

物質理学研究科

Graduate School of Material Science

I ツイストした2層グラフェンの電子状態の理論

Theoretical study of 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2次元のグラフェン2層が小さな回転角をなして重なったツイストした2層グラフェンが、最近大きな関心を集めている。単層グラフェンも、2次元の質量ゼロのディラック粒子が実現し、量子ホール効果が観測されるなど、実験的にも理論的にも非常に興味深い物質である。グラフェンを角度をつけて2層重ねたツイスト2層グラフェンでは、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、運動エネルギーが相対的に小さくなることにより、電子間相互作用の効果が大きくなり、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、2層間の距離とマジックアングルの関係を得ることができた。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。このことによりマジックアングルでの速度がゼロとなる機構が明確になった。

II 質量ゼロディラック粒子の 磁場によるエネルギー量子化の理論

Theoretical study of energy quantization of massless Dirac fermions
by magnetic field

長谷川泰正

Hasegawa, Y.

グラフェンや擬2次元分子性導体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ では、二つのバンドが波数空間の一点でのみ交差し、その点のまわりのエネルギーが波数の1次の依存性を示すことが最近実験的に明らかになり、質量ゼロのディラック粒子として興味をもたれている。これらの物質に磁場が加えられるとエネルギーが量子化されて、エネルギーゼロの状態が出現した

り通常とは異なる磁化の量子振動などが現れる。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、兵庫県立大学物質理学研究科の水戸毅教授、藤井拓斗博士などのグループにより核磁気共鳴 (NMR) の実験もなされている。黒リンでは3次元性が強いため、3次元質量ゼロのディラック粒子またはノーダール半金属が実現していると考えられている。3次元質量ゼロのディラック粒子が実現した場合の磁場によるエネルギー量子化を理論的に調べ、実験結果の解析に参加した。

III 超伝導体 Sr_2RuO_4 の理論

Theory of superconductivity in Sr_2RuO_4

長谷川泰正

Hasegawa, Y.

Sr_2RuO_4 は、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 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、時間反転対称性を破った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、実験と良く一致する結果が得られた。

発表論文 List of Publications

I-1 Aya Yamada and Yasumasa Hasegawa:

Merged Four Dirac Points at the Critical Interlayer Distance in Commensurately Twisted Bilayer Graphene: The Origin of the Zero Velocity,
Journal of the Physical Society of Japan **90**, 024703 (10 pages) (2021).

II-1 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓 (東北大金研), 水戸毅, 長谷川泰正:

3次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察,
日本物理学会 2021 年秋季大会 (物性 2021/9/8-11), オンライン開催.

III-1 兼安洋乃, 大塚剛生, 長谷川泰正:
non-unitary な自発磁化超伝導と電流,
日本物理学会 2021 年秋季大会 (物性 2021/9/8-11), オンライン開催.

III-2 大塚剛生, 長谷川泰正, 兼安洋乃:
Non-unitary 超伝導における磁化率と磁場誘起 chiral 安定化,
日本物理学会第 76 回年次大会 (2021 年, 2021/3/12-15), オンライン開催.

I フラストレーション系の新現象

Novel Phenomena of Frustrated Systems

坂井 徹, 中野博生
Sakai, T., Nakano, H.

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

II 自発磁化超伝導の磁化率と磁場誘起chiral転移

Spin susceptibility and field-induced chiral phenomena in chiral superconductor

兼安 洋乃
Kaneyasu, H.

D_{4h} 対称における E_u 既約の non-unitary な chiral 状態について、超伝導ギャップの水平ライン極小と磁化率温度変化における減少を計算で示した、又、不均一超伝導での磁場誘起 chiral 転移とそれに伴う常磁性電流、スクリーニング電流を Ginzburg-Landau 方程式から解析した。これらの理論結果を Sr_2RuO_4 の比熱の磁場角度依存性と NMR Knight-shift の温度依存性、及び Sr_2RuO_4 -Ru 共晶の $\text{Sr}_2\text{RuO}_4/\text{Ru}$ のトンネル微分コンダクタンスに現れるゼロバイアス異常の磁場依存性と比較した。考察として、non-unitary な chiral 状態は比熱の磁場角度依存性と矛盾せず、ゼロバイアス異常の磁場依存性を説明出来る。一方、磁化率の温度変化は減少を示すものの、実験で示されている低温での最小の値には下がりが足りない。これに対して E_g の chiral 状態では磁化率は充分減少し、超伝導ギャップの水平ラインノードは比熱の磁場角度依存性と矛盾せず、磁場誘起 chiral 転移も起こるためゼロバイアス異常の磁場依存性とも整合する。しかし、この chiral E_g の超伝導状態について Hubbard 模型を用いた Eliashberg 方程式の解析を行うと、 RuO_4 面間結合が弱い電子状態のため安定にならないという結果を得た。

III 大規模数値シミュレーションに基づく 量子スピン模型の理論的研究

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

中野 博生
Nakano, H.

量子スピン模型は絶縁体磁性を記述する模型として、これまでに多くの研究が行われている。しかしながら、この系は相互作用の効果が本質的であるために、数学的な厳密解が得られるのはごく限られた場合だけで、一般には依然として最も難しい多体問題の一つである。そこで、相互作用を近似しない直接数値計算によって、近似に依らない知見を得ることは非常に重要である。そのような直接数値計算の一つとして、ランチョス法に基づく数値的厳密対角化法が知られている。その計算の規模は、原子数に関して指数関数的に増大するため、使用する計算機の資源量に応じた小さい系しか取り扱えない。この欠点を克服して出来る限り大きなシステムサイズを取り扱う方法の一つとして、単一計算ノードを超えて並列計算を可能な限り大規模に実行することが考えられる。そのような計算プログラムで、高速な実行速度が実現できるものを開発することは一般に困難であるが、我々は量子スピン模型についてそのような並列プログラムを開発し、その物性解明に活用している。特に様々なフラストレーションを有する格子形の上のハイゼンベルク反強磁性体の性質を数値的に調べてきた。その年度に利用できるスーパーコンピュータのうち最適なものを選び、このプログラムをそのようなスパコンで実行することにより、様々な成果をあげている。2020年度は主に、五角形構造を含む格子系の数値的研究を推進した。また、2020年度は、この年度に運用を開始した「富岳」へのプログラムの移植も進め、2021年度以降の本格利用に向けて道を開いた。

