 2 科学研究費補助金(2017~2019年度) 特別研究員奨励費
課題番号:17F17327
研究課題 軟 X 線 分 光 に よ る 時 間 ・ 空 間 分 解 し た 遷 移 金 属 酸 化 物 薄 膜 の 磁 性 受 入 研 究 者 和 達 大 樹
- 3 科学研究費補助金(2019~2022年度) 基盤研究(B) 課題番号:19H02594
研究課題 遷移金属複合アニオン酸化物薄膜の光機能の開発
研究代表者 近松彰
研究分担者 和達大樹
- 4 科学研究費補助金(2019~2023年度) 新学術領域研究(研究領域提案型)
課題番号:19H05822
研究課題 量子液晶の物性科学
研究代表者 芝内孝禎
研究分担者 和達大樹
- 5 科学研究費補助金(2019~2023年度) 新学術領域研究(研究領域提案型)
課題番号:19H05824
研究課題 量子液晶の精密計測
研究代表者 花栗哲郎
研究分担者 和達大樹
- 6 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
- 7 科学研究費補助金(2015~2019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
- 8 科学研究費補助金(2019~2022年度) 基盤研究(B) 課題番号:19H02004
研究課題 X 線非弾性散乱法による下部マントル条件での含鉄ブリッジマナイトの結晶弾性定数測定

- 研究代表者 福井宏之
- 9 東レ科学振興会 科学技術研究助成（2017～2019年度）
- 研究課題 時間分解 X線磁気円二色性測定法の確立とレーザー励起磁化反転への応用
- 研究代表者 和達大樹
- 10 日本板硝子材料工学助成会 研究助成（2019～2021年度）
- 研究課題 レーザー照射による酸化物薄膜における超高速な強磁性の実現
- 研究代表者 和達大樹
- 11 山田科学振興財団 研究援助（2019～2021年度）
- 研究課題 時間分解コヒーレント軟 X線散乱の開発とレーザー励起磁化反転への応用
- 研究代表者 和達大樹

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 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。

IV 発光性多核金属錯体の合成と構造—発光挙動関連の結晶化学

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

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

d^{10} 電子配置を持つ一価の貨幣金属（金、銀、銅）イオン同士をハロゲンあるいはイオウ原子で架橋した、金属クラスター骨格をもつ多核金属錯体には、紫外光照射により可視光領域に強い発光を示す化合物が知られている。クラスター骨格はイオン結合の性質をもち、圧力や温度などの外場の変化、配位子の化学修飾などにより、結晶中で分子が柔軟に変形し、これに対応して光物性が変化するユニークな性質を備える。これらの柔軟な内部構造を持ち、フォトルミネッセンスを示す分子性の多核金属錯体について、結晶中で圧力や温度に応答して発光エネルギー等の光物性が変化する機構を結晶化学的手法などにより解明するとともに、発光状態を制御できる物質の開発を目指す。

V 分子内の電荷移動特性を生かした金属錯体の開発

Development of Functional Metal Complexes Using Intramolecular Charge Transfer Properties

田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明

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

発表論文 List of Publications

- I-1 「ルテニウム三核錯体をユニットとする積層型ハニカムシートの合成と構造」高村 一輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- I-2 「イソニコチンアミドの多様な水素結合形態を介した多核ナノフレームワークの構築」高村 一輝, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- I-3 「イソニコチンアミドの多様な水素結合様式を介したナノフレームワークの構築」高村 一輝, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本結晶学会 2019 年会 (金沢, 2019. 11).
- II-1 「ジクロロ酢酸架橋ルテニウム三核錯体の結晶構造と原子価秩序」森野 喬, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- II-2 「オキソ架橋ルテニウム三核錯体における結晶相混合原子価状態の評価」森野 喬, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 安部 弘隆, 和達 大樹, 杉本 邦久, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- II-3 「ピラジン誘導体を有する新規ルテニウム三核錯体の合成とその電子状態」森本 悠斗, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- II-4 「ピリジルチアゾール配位子を持つルテニウム(II)錯体結晶のゲスト特異的発光ベイポクロミズム」松田 雄貴, 中村 瞭汰, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- III-1 「ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧分子化学：金属多核構造の歪み・捻れと固体発光ピエゾクロミズム」阿部 正明, 赤浜 裕一, 小澤 芳樹, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- III-2 「歪んだ π 共役化合物の設計、結晶構造及び発光特性の探索」羽深 佑亮, 山口 憂真, 阪上 琢也, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 堀 顕子, 第 17 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム (金沢, 2019. 05).
- III-3 "Polymorph-Dependent Structural Dynamics and Phosphorescence under High Pressure Studied with Diamond Anvil Cell" Masaaki Abe, *International Conference on Photocatalysis and Photoenergy 2019 (ICoPP 2019)* (May, 2019, Incheon)