IV 銅酸化物高温超伝導体の理論的研究

Theoretical Study on the High-Tc Cuprates

坂井 徹
Sakai, T.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 坂井徹、岡本清美、利根川孝（神戸大）、野村清英（九州大）：リング交換相互作用のある三本鎖スピントチューブのスピネマティック液体、日本物理学会2020年秋季大会（オンライン開催、2020年9月）
- I-2 岡本清美、利根川孝（神戸大）、野村清英（九州大）、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマティックTLL相と周辺相間の相転移：摂動論、日本物理学会2020年秋季大会（オンライン開催、2020年9月）
- I-3 野村清英（九州大）、利根川孝（神戸大）、岡本清美、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマティックTLL相と周辺相間の相転移：ユニバーサリティ、日本物理学会2020年秋季大会（オンライン開催、2020年9月）
- I-4 利根川孝（神戸大）、岡本清美、野村清英（九州大）、坂井徹：異方的 $S=1/2$ 梯子系におけるネマティックTLL相と周辺相間の相転移：数値計算、日本物理学会2020年秋季大会（オンライン開催、2020年9月）
- I-5 T. Sakai: Spin Nematic Phase of the Quantum Spin Nanotube, JPS Conference Proceedings 29 (2020) 014004-1-5.
- I-6 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.
- I-7 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.
- I-8 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.
- I-9 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.
- I-10 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.
- I-11 T. Sakai: Quantum Spin Nematic Liquid of the $S=1$ Antiferromagnetic Chain with the Biquadratic Interaction, 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (USA、オンライン開催、2020年11月)
- I-12 T. Sakai: Symmetry protected topological phase of the $S=2$ quantum spin chain in magnetic field, 第4回QST国際シンポジウム（オンライン開催、2020年11月）
- I-13 坂井徹：Theoretical and computational research to search for novel quantum spin phases realized by hypermaterials, 新学術領域ハイパーマテリアル 第3回領域WEB会議（オンライン開催、2020年5月）
- I-14 坂井徹：Shastry-Sutherland Model の新しい量子相転移, 新学術領域ハイパーマテリアル 第4回領域WEB会議（オンライン開催、2020年7月）

- I-15 坂井徹：直交ダイマー系の量子相転移，神戸大学分子フォトサイエンスセンター研究会「第4回スピン系物理研究会 スピン系研究の開拓前線」（オンライン開催、2020年11月）
- I-16 T. Sakai: Quantum spin nematic liquid in the S=1 antiferromagnetic chain with the biquadratic interaction, AIP Advance 11 (2021) 015306-1-4.
- I-17 坂井徹：直交ダイマー系の量子相転移，第15回量子スピン系研究会（オンライン開催、2021年1月）
- I-18 T. Sakai, K. Okamoto, T. Tonegawa (神戸大) : Magnetization plateau of the S=2 Antiferromagnetic Heisenberg chain with anisotropies, American Physical Society: March Meeting (オンライン開催、2021年3月)
- I-19 H. Ohta (神戸大) and T. Sakai ed. : Applied Magnetic Resonance 誌 Vol. 52 issue 4 (特集号) “Terahertz Spectroscopy”
- I-20 坂井徹、寺村まどか、仁山倫太郎、古内理人：bi-quadratic相互作用のある反強磁性鎖の磁化過程，日本物理学会第76回年次大会（2021年）（オンライン開催，2021年3月）
- I-21 岡本清美、利根川孝（神戸大）、野村清英（九州大）、坂井徹：S=1/2強磁性・反強磁性ボンド交代鎖におけるネマティック TLL 相：摂動論，日本物理学会第76回年次大会（2021年）（オンライン開催，2021年3月）
- I-22 利根川孝（神戸大）、岡本清美、野村清英（九州大）、坂井徹：S=1/2強磁性・反強磁性ボンド交代鎖におけるネマティック TLL 相：数値計算，日本物理学会第76回年次大会（2021年）（オンライン開催，2021年3月）
- I-23 T. Sakai: EPR Theories for Selection Rules to Observe the Spin Gap, Applied Magnetic Resonance 52 (2021) 507-521.
- I-24 T. Sakai: 【招待講演】 Quantum Spin Nematic Phase of Low-Dimensional Magnets, The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (オンライン開催、2021年3月)
- II-1 H. Kaneyasu, Y. Enokida, T. Nomura(QST,SPring-8), Y. Hasegawa, T. Sakai, and M. Sigrist(ETH Zurich): “Features of chirality generated by paramagnetic coupling to magnetic fields in the 3K-phase of Sr₂RuO₄”, JPS Conference Proceedings, JPS Conf. Proc. 30, 011039-1-6 (2020).
- II-2 S. Yohisda(大阪大), A. Endo(大阪大), H. Kaneyasu, and S. Date(大阪大): “First experience of accelerating a field-induced chiral transition simulation using the SX-Aurora TSUBASA”, Supercomputing Frontiers and Innovations Vol.8 No.2; Special Issue on Advance Methods and Technologies on Vector Computing and Data-Processing Using NEC SX-Aurora TSUBASA Architecture. 8 (2) 27-42 (2021).
- II-3 H. Kaneyasu, K. Otsuka, and Y. Hasegawa: “Spin susceptibility and field-induced chiral stability in non-unitary superconductivity of E_u for Sr₂RuO₄”. 査読中.
- II-4 兼安洋乃：「超伝導の磁場誘起chiral転移と常磁性電流 ～軌道変化と磁場との結合が織りなす現象～」，大阪大学サイバーメディアセンター