- III-5 "High-pressure molecular science of coordination clusters: polymorph-dependent structural dynamics and piezochromic luminescence" Masaaki Abe, *XXVII International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry* (Jun, 2019, Smolenice).
- III-6 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の二重発光サーモ・ピエゾクロミズム」 飯田 洋輝, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 第 31 回配位化合物の光化学討論会 (魚津, 2019. 08).
- III-7 "Solid-State High-Pressure Chemistry of Coordination Clusters: Structural Dynamics and Piezochromic Luminescence" Masaaki Abe, *International Congress on Pure & Applied Chemistry International Symposium on Advanced Polymeric Materials (ICPAC/ISAPM 2019)* (Aug., 2019, Yangon).
- III-8 「ヨウ素原子を有するジベンゾイルメタナート-BF₂錯体結晶の発光特性」 阿利 拓夢, 山本 俊, 酒井 敦史, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 松井 康哲, 太田 英輔, 池田 浩, 第 22 回ヨウ素学会シンポジウム (千葉, 2019. 08).
- III-9 "Pressure Response of Fluorescence of the Organoboron Complex Having a Cyclophane" Takumu Ari, Shun Yamamoto, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Yasunori Matsui, Eisuke Ohta, and Hiroshi Ikeda, 2019 年光化学討論会 (名古屋, 2019. 09).
- III-10 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体の二重発光ピエゾクロミズム」 飯田 洋輝, 長岡栞, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- III-11 「シクロファンを有する有機ボロン錯体のけい光の圧力応答性」 阿利 拓夢, 山本 俊, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 松井 康哲, 太田 英輔, 池田 浩, 第 30 回基礎有機化学討論会 (大阪, 2019. 09).
- III-12 「超高压錯体化学: 「無」と「対称性」が創る超分子ダイナミクス」 阿部 正明, 九州錯体化学懇談会 50 周年記念シンポジウム (福岡, 2019. 11).
- III-13 「キュバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶の高圧下での二重発光クロミズム現象」 飯田 洋輝, 長岡 栞, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 赤浜 裕一, 阿部 正明, 日本結晶学会 2019 年会 (金沢, 2019. 11).
- III-14 「ヨウ化銅(I)多核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」 宮下 花, 飯田 洋輝, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- III-15 「ヨウ素原子を有するジベンゾイルメタナートボロン錯体結晶の発光に対する圧力応答」, 阿利 拓夢, 山本 俊, 坂井 敦史, 飯田 洋輝, 松井 康哲, 太田 英輔, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 池田 浩, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- IV-1 "Crystal Structure of Hexakis(quinoline-2-thiolato)silver(I)" Yoshiki Ozawa, Azusa Masunaga, Masahiro Kubo, Nobuhiro Yasuda, and Koshiro Toriumi, *X-ray Crystal Structure Analysis Online*, **2019**, *35*, 51-53.
- IV-2 "Non-linear phenomenon observed in photochromic crystals of a rhodium dithionite complex with *n*-propyl moieties" Hidetaka Nakai, Seiya Miyata, Yuu Kajiwara, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Dalton Transactions*, **2020**, *49*, 1721-1725.
- IV-3 "Tetra- and hexanuclear copper(I) iminothiolate complexes: synthesis, structures, and solid-state thermochromic dual emission in visible and near-infrared regions" Yoshiki Ozawa, Marino Mori, Hidetoshi Kiyooka, Yuumi Sugata, Toshikazu Ono, Masaaki Abe *Chemical Papers*, **2020**, *Online Published*.

- IV-4 「柔らかな骨格を持つ白金(II)二核錯体の二重発光特性」 吉田 幸太, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 第 31 回配位化合物の光化学討論会 (魚津, 2019. 08).
- IV-5 「柔らかな骨格構造を持つ白金(II)二核錯体の分子集積化と圧力印加発光特性」 吉田 幸太, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 森 泰蔵, 有賀 克彦, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- IV-6 「長鎖アルキル導入ピリジンチオラト架橋銅(I)および銀(I)多核錯体の構造と発光挙動」 吉岡 晴香, 山中 亘, 小澤 芳樹, 田原 圭志朗, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- V-1 “Charge-Separated Mixed Valency in an Unsymmetrical Acceptor–Donor–Donor Triad Based on Diarylboryl and Triarylamine Units” Keishiro Tahara, Haruya Koyama, Mamoru Fujitsuka, Ken Tokunaga, Xu Lei, Tetsuro Majima, Jun-Ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *The Journal of Organic Chemistry*, **2019**, *84*, 8910-8920.
- V-2 “Zwitterionic Mixed Valence: Internalizing Counteranions into a Biferrocenium Framework toward Molecular Expression of Half Cells in Quantum Cellular Automata” Keishiro Tahara, Nazuna Terashita, Ken Tokunaga, Shiomi Yabumoto, Jun-ichi Kikuchi, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Chemistry -A European Journal*, **2019**, *25*, 13728–13738.
- V-3 “Small Anion-Assisted Electrochemical Potential Splitting in a New Series of Bistriarylamine Derivatives: Organic Mixed Valency Across a Urea Bridge and Zwitterionization” Keishiro Tahara, Tetsufumi Nakakita, Alyona A. Starikova, Takashi Ikeda, Masaaki Abe, and Jun-ichi Kikuchi, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2019**, *15*, 2277-2286.
- V-4 “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadoya, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kuniyoshi Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima and Jun-ichi Yamada *Organic Electronics*, **2020**, *78*, 105570.
- V-5 “Stimuli-responsive mixed-valence architectures: synthetic design and interplays between mobile and introduced charges” Keishiro Tahara and Masaaki Abe, *Chemistry Letters*, **2020**, *49*, 485-492.
- V-6 “Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO₂ Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Satoshi Yasuno, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, *Langmuir*, **2020**, *36*, 5809-5819.
- V-7 「遷移金属触媒による C-H 官能基化に関する最近の展開：シクロメタル化錯体の高原子価種の役割」 田原圭志朗, *Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry*, **2020**, *75*, 80-84.
- V-8 「有機半導体骨格を組み込んだカテコラトパラジウム及び白金錯体の合成と電荷移動特性」 芦原 優也, 田原 圭志朗, 角屋 智史, 池田 貴志, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- V-9 「アミノキノリン配向基を利用した陽極酸化による触媒的 C-H 官能基化とコバルト及びパラジウム錯体中間体の電気化学反応特性」 山田 紗智, 田原 圭志朗, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).

- V-10 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層としての応用」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 角屋 智史, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 錯体化学会第 69 回討論会 (名古屋, 2019. 09).
- V-11 「レドックス活性な自己組織化単分子膜を利用した有機トランジスタメモリの開発」 田原 圭志朗, 池田 貴志, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2019 (神戸, 2019. 09).
- V-12 “Generation of Photo-Induced Mixed-Valence Subspecies with Charge-Separated Characters” Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 4th FZU-OPU Joint International Symposium on Photocatalysis, Photofunctional Materials and Nano-Science & Technology (Nov., 2019, Fuzhou).
- V-13 「新規レドックス活性シランカップリング剤の開発と有機トランジスタのゲート絶縁膜修飾」 田原 圭志朗, 池田 貴志, 角屋 智史, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).
- V-14 「レドックス活性自己組織化膜による絶縁体表面の修飾と有機電界効果トランジスタへの応用」 池田 貴志, 田原 圭志朗, 角屋 智文, 芦原 優也, 小澤 芳樹, 阿部 正明, 日本化学会第 100 春季年会 (野田, 2020. 03).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

池田貴志：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を利用した有機デバイス材料の開発

森野喬：混合原子価ジクロロ酢酸架橋ルテニウム三核錯体をユニットとする超分子構造の構築

山田紗智：光反応を利用した白金(Ⅱ)錯体による物質変換システムの構築

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～令和 2 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～令和 2 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
- 令和元年度物質・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 電荷応答部位を有するトリアリールアミンコンジュゲートの光励起電荷分離状態の検出と超高速電子移動ダイナミクス