- HPSC(High-Performance-Scientific-Computing)-News, vol.10, (2021) [依頼, 研究紹介動画]. <http://www.hpc.cmc.osaka-u.ac.jp/hpsc-news/vol10/>
- II-5 H. Kaneyasu: “Computational simulation of chiral transition and paramagnetic current induced by paramagnetic coupling in chiral superconductor”, Workshop on Sustained Simulation Performance (WSSP 31), 17 Mar. 2021, HLRS, University of Stuttgart, Germany, ONLINE [招待講演, 口頭].
- II-6 H. Kaneyasu, K. Otsuka, S. Date(大阪大), and Y. Hasegawa: “Spin susceptibility and field-induced chiral stability in non-unitary chiral superconductivity”, American Physical Society (APS) March Meeting 2021, 2021年3月19日, ONLINE [ポスター].
- II-7 兼安洋乃:「自発磁化軸に垂直な磁場下における自発磁化スピン三重項超伝導と電流」, JHPCN 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 第12回 シンポジウム, 2020年7月9日, ONLINE [依頼, ポスター].
- II-8 兼安洋乃, 大塚剛生, 長谷川泰正:「non-unitary な自発磁化超伝導と電流」日本物理学会 2020年秋季大会, 2020年9月8日, ONLINE [ポスター].
- II-9 大塚剛生, 長谷川泰正, 伊達進(大阪大), 兼安洋乃:「Non-unitary な自発磁化超伝導における磁化率と電流」: 基研研究会「高温超伝導・非従来型超伝導研究の最前線:多様性と普遍性」, 2020年9月27日, ONLINE [ポスター].
- II-10 大塚剛生, 長谷川泰正, 兼安洋乃:「Non-unitary 超伝導における磁化率と磁場誘起 chiral 安定化」, 日本物理学会 第76回年次大会, 2021年3月12日, ONLINE [ポスター].
- II-11 兼安洋乃:「自発磁化超伝導と磁場依存性」, 兵庫県立大物性合同セミナー(物質科学科 物性グループ合同), 2021年1月29日, ONLINE [口頭].
- II-12 兼安洋乃: 研究紹介「超伝導の理論研究」, 第2回太田学長と女性研究者の集い～女性研究者の研究活動を知る～, 2020年12月22日, 兵庫県立大学本部(神戸学園都市キャンパス)[口頭].
- III-1 中野博生, 坂井徹: 直交ダイマー格子反強磁性体の大規模数値対角化による研究, 日本物理学会第76回年次大会 (2021年) (オンライン開催, 2021年3月)
- III-2 山田尊生, 古内理人, 中野博生, 兼安洋乃, 岡本清美, 利根川孝(神戸大), 中野博生, 坂井徹: biquadratic interactionのあるS=2反強磁性鎖の対称性に守られたトポロジカル相, 日本物理学会第76回年次大会 (2021年) (オンライン開催, 2021年3月)
- III-3 中西亮介, 古内理人, 長谷川泰正, 中野博生, 兼安洋乃, 岡本清美, 利根川孝(神戸大), 坂井徹: 異方的ボンド交代鎖のスピンネマティック相, 日本物理学会第76回年次大会 (2021年) (オンライン開催, 2021年3月)
- III-4 古内理人, 中野博生, 坂井徹: フローレット五角形格子上のハイゼンベルク反強磁性体の磁化過程に関する理論的研究, 日本物理学会第76回年次大会 (2021年) (オンライン開催, 2021年3月)
- III-5 古内理人, 中野博生, 坂井徹: 五角形格子上のハイゼンベルク反強磁性体の数値的研究, 日本物理学会 2020年秋季大会 (オンライン開催, 2020年9月)

- III-6 本橋樹生（東京理科大理工），井上晃来（東京理科大理工），福元好志（東京理科大理工），中野博生：球体カゴメ系{W72V30}の低温比熱へのランダムネス，およびジャロシンスキー・守谷相互作用の影響，日本物理学会 2020 年秋季大会（オンライン開催，2020 年 9 月）
- III-7 中野博生：Oakforest-PACS における厳密対角化大規模並列計算で拓く量子磁性の新奇量子状態の発現機構の解明，第 7 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会(オンライン開催，2020 年 10 月)
- III-8 中野博生：五角形構造を有する磁性体の異常量子現象解明の新展開，第 7 回「京」を中核とする HPCI システム利用研究課題成果報告会(オンライン開催，2020 年 10 月)
- IV-1 坂井徹、遠山貴己（東京理科大）、筒井健二（量研 SPring-8）、中野博生：量子ビームと計算物質科学、SPring-8 シンポジウム 2020(オンライン開催、2020 年 9 月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

善田知佑：歪んだダイヤモンド型スピン鎖の量子相転移

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

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）（平成 28～令和 2 年度）
基盤研究(C) 課題番号:16K05418
研究課題 大規模並列計算によるフラストレーションが誘起する磁性体の異常量子物性の新展開
研究代表者 中野博生
- 2 文部科学省科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）（令和 2～令和 4 年度）
基盤研究(C) 課題番号:20K03866
研究課題 カゴメ格子反強磁性体の量子スピン液体とエキゾティック励起の理論的・数値的研究
研究代表者 坂井徹
研究分担者 中野博生
- 3 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究「ハイパーマテリアル」公募研究
課題番号:20H05274
研究課題 ハイパーマテリアルで実現する新奇な量子スピン相を探索する理論的・計算科学的研究
研究代表者 坂井徹
- 4 兵庫県立大学令和 2 年度特別研究助成金研究
研究課題 幾何学的フラストレーションを有する量子磁性体の異常現象の計

算科学的手法による解明

研究代表者 中野博生

- 5 HPCI「富岳」試行的利用課題（早期利用課題）（2020年度） 課題番号:hp200173

研究課題 量子格子模型を表す疎行列の数値対角化における大規模並列計算の
挑戦

研究代表者 中野博生

- 6 令和2年度 HPCI システム利用研究課題(2020年度) 課題番号:hp200023

研究課題 Oakforest-PACSを活用した大規模並列シミュレーションで解明する
量子多体系の新奇量子現象

研究代表者 中野博生

- 7 HPCI「富岳」試行的利用課題（2020年度） 課題番号:hp200216

研究課題 UTe_2 を対象とした自発磁化超伝導の磁場依存性と電流

研究代表者 兼安洋乃

- 8 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 学際大規模情報基盤共同利用・共同研
究拠点(JHPCN) 公募型共同研究一般課題（2020年度） 課題番号 jh200032-NAH

研究課題 自発磁化軸に垂直な磁場下における自発磁化スピン三重項超伝導と
電流

研究代表者 兼安洋乃

- 9 兵庫県立大学海外研究員助成（2020年度）

研究課題 スピン三重項超伝導-強磁性接合における近接効果と電流特性

研究代表者 兼安洋乃

- 10 日本学術振興会 研究拠点形成事業「酸化物超伝導体・強磁性体界面と微細構造素
子での新奇超伝導開拓の国際ネットワーク」

参加研究者(平成29年10月～令和3年度) 兼安洋乃

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。また数理物理学で重要な極限吸収の原理や Schroedinger 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 の標準曲線の族と無限小レベルでのシチジーの退化

Families of canonical curves with genus 5 and the degenerations
of the syzygies at the infinitesimal levels

遊佐 毅

Usa, T.

昨年度は一昨年度に引き続き syzygy の退化に関連する方面で進展があった。一般論の立場から見ると退化を調べられる syzygy のレベルには限界値があるのだが、種数 5 のトリゴナル標準曲線の例では様々な幸運により、一昨年度はその限界値を超えて更に高次のレベルの syzygy の退化をも含め、それらを記述する接続層の構造を全て決定できた。昨年度はその限界値を超えた高次のレベルの syzygy の退化に関し、無限小障害類の発生する無限小近傍の具体的な次数を決定する事ができた。言い換えると、先に述べた接続層を無限小近傍上の族に対しても考え、その接続層の間の写像についても詳しく調べる事に成功した。今回の仕事の中では、異なるレベルの syzygies のコホモロジーレベルでの関係が臆げに見える事が解決の糸口となっている。

V 安定過程の最大値の密度関数の漸近性について

Asymptotic behavior of the density of maximum of stable processes

平野克博

Hirano, K.

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

VI n 次元単位球面内の極小曲面の変換

Transforms of minimal surfaces in the n -sphere

守屋 克洋

Moriya, K.

n 次元単位内の極小曲面の大域的変換を2種類定義した。これらはLawsonによる3次元単位球面内の極小曲面の大域的変換の高次元版に当たる。Lawsonが外積代数を用いたところを、本研究ではクリフォード代数を用いたところが大きな違いである。一つは分岐点を持ちうる変換でもう一つは滑らかな変換となる。分岐点を持ちうる変換については分岐点に対応する最初の曲面の点は、測地的であることを示した。

VII 局所誘導階層のソリトン曲線

Soliton curves of the localized induction hierarchy

川久保 哲

Kawakubo, S.

局所誘導階層とは、局所誘導方程式(渦糸の運動を表す方程式)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。

2020年度は、松浦望氏(久留米工業大学)と共同で、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)の離散化についての研究を行った。特に、前年度に得た連続版のキルヒホッフ弾性棒のテータ関数表示を離散化することができた。ただし、連続版に完全に対応するような満足した形にはなっていない。これは、連続版の時に使った常微分方程式の便利な道具が差分方程式に対しては全く適用できない、ということが原因の一つである。特に、解の分類問題が未完であり、今後の課題である。

VIII 四元数ユニタリ群上の保型形式の算術性

Arithmeticity of modular forms on quaternion unitary groups

山内淳生

Yamauchi, A.

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

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)
- IV-1 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
- IV-2 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).
- IV-3 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.
- IV-4 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
- IV-5 T.Usa : A family of canonical curves with genus 5 and the degeneration of syzygies, 日本数学会秋季総合分科会, Zoom(熊本大学) 2020.09.25
- IV-6 T.Usa : Families of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies (II), Report of Univ. of Hyogo, No.31, pp.1-11 (2020).
- IV-7 T.Usa : Families of canonical curves with genus 5 and the degenerations of the syzygies (III), 代数幾何学ミニワークショップ, Zoom オンライン, 2021.01.10
- VI-1 K. Moriya : Polar varieties and bipolar surfaces of minimal surfaces in the n -sphere, preprint.
- VII-1 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 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.

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

発表論文 List of Publications

- II-1 Akihiro Koide, Takuji Nomura, Toshiya Inami: Effects of conduction electron excitation on x-ray magnetic circularly polarized emission in itinerant ferromagnets, *Phys. Rev. B* 102, 224425 (2020). (Editors' Suggestion)
- 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発光 X 線の角度依存性、日本物理学会 2020 年秋季大会、2020/9/8、オンライン開催。
- II-3 Takuji Nomura: Theoretical Analysis of Resonant Inelastic X-ray Scattering in Iron-Based Superconductor FeSe, 4th QST International Symposium-Innovation from Quantum Materials Science-, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), 2020/11/4, Online.
- II-4 Akihiro Koide, Takuji Nomura, Toshiya Inami: Theoretical investigation of x-ray magnetic circularly polarized emission in metallic iron, 4th QST International Symposium-Innovation from Quantum Materials Science-, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology (QST), 2020/11/4, Online.

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・山根悠

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

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 極低温における液体・固体ヘリウムの研究

Experimental Study of Liquid and Solid Helium

山口 明

Yamaguchi, A.

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

III 分子性磁性体の極低温物性

Study of Molecular Magnetic Materials in Low Temperatures

山口 明

Yamaguchi, A.