研究代表者 阿部正明

4 兵庫県立大学 令和元年度特別研究助成金

研究課題 「電気エネルギーを利用した C-H 結合活性化と放射光を利用した金属体中間体の微小結晶 X 線構造解析」

研究代表者 田原圭志朗

5 第 35 回村田学術振興財団研究助成 研究助成

研究課題 不揮発性有機トランジスタメモリ：レドックス活性単分子膜導入による電荷捕獲能の開拓と放射光を利用した動作機構の解明

研究代表者 田原圭志朗

6 令和元年度兵庫県最先端技術研究事業（COE プログラム）

研究課題 次世代のイメージセンサーやセキュリティ技術に貢献する近赤外光吸収色素材料の開発

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、GaAsSb 膜、InGaN/GaN(0001)膜、GaN ナノワイヤ、InGaN/GaN ヘテロ構造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 T. Sasaki (量研) and 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-2 T. Yamaguchi (工学院大), T. Sasaki (量研), S. Fujikawa (量研), M. Takahasi, T. Araki (立命館大), T. Onuma (工学院大), T. Honda (工学院大) and Yasushi Nanishi (立命館大): In Situ Synchrotron X-ray Direction Reciprocal Space Mapping Measurements in the RF-MBE Growth of GaInN on GaN and InN, *Crystals* 9, 631 (2019).
- I-3 片山芳則 (量研)・高橋正光・佐々木拓生 (量研)・綿貫徹・町田晃彦 (量研)・齋藤寛之: QST微細構造解析プラットフォームが提供する放射光利用技術、*まてりあ*, 58, 770-775 (2019)
- I-4 M. Takahasi, W. Voegeli (東京学芸大), E. Arakawa (東京学芸大), T. Shirasawa (産総研), T. Sasaki (量研), T. Yamaguchi (工学院大) and T. Matsushita (高エネ研): High-speed X-Ray Reciprocal Space Mapping for Dynamics of Molecular Beam Epitaxy, *Materials Research Meeting 2019 (Yokohama, Japan)*, 2019
- I-5 佐々木拓生 (量研)・高橋正光: 放射光その場X線回折を用いたIoT関連半導体材料の構造解析、*日本顕微鏡学会第75回学術講演会 (名古屋)*, 2019
- I-6 W. Voegeli (東京学芸大), M. Takahasi, T. Sasaki (量研), S. Fujikawa (量研), K. Sugitani, T. Shirasawa (産総研), E. Arakawa (東京学芸大), T. Yamaguchi (工学院大):

Time-Resolved X-ray Diffraction From Nitride Thin Films: Observation of the Specular Rod, 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌)、2019

- I-7 久保幸士朗 (宮崎大)・野川翔太 (宮崎大)・河野将大 (宮崎大)・佐々木拓生 (量研)・高橋正光・鈴木秀俊 (宮崎大) : 成長温度の異なるGaAsSb/GaAs(001)の格子緩和異方性評価、第80回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌)、2019
- I-8 杉谷寛弥・佐々木拓生 (量研)・高橋正光: 放射光その場X線回折によるInGaN/GaN多重量子井戸ナノワイヤの構造評価、第80回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌)、2019
- I-9 杵掛健太郎 (名古屋大)・神岡武文 (明治大)・世木隆 (コベルコ科研)・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(II)、第80回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌)、2019
- I-10 佐々木拓生 (量研)・高橋正光: ヘテロエピ薄膜成長の放射光その場 X 線逆格子マッピング、第67回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2020
- I-11 久保幸士朗 (宮崎大)・野川翔太 (宮崎大)・河野将大 (宮崎大)・佐々木拓生 (量研)・高橋正光・鈴木秀俊 (宮崎大) : X線その場観察法を用いたGaAsSb/GaAs(001)の格子緩和初期における異方性評価、第67回応用物理学会春季学術講演会 (東京)、2020

大学院物質理学研究科

博士前期課程

岩田卓也 : 分子線エピタキシャル成長中の GaN(0001) 表面の X 線回折

上杉智洋 : 放射光 X 線を用いた InGaN/GaN ヘテロ構造ナノワイヤの構造解析

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~令和 1) 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

相賀則宏・竹内佐年
Aiga, N., Takeuchi, S.

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

III 単分子に対する線形・非線形分光方法論の開拓

Development of linear/nonlinear spectroscopic methods for single molecules

相賀則宏・竹内佐年
Aiga, N., Takeuchi, S.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 下條竜夫・田中結花・玉作賢治・大浦正樹（理研）・大沢仁志（JASRI）：「X線チョッパーを用いた希ガス原子のイオン価数分布測定」、*RIKEN Annual Report* (2019)
- I-2 T. Gejo, K. Maekawa, K. Honma, Y. Tamenori: The measurement of XAFS of amino acid in water submicron particles, *SPring-8/SACLA Research Reports Section A*, volume8 No.1 (2019)
- I-3 M. Oura, T. Gejo, K. Nagaya, Y. Kohmura, K. Tamasaku, L. Journel, 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-4 田中結花・下條竜夫：「クリプトンのイオン化メカニズムの解析」、兵庫県立大学・知の交流シンポジウム 2019、2019年9月
- I-5 長安堯裕・下條竜夫：「X線自由電子レーザーを用いた分子軌道の実時間変化測定」、第6回高校生のための科学講座、兵庫県立大学、2019年11月
- I-6 田中結花・下條竜夫：「X線による原子の多価イオン化」、第6回高校生のための科学講座、兵庫県立大学、2019年11月
- I-7 田中結花・下條竜夫：「X線による原子の多価イオン化」、技術・人材マッチング交流会、兵庫県立大学、2019年12月
- II-1 H. Kuramochi（理研）, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki（富山大）, T. Tahara（理研）：Tracking photoinduced Au-Au bond formation through transient terahertz vibrations observed by femtosecond time-domain Raman spectroscopy, *Journal of American Chemical Society*, 141, 19296-19303 (2019)
- II-2 S. Tahara, H. Kuramochi（理研）, S. Takeuchi, T. Tahara（理研）：Protein dynamics preceding photoisomerization of the retinal chromophore in bacteriorhodopsin revealed by deep-UV femtosecond stimulated Raman spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 10, 5422 - 5427 (2019)
- II-3 H. Kuramochi（理研）, S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka（奈良先端大）, T. Tahara（理研）：Fifth-order time-domain Raman spectroscopy of photoactive yellow protein for visualizing vibrational coupling in its excited state, *Science Advances*, 5, eaau4490, 1-8 (2019)
- II-4 竹内佐年：「分光研究における冷媒の利用」、研究ノート、兵庫県立大学理学部 低温センターだより、第12号、4 - 10 (2019)
- II-5 相賀則宏：「レーザー分光で見る水分子の向きが揃った結晶氷～界面制御を用いた特殊な氷の作製～」、兵庫県立大学産学連携・研究推進機構第32回 S Tクラブ（姫路）、2019年7月
- II-6 相賀則宏・竹内佐年：「赤外吸収で何がわかるの？」、第6回高校生のための科学講座、兵庫県立大学、2019年11月
- II-7 竹内佐年：「分子の構造ダイナミクス追跡とその極限化」、第43回 XFEL 構造生物ミーティング、SPring-8（兵庫）、2020年3月
- III-1 相賀則宏・竹内佐年：「走査型トンネル顕微鏡の探針電場増強を用いた分光システムの構築」、日本物理学会第75回年次大会、名古屋大学、2020年3月

大学院物質理学研究科

博士前期課程

坂野卓也：硬 X 線領域での希ガス原子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研究

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（令和元年度～4年度） 基盤研究（A） 課題番号 19H00889
研究課題 探針増強電場を用いた単一分子の非線形および時間分解分光方法論の開拓
研究代表者 竹内佐年
- 2 科学研究費補助金（令和元年度～2年度） 研究活動スタート支援 課題番号 19K23635
研究課題 探針電場増強と極短パルス光を用いた単一分子の非線形分光の試み
研究代表者 相賀則宏
- 3 兵庫県立大学特別研究助成金（令和元年度） 若手研究者支援
研究課題 時空間分解分光をめざした極短パルス光の伝送技術の開発
研究代表者 相賀則宏
- 4 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成（令和元年度）
研究課題 中空ファイバーを用いた極短パルス光伝送の試み
研究代表者 相賀則宏

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・藤田守文
Sugimura, T., Fujita, M.