遷移金属イオンを含む分子性磁性体は、様々なスピンネットワーク構造を作成できることから、多

体量子効果研究の舞台として有望である。フラストレート磁性体、キラルな配位子を持つ分子性錯体などを対象にして極低温領域における基底状態の解明を目的に研究を行っている。希釈冷凍機を用いた低温磁化率、比熱測定では、フラストレート効果により、相互作用に比べてはるかに低い温度まで磁気秩序を示さない化合物を発見した。

IV 希土類化合物における多極子物性

Multipolar Properties in Rare-earth Based Compounds

山根 悠
Yamane, Y.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 住山昭彦・石井優海・木村勇一郎・岩永千春・山口明・本山岳(島根大)・木村憲彰(東北大)・山本悦嗣(原子力機構)・芳賀芳範(原子力機構)・大貫惇睦(琉球大：重い電子系超伝導体 UPt_3 の磁場侵入長の圧力依存性、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- I-2 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・山口明・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： Ce_3TiSb_5 における電気磁気効果の検証、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- I-3 小倉淳嗣・山口明・本山岳(島根大)・山根悠・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)：強磁性超伝導体 UGe_2 の自己誘起磁束状態における臨界電流密度 II、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-4 高橋龍之介・谷佳樹・永澤延元・池田修悟・北尾真司(京都大)・瀬戸誠(京都大)・大槻太毅(京都大)・吉田鉄平(京都大)・高木康多(JASRI)・保井晃(JASRI)・山口明・住山昭彦・小林寿夫・和達大樹： $EuSn_2As_2$ の合成と Eu 価数の探索、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-5 篠崎真碩(島根大)・本山岳(島根大)・西郡至誠(島根大)・武藤哲也(島根大)・三好清貴(島根大)・藤原賢二(島根大)・真砂全宏(島根大)・山口明・住山昭彦：電流誘起磁化を示す Ce_3TiSb_5 の基礎物性測定、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-6 別所拓実(島根大)・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)・郷地順(物性研)・山口明・住山昭彦：圧力下点接合分

- 光測定による CeCoIn_5 の超伝導ギャップの圧力依存性の研究、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- I-7 A. Yamaguchi : Ferromagnetic superconductivity, 8th Molecule-Based Strong Isotropy Meeting (オンライン)、2020
- I-8 R. Oishi(広島大), Y. Ohmagari(広島大), Y. Kusanose(広島大), Y. Yamane, K. Umeo(広島大), Y. Shimura(広島大), T. Onimaru(広島大), T. Takabatake(広島大): Heavy-Fermion Behavior in a Honeycomb Kondo Lattice CePt_6Al_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 89, 104705 (2020).
- I-9 Y. Shimura(広島大), T. Kitazawa(広島大), S. Tsuda(広島大), S. Bachus(Augsburg 大), Y. Tokiwa(Augsburg 大), P. Gegenwart(Augsburg 大), R. Yamamoto(広島大), Y. Yamane, I. Nishihara(広島大), K. Umeo(広島大), T. Onimaru(広島大), T. Takabatake(広島大), H. T. Hirose, N. Kikugawa, T. Terashima, S. Uji: Fragile superheavy Fermi liquid in $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$, *Phys. Rev. B* 101, 241102(R) (2020).
- II-1 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・福山寛(東京大)・櫻井吉晴(JASRI) : 表面吸着 He 層の観測に向けた放射光 X 線回折用冷凍機の製作、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- III-1 Y. Misumi(名大), A. Yamaguchi, Z. Zhang(名大), T. Matsushita(名大), N. Wada(名大), Masahisa Tsuchiizu(奈良女大), Kunio Awaga(名大): Quantum Spin Liquid State in a Two-Dimensional Semiconductive Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 142, 16513 (2020).
- III-2 山口明・三角勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・丸本涼太(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・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(III)、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- III-3 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・張中岳(名大)・山口明・榊原俊郎(物性研)・三角勇氣(名大)・阿波賀邦夫(名大)・土射津昌久(奈良女大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・和田信雄(名大) : スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の磁場中帯磁率と磁化曲線、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- III-4 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) : スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の 1H NMR、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021
- IV-1 K. Wakiya(室蘭工大), T. Onimaru(広島大), S. Tsutsui(JASRI), T. Hasegawa(広島大), K. T. Matsumoto(愛媛大), Y. Yamane, N. Nagasawa(広島大), A. Q. R. Baron(JASRI), N. Ogita(広島大), M. Udagawa(広島大), T. Takabatake(広島大): Inelastic X-ray Scattering Study of the Cage-structured Compound $\text{PrRh}_2\text{Zn}_{20}$, *J. Phys. Soc. Jpn.* 90, 024602 (2021).
- IV-2 Y. Ohmagari(広島大), T. Onimaru(広島大), Y. Yamane, Y. Shimura(広島大), K. Umeo(広島大), T. Takabatake(広島大), H. Sato(広島大), N. Kikugawa(NIMS), T. Terashima(NIMS), H. T. Hirose(NIMS), S. Uji(NIMS): Quantum Phase Transitions in an Yb-based Semiconductor YbCuS_2 with an Effective Spin-1/2 Zigzag Chain, *J. Phys. Soc. Jpn.* 89, 093701 (2020).
- IV-3 山根悠・山口明・住山昭彦 : 擬一次元 Eu 化合物 Eu_2BiS_4 および $\text{Eu}_{1.1}\text{Bi}_2\text{S}_4$ の磁性、日本物理学会第 76 回年次大会(オンライン)、2021.

- IV-4 山根 悠: 希土類化合物中で活性な多極子が示す多彩な物性, 兵庫県立大学 物質理学セミナー (オンライン) 2020
- IV-5 山根 悠・A. Wörl(Augsburg 大)・常盤欣文(Augsburg 大)・P. Gegenwart(Augsburg 大)・山本理香子(広島大)・高島敏郎(広島大)・鬼丸孝博(広島大): Pr 希薄系 $Y(\text{Pr})\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$ における単サイト四極子近藤効果による大きな熱膨張、日本物理学会 2020 年秋季大会(オンライン)、2020
- IV-6 Yu Yamane: Single-site non-Fermi-liquid behaviors in a diluted $4f^2$ system $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$, 18th Theoretical and Experimental Magnetism Meeting (TEMM2020), Online, 2020.