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

- II-1 A. A. Choliq, R. Nakae, M. Watanabe, T. Misaki, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Enhanced enantioselectivity achieved at low hydrogen pressure for the asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate over a tartaric acid NaBr-modified Raney nickel catalyst: a kinetic study, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92**, 1175–1180 (2019)
- II-2 T. Sugimura, S. Tomatsuri, M. Fujita, Y. Okamoto: Hydrogen/Deuterium Isotopic Labeling Study of Enantioselective Hydrogenation of (*E*)-2-Methyl-2-butenoic Acid over a Cinchonidine-modified Pd/C Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **92**, 1737–1742 (2019)

大学院理学研究科

博士後期課程

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

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 マイクロ電極を用いた網羅的バイオセンサの開発

Development of biosensors by using micro-electrode system

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

フォトリソグラフィ技術を活用し、一度に複数の細胞や初期胚の電気特性や呼吸活性を計測する電極システムを開発した。2枚のくし形電極を組み合わせた三次元電気回転デバイスでは一度に数百個の単一細胞に対して、一括に電気回転計測を行うことができる。このデバイスを用いて、細胞群に対して染色することなく細胞群を構成する細胞の種類を識別が可能であることを明らかにした。また電気化学計測を集積化したBio-LSIを利用して、初期胚の呼吸活性に基づく簡便な水質検査法の開発にも取り組んでいる。

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、抗体分泌細胞であるハイブリドーマをターゲットとした。ハイブリドーマを含む細胞懸濁液から細胞が均等に配列された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ハイブリドーマを誘電泳動現象によって回収できることを明らかにした。

III 電気動力学法を用いた細胞の電気特性の非侵襲評価

Non-Invasive 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、細胞の分化現象の識別に挑戦した。赤血球への分化に伴い回転速度が増加することを見出した。現在、免疫染色や電気生理計測を用いてこの要因の解明に取り組んでいる。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Yasukawa: Biosensors using an antibody as a recognition element. *Anal. Sci.* 35, 359-360 (2019).
- I-2 T. Yasukawa, F. Mizutani M. Suzuki: Point of care testing apparatus for immunesensing. In: K. Mitsubayashi, O. Niwa and Y. Ueno (eds.) *Chemical, Gas, and Biosensors for Internet of Things and Related Applications*, 193-205. Elsevier (2019).
- I-3 鈴木雅登, 安川智之: 誘電泳動による微粒子操作を利用した簡便で迅速な免疫測定法の開発. *粉体技術*. 11, 846 (2019).
- I-4 井ノ崎玲央奈, 窪田慎太郎, 鈴木雅登, 安川智之: インジウム-スズ酸化物薄膜を電解還元して作製した微小電極の電気化学特性. 第79回分析化学討論会, 北九州国際会議場 & AIM (福岡県北九州市), 2019年5月18-19日.
- I-5 河合志希保, 有本 聡, 是永継博, 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による血球系細胞の膜容量の決定. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第39回研究会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2019年5月27-28日.
- I-6 鈴木雅登, 竹内梨乃, 林凌太郎, 安川智之. 3次元グリッド電極による単一細胞の一括電気回転を利用した細胞膜のイオン透過性の評価: 第58回日本生体医工会大会, 沖縄コンベンションセンター (沖縄県宜野湾市), 2019年6月6-8日.
- I-7 河合 志希保, 有本 聡 (パナソニック (株)), 是永 継博 (パナソニック (株)), 鈴木 雅登, 安川 智之: 三次元グリッド電極を用いた細胞膜容量の一括計測. 第5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), 2019年8月19-20日.
- I-8 河合 志希保, 有本 聡 (パナソニック (株)), 是永 継博 (パナソニック (株)), 鈴木 雅登, 安川 智之: 細胞の一括電気回転計測で同定した膜容量に基づく細胞種の識別. 2019年電気化学秋季大会, 山梨大学甲府キャンパス (山梨県甲府市), 2019年9月5-6日.
- I-9 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: Toxicity evaluation of chemical substances based on the monitoring. The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU), National Taiwan University, Taipei, Taiwan, November 6 - 8, 2019.
- I-10 河合志希保, 鈴木雅登, 有本聡 (パナソニック (株)), 是永継博 (パナソニック (株)), 安川智之. 細胞の電気回転速度に与える化学刺激の影響の同時モニタリング: 化学とマイクロ・ナノシステム学会第40回研究会, アクトシティ浜松 (静岡県浜松市), 2019年11月19-21日.
- I-11 河合志希保, 鈴木 雅登, 有本 聡 (パナソニック (株)), 是永継博 (パナソニック (株)), 安川 智之: 四重極電極アレイを用いたイオノフォア刺激による細胞電気特性変化の評価. 電気化学会第87回大会, Web開催 (名古屋工業大学, 愛知県名古屋市), 2020年3月17 - 19日.
- II-1 (Hot Articles) H. Okayama, M. Tomita (三重大), M. Suzuki, and T. Yasukawa: Rapid formation of arrayed cells on an electrode with microwells by a scanning electrode based on positive dielectrophoresis. *Anal. Sci.* 35, 701-704 (2019).