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 UGe_2 における自己誘起磁束状態と臨界電流

科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金(令和2-4年度) 基盤研究(C) 課題番号 20K03838
研究課題 精密磁化測定とジョセフソン効果の相互補完による超伝導と反強磁性の共存現象の研究
研究代表者 住山昭彦
2. 科学研究費補助金(令和2-3年度) 研究活動スタート支援 課題番号 20K22332
研究課題 近藤効果を示すCe希釈系における極低温熱膨張
研究代表者 山根 悠
3. 科学研究費補助金(令和2-6年度) 特別推進研究 課題番号 20H05621
研究課題 分子性強等方性構造の化学構築と機能開拓
研究代表者 阿波賀邦夫
研究分担者 山口 明
4. 兵庫県立大学科学技術後援財団教育研究助成(令和2年度)
研究課題 超低温冷凍機の性能向上に向けた有機複合材料型熱交換器の開発
研究代表者 山口 明
5. 兵庫県立大学特別研究助成(令和2年度) 先導研究A(個人)
研究課題 放射光表面X線回折用の超低温ステーションの開発と表面量子相の探求
研究代表者 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なった。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 Shastry-Sutherland 格子の核磁気共鳴

NMR studies of Shastry-Sutherland lattice compounds

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

Shastry-Sutherland 格子は反強磁性相互作用を持つ二次元正方格子に、幾何学的に反強磁性体各相互作用を導入したもので、磁気的なフラストレーションが存在する。さらにスピンの相互作用により複数の磁化プラトーが発現する。その状態は多彩な磁気構造パターンを含んでおり、その構造を NMR 実験から予測したい。

VI 層状超伝導体 NaSn_2As_2 およびその類縁物質の核磁気共鳴

NMR studies of layered superconductor NaSn_2As_2

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

新規な層状超伝導体 NaSn_2As_2 は、van der Waals 力という非常に弱い力で結合した SnAs を伝導層とする二次元的な層状物質であるが、バルク超伝導を示す。層間の結合が弱いため、層間に存在する元素を変更することで、超伝導のみならず、熱電材料・電極材料など多彩な物性が発現することがわかりつつある。本研究では、核磁気共鳴の元素選択的な特長を活かして、本物質群に対して微視的な構造および電子状態の解明に取り組んでいる。

VII 複数の相転移をもつ物質での核磁気共鳴

NMR study of materials with multiple phase transitions

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

希土類を含む金属間化合物（例えば $\text{RE}_5\text{T}_4\text{X}_{10}$ 、 $\text{RE}_2\text{T}_3\text{X}_5$ ；RE=希土類、T=遷移金属、X=Si 又は Ge）では、電荷密度波（CDW）、スピン密度波（SDW）、超伝導転移等のう

ち複数の相転移が、温度を変えていくと同一物質内で起こる。特に各構成原子についてのフェルミ面での電子の状態密度の測定に重点をおいて NMR 測定を行なっている。

VIII 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。

IX 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らない相転移 (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。

X 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。

発表論文 List of Publications

- I-1** 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) : ^{33}S -NMR 測定による SmS の圧力誘起磁気秩序構造の同定、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-2** 田中太知, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 伊賀文俊 (茨城大理), N. Shitsevalova (Nat' l. Acad. Sci. Ukraine) : トポロジカル絶縁体 SmB_6 の NMR 測定による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- I-3** 吉田章吾, 遠藤宏太, 久米貴之, 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 の価数揺動、磁気秩序状態の研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 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 III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- IV-1** T. Fujii, Y. Nakai, Y. Akahama, K. Ueda, T. Mito, : Pressure induced evolution of band structure in black phosphorus studied by ^{31}P -NMR ,Phys. Rev. B **101**, 161408(R) (2020)
- IV-2** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸 毅, 宮川 仁 (NIMSA), 谷口 尚 (NIMSA), 佐野亜沙美 (JAEAB), 服部高典 (JAEAB), 町田真一 (CROSSC) : 圧力誘起ディラック電子物質黒リンの高圧下構造パラメータを用いたバンド構造計算、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年

- IV-3** 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 平田倫啓 (東北大金研), 水戸 毅, 長谷川泰正: 3次元ディラック物質黒リンにおけるランダウ量子化の考察、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- V-1** 中山大輝, 宮元慧介, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, N. Shitevalova(Natl. Acad. Sci. Ukraine), G. Pristas(Slovak. Acad. Sci.), S. Gabani(Slovak. Acad. Sci.), K. Flanchbart(Slovak. Acad. Sci.): シヤストリーサーランド磁性体 TmB_4 が示す低温相の ^{11}B -NMR による研究、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-1** 中西祥太, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): NMR, NQR 測定を用いた van der Waals 型層状超伝導体 $NaSn_2As_2$ の研究 II、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VI-2** 中西祥太, 伊藤大賀, 中井祐介, 上田光一, 水戸 毅, 後藤陽介 (東京都立大院理), 水口佳一 (東京都立大院理): van der Waals 型層状超伝導体 $NaSn_2X_2$ ($X=As, P$) の NMR・NQR 研究、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- VII-1** CDW と超伝導を示す $Lu_5Ir_4Si_{10}$ の Lu NMR II: 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫、日本物理学会 2020 年秋季大会 (オンライン開催) 2020 年
- VII-2** 上田光一, 中井祐介, 水戸 毅, 小原孝夫; CDW と超伝導を示す $Lu_5Ir_4Si_{10}$ の Lu NMR III、日本物理学会第 76 回年次大会 (オンライン開催) 2021 年
- X-1** Y. Goto(都立大理), S. Nakanishi, Y. Nakai, T. Mito, A. Miura(北大工), C. Moriyoshi(広大院理工), Y. Kuroiwa(広大院理工), H. Usui(島根大), T.D. Matsuda(都立大理), Y. Aoki(都立大理), Y. Nakacho(MORESCO), Y. Yamada(都立大環境), K. Kanamura(都立大環境), Y. Mizuguchi(都立大理): The crystal structure and electrical/thermal transport properties of $Li_{1-x}Sn_{2+x}P_2$ and its performance as a Li-ion battery anode material, J. Mater. Chem. A. **9**, 7034-7041 (2021)