- II-2 (Best Paper Award in 2019) T. Yasukawa, A. Morishima, M. Suzuki, J. Yoshioka (東大), K. Yoshimoto (東大), and F. Mizutani: Rapid formation of aggregates with uniform numbers of cells based on three-dimensional dielectrophoresis. *Anal. Sci.* 35, 895-901 (2019).
- II-3 鈴木雅登, 岡山太樹, 安川智之: ハイブリドーマの高効率作製を目指した走査型誘電泳動による単一細胞アレイの構築. 第79回分析化学討論会, 北九州国際会議場 & AIM (福岡県北九州市), 2019年5月18-19日.
- II-4 波多美咲, 鈴木雅登, 安川智之: マイクロウェルアレイへの選択的出入可能な3次元細胞誘導チップの作製と標的細胞の識別. 第79回分析化学討論会, 北九州国際会議場 & AIM (福岡県北九州市), 2019年5月18-19日.
- II-5 波多美咲, 鈴木雅登, 安川智之. 単一細胞アレイによる抗体産生細胞の選択と誘電泳動による回収. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第39回研究会, 金沢大学 (石川県金沢市), 2019年5月27-28日.
- II-6 波多美咲, 鈴木雅登, 安川智之: 誘電泳動を利用した単一細胞アレイの形成と抗体産生細胞の選択的回収. 第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー
- II-7 八木恵, 鈴木雅登, 安川智之: アレイ化細胞より分泌された抗体の電気化学的評価法の開発. 第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイランド (大阪府四條畷市), 2019年8月1-2日.
- II-8 小野原郁海, 富田昌弘 (三重大), 鈴木雅登, 安川智之: 電極走査型誘電泳動による細胞アレイの形成と細胞融合への応用. 第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー, アイ・アイランド (大阪府四條畷市), 2019年8月1-2日.
- II-9 鈴木雅登, 安川智之: 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細胞融合, イノベーションジャパン2019, 東京ビッグサイト (東京都江東区), 2019年8月29-30日.
- II-10 鈴木 雅登, 波多 美咲, 安川 智之: 正と負の誘電泳動を組み合わせた選択的な捕捉と解放が可能な細胞アレイデバイスの開発. 2019年電気化学秋季大会, 山梨大学甲府キャンパス (山梨県甲府市), 2019年9月5-6日.
- II-11 (若手ポスター賞) 波多美咲, 鈴木雅登, 安川智之: 標的細胞の選択的回収を可能とした細胞アレイの高密度化. 日本分析化学会第68年会, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉県千葉市), 2019年9月11-13日.
- II-12 (Invited) T. Yasukawa: Selective retrieval of single cells with a secretory ability of a target antibody in cell-based arrays using a microwell array electrode. The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU), National Taiwan University, Taipei, Taiwan, November 6 - 8, 2019.
- II-13 M. Hata, M. Suzuki, T. Yasukawa: Discrimination and Selective Retrieval of Single Hybridomas with Secreting Ability of Target Antibodies. 13th Asian Conference on Chemical Sensors, Grand Inna Bali Beach, Bali, Indonesia, November 17 - 20, 2019.
- II-14 安川智之: 誘電泳動の原理. 2019年度ぶんせき講習会 (発展編), じばさんびる (兵庫県姫路市), 2019年11月29日.
- II-15 鈴木雅登: 誘電泳動の分析への応用. 2019年度ぶんせき講習会 (発展編), じばさんびる (兵庫県姫路市), 2019年11月29日.
- II-16 鈴木 雅登, 末澤直之, 八木 恵, 波多美咲, 安川 智之. ガラスキャピラリの電気動力学現象を利用した抗体分泌細胞の選択的回収. 電気化学会第87回大会,