大学院物質理学研究科

博士後期課程

中西祥太 : NMR, NQR 測定を用いた層状超伝導体 NaSn_2As_2 及び類縁物質 LiSn_2P_2 の研究

吉田章吾 : 価数揺動物質 SmS における圧力誘起非磁性-磁性転移と磁気秩序構造

博士前期課程

高田真有 : ディラック半金属の候補物質 PdSn_4 の NMR による研究

中山大輝 : Shastry-Sutherland 格子反強磁性体 TmB_4 が示す磁気プラトー領域付近での磁気揺らぎの発達

藤田翔一 : $(\text{BTBT})_2\text{TaF}_6$ における金属-絶縁体転移

藤原健太 : 半導体-半金属転移近傍における黒リン電子状態

科学研究費補助金等

- 1 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

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・永澤延元・小林寿夫

Ikedo, S., Nagasawa, N., and Kobayashi, H.

フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で EuFe_2As_2 , SrFe_2As_2 の単結晶を育成し、圧力・磁場・低温の多重極限環境下における電子状態の研究を行ってきている。反強磁性と超伝導の共存相、電子ネマティック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、圧力下で得られるように核共鳴前方散乱実験の測定環境の高度化を推進している。現在のところ、2 K, 7 GPa までの測定に成功しており、超伝導状態での Fe3d 電子空間分布が変化する結果を得ることができている。

さらに、国内他研究機関と協力して、鉄系超伝導体の中でも梯子型構造を内在し、 AFe_2As_2 とは次元性の異なる BaFe_2Se_3 , BaFe_2S_3 の単結晶試料を用いた、軌道秩序と磁気構造との関係の研究を開始した。入射 X 線の偏光方向と測定単結晶試料の結晶軸方向に、散乱光子の偏光状態が強く依存することが分かってきた。この結果は、超微細相互作用の対称性が低い、すなわち 3d 電子空間分布が異方的 (軌道秩序状態) で有ることを示している。今後、低温・圧力下での核共鳴前方散乱実験のを行い、軌道秩序状態の観測の研究へと展開する。

II 価数揺動希土類化合物の物性研究

Study of Valence Fluctuating Phenomena in Rare-Earth Compounds

小林寿夫

Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ とその異性体化合物である $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の低温・高圧力・磁場中 ^{174}Yb 放射光メスbauer分光測定の研究を展開している。今年度は、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の Al を Fe で 1.4at% 置換した系での量子臨界性と Yb イオンの価数揺動時間との関係の磁場依存性についての ^{174}Yb 放射光メスbauer分光測定を行った。

また、他の国内研究機関と協力して、Eu イオンを含む価数揺動物質の価数変化と圧力との関係について ^{151}Eu 放射光メスバウアー分光を用いて研究を行った。

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

永澤延元・池田修悟・小林寿夫

Nagasawa, N., Ikeda, S., and Kobayashi, H.

国内他研究機関と協力して、酸化物永久磁石材料の主組成材料である M 型フェライト化合物に関する実験研究を行っている。M 型フェライト化合物に関しては、既に多くの実験手法を用いて基礎的、実用的な研究が行われている。しかし、Co 置換サイトなどに関しては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。以前の ^{57}Fe メスバウアー分光法から求めた、Co 置換サイトの結果をもとに、低温・磁場中での ^{57}Fe メスバウアー分光測定の結果から、La-Co 置換 Sr M 型フェライト化合物の新たな磁気異方性の増強機構を提案した。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成ってきている。

IV コンプトンプロファイル測定による電子状態の研究

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

小泉昭久

Koizumi, A.

放射光 X 線を用いた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 ($T = \text{Rh}, \text{Co}$) 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、ドイツのグループとの共同研究としておこなった Yb 系の重い電子系化合物 YbT_2Si_2 ($T = \text{Co}, \text{Rh}$) におけるコンプトン散乱二次元再構成実験の結果は、Physical Review B に掲載され、Editor's Suggestion に選定されている。

発表論文 List of Publications

- I-1** 神田智弘・池田修悟・永澤延元・今泉聖司(東北大)・青山拓也(東北大)・今井良宗(東北大)・大串研也(東北大)・小林寿夫「単結晶 BaFe_2X_3 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) の ^{57}Fe 核共鳴前方散乱法による研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月 オンライン開催)
- II-1** A. Mitsuda(九大), H. Wada(九大), R. Masuda(弘大), S. Kitao(京大), M. Seto(京大), Y. Yoda(JASRI), and H. Kobayashi: Valence transition of EuRh_2Si_2 studied by synchrotron Mössbauer spectroscopy. *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** (2020) 104703-1-5.
- II-1** 黒澤知樹・永澤延元・池田修悟・増田亮(弘大)・瀬戸誠(京大)・依田芳卓(JASRI)・高橋直樹(茨大)・伊賀文俊(茨大)・鈴木慎太郎(東大)・久我健太郎(東大)・中辻知(東大)・小林寿夫「価数揺動化合物 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ における Yb イオンの基底状態の研究」日本物理学会第 75 回年次大会 (2021 年 3 月 オンライン開催)
- III-1** N. Nagasawa, M. Oura, S. Ikeda, T. Waki(京大), Y. Tabata(京大), H. Nakamura(京大), and H. Kobayashi: Magnetic anisotropies of La-Co substituted M-type Sr hexaferrites studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy with external magnetic fields. *J. Appl. Phys.* **128** (2020) 133901-1-8.
- IV-1** M. Gttler(ドレスデン工科大), K. Kummer(ESRF), K. Kliemt(ゲーテ大), C. Krellner(ゲーテ大), S. Seiro(ライプニッツ研), C. Geibel(マックス・プランク研), C. Laubschat(ドレスデン工科大), Y. Kubo(日大), Y. Sakurai(JASRI), D. V. Vyalikh(ドノスティア国際セ), and A. Koizumi: Visualizing the Kondo lattice crossover in YbRh_2Si_2 with Compton scattering, *Phys. Rev. B* **103** (2021) 115126. (Editor's Suggestion)

大学院物質理学研究科

科学研究費補助金等

- 1** 文部科学省科学研究費補助金 基盤研究 (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

I 放射光・レーザー等高輝度ビームを用いた光物性研究

Photophysics using brilliant beam including synchrotron and laser sources

田中義人
Tanaka, Y.