Web開催（名古屋工業大学，愛知県名古屋市），2020年3月17 - 19日。

- III-1 T. Ando (Panasonic Corp.), T. Nakamura (Panasonic Corp.), T. Fujii (Panasonic Corp.), T. Shiono (Panasonic Corp.), T. Nakamura (Panasonic Corp.), M. Suzuki, N. Anzue-Satoi (Panasonic Corp.), K. Narumi (Panasonic Corp.), H. Watanabe (Panasonic Corp.), T. Korenaga (Panasonic Corp.), E. Okada (Keio Univ.), and Y. Inoue (Panasonic Corp.): Non-contact acquisition of brain function using a time-extracted compact camera. *Sci. Rep.* 9, 17854 (2019).
- III-2 鈴木雅登，安川智之：染色せずにどこまで細胞の状態がわかるのか？ *化学*. 75, 64-65 (2020).
- III-3 竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之：非侵襲的な膜容量計測に基づく分化誘導剤の評価法の開発。化学とマイクロ・ナノシステム学会第39回研究会，金沢大学（石川県金沢市），2019年5月27-28日。
- III-4 嶋村 萌，鈴木雅登，安川智之：ワイヤレス型電極を用いた誘電泳動による細胞の流れ位置制御。第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー
- III-5 （優秀ポスター賞）竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之。電気回転速度に基づく細胞の分化度の評価。第13回日本分析化学会近畿支部夏季セミナー，アイ・アイランド（大阪府四条畷市），2019年8月1-2日。
- III-6 (Invited)鈴木雅登：電場を用いた，非侵襲的な単一細胞の捕捉・評価・回収技術の開発。第5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），2019年8月19-20日。
- III-7 (Invited) M. Suzuki, T. Yasukawa: Application of AC Electrokinetic force (Dielectrophoresis and Electrorotation) for single cell analysis. International Symposium on Analytical Electrochemistry 2019, Tohoku University Advanced Institute for Materials Research, Sendai, Japan, August 25 – 26, 2019.
- III-8 R. Takeuchi, M. Suzuki, T. Yasukawa: Estimation of Differentiation States of Leukemia Cells Based on The Electrorotation of Cells. 13th Asian Conference on Chemical Sensors, Grand Inna Bali Beach, Bali, Indonesia, November 17 – 20, 2019.
- III-9 鈴木雅登，竹内梨乃，波多美咲，河合志希保，安川智之：単一細胞の非侵襲的な評価と標的細胞の回収を目指した誘電泳動と電気回転の融合。化学とマイクロ・ナノシステム学会第40回研究会，アクトシティ浜松（静岡県浜松市），2019年11月19-21日。
- III-10 青木真希子（神奈川工大），鈴木 雅登，岡山久代（筑波大），高尾秀伸（神奈川工大）：月経前症候群症状を示す成人女性におけるN-back課題遂行の評価。第28回日本人間工学会システム大会，Web開催（首都大学東京，東京都八王子市），2020年3月15 – 16日。

大学院物質理学研究科

博士後期課程

- 河合志希保：3次元電気回転デバイスの開発と細胞膜容量の一括計測
- 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

博士前期課程

- 波多美咲 : 標的抗体発現細胞の識別, 分離, 回収技術の確立
明 達人 : 機能性粒子によるシグナル増幅法を搭載した免疫分析法の開発
井ノ崎玲央奈 : ITO電極の電気化学的活性化と高感度計測法への応用
竹内梨乃 : 電気回転法を用いた細胞分化度の識別法の開発

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31~令和4年度) 基盤研究C
研究課題 電気回転法を用いたキメラ抗原受容体を発現する高活性なT細胞のスクリーニング
研究代表者 鈴木雅登
研究分担者 安川智之
3. 研究成果最適展開支援プログラム(A-step) (平成31~令和2年度) 機能検証フェーズ
研究課題 水資源の品質管理を目指した水中微生物の連続自動検出システムの開発
研究代表者 安川智之
研究分担者 鈴木雅登
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~令和2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. 科学研究費補助金 (平成31~令和4年度) 基盤研究C
研究課題 安全のための子守帯装着における行動形成要因 (PSF)の明確化
研究代表者 青木真希子 (神奈川工科大学)
研究分担者 鈴木雅登
7. 共同研究費 (パナソニック株式会社) 平成31年度
研究課題 誘電泳動技術によるバイオセンシング技術の開発
研究代表者 安川智之, 鈴木雅登
8. 共同研究費 (株式会社シバサキ) 平成31年度
研究課題 誘電泳動による水質検査前処理技術の開発
研究代表者 安川智之, 鈴木雅登
9. 平成31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