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。昨年度は、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、磁性変化を調べてきた。半導体については高強度X線パルス照射でバンドギャップ付近の複雑なスペクトル形状変化が得られたことを受け、当該年度では、対照実験として、伝導帯の底近くに近赤外光にて励起した際の時間分解近赤外スペクトルを取得し、X線励起時の特異なスペクトル変化を議論した。また、磁性体については、SACLAにてX線励起時の可視光域でのファラデー回転特性を観測した結果、磁気モーメントが超高速で乱れ、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発生に向けた装置開発

Development of ultrashort pulse free electron laser

田中義人
Tanaka, Y.

放射光施設ニュースバルにて自由電子レーザーによる超短パルス光発生にむけた装置開発を進めている。本研究では、モードロックレーザーパルスを生光として用いる方法を採用しているため、フェムト秒パルスレーザーを、ニュースバルの電子バンチに時間同期させて入射させる必要がある。当該年度では、ニュースバルの実験ホールに設置されたフェムト秒チタンサファイアレーザーパルス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、同期系回路を開発し、その遅延時間制御系を構築した。さらに、フェムト秒チタンサファイアレーザーを蓄積リングの直線部の軌道と一致するように導入し、アンジュレーター下流にて、フェムト秒レーザーとアンジュレーター光を一つのフォトダイオードで観測し、ほぼ同時刻で到達していること、および、その遅延時間制御ができることを確認した。また、次年度に向けて、分光器付きストリークカメラの整備を行った。

III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔

Ishikawa, K.

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

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

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

IV スピン緩和抑制コーティングの NMR 計測

NMR diagnosis and design for anti spin-relaxation coating

石川 潔

Ishikawa, K.

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

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

発表論文 List of Publications

- I-1** A. Verna, G. Stefani, F. Offi, T. Gejo, Y. Tanaka, K. Tanaka, T. Nishie, K. Nagaya, A. Niozu, R. Yamamura, T. Suenaga, O. Takahashi, H. Fujise, T. Togashi, M. Yabashi, M. Oura: **Photoemission from the gas phase using soft x-ray fs pulses: an investigation of the space-charge effects**, *New J. Phys.*, **22**, 123029 (2020).
- I-2** T. Hasegawa, Y. Okushima, Y. Tanaka: **Characteristics of terahertz wave emissions under the coexistence of different sub-picosecond transient phenomena in GaAs nanostructured films**, *Applied Physics Express* **14**, 041005 (2021).
- I-3** 田中義人, 片山哲夫, 久保稔: 特集号「時間軸でみる高輝度放射光/X線自由電子レーザー利用研究」企画説明, *放射光* Vol. 33, No. 4, pp.241-242 (2020)
- I-4** 田中義人: 時間分解測定法とその放射光 X線・XFEL 利用実験への適用 ～本企画のイントロダクション～, *放射光* Vol. 33, No. 4, pp.243-247 (2020)
- I-5** 近藤啓介, 鈴木基寛, 安田伸広, 福山祥光, 久保田雄也, 富樫格, 岡部純幸, 田中義人: **XFEL 励起による GaAs 半導体の近赤外過渡吸収分光**, 第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (オンライン 2021 年 1 月)
- II-1** T. Tanaka, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, S. Okabe, Y. Tanaka: **Development of an undulator with a variable magnetic field profile**, *J. Synchrotron Rad.* **28**, 404-409 (2021).
- II-2** Y. Tanaka, S. Okabe, K. Kondo, Y. Kida, R. Kinjo, T. Togashi, H. Tomizawa, S. Hashimoto, S. Miyamoto, T. Tanaka: **Laser-SR synchronization for laser seeding to generate monochromatized FEL radiation at NewSUBARU**, *Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2020)*, Digital Conference, April 23-24 (2020)
- III-1** 石川 潔, 井上秋津: **リチウム原子超微細準位の CPT 共鳴による磁場計測 II**, 日本物理学会 2020 年 秋季大会 (オンライン 2020 年 9 月)
- III-2** 石川 潔, 井上秋津: **Li 原子超微細準位の CPT 共鳴に最適な緩衝ガス**, 日本物理学会 2021 年 年次大会 (オンライン 2021 年 3 月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 近藤啓介 : パルス X 線照射時の半導体の高速バンドダイナミクスの研究
泉 瞭 : 円偏光 X 線レーザー照射に対する磁性体の高速光学応答
井上秋津 : Li 原子の超微細準位と磁気副準位のコヒーレンス
岡部純幸 : モノサイクル自由電子レーザー光発生のためのレーザー
シーディング法の開発

科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会 科学研究費補助金 (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 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
- 3 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

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 50 nm 分解能の広視野定量位相 CT や、独自設計の光学系とアルゴリズムにより時間分解能を 100 倍向上した動的ナノイメージングに成功している。

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

II 電子材料等の局所構造に関する研究

Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

津坂佳幸
Tsusaka, Y.

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

現在 SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)において、高精度 X 線回折計を組み合わせた装置の開発・改良を進めており、これまでに縦 $0.4\ \mu\text{m}$ 、横 $1.1\ \mu\text{m}$ 、水平面内発散角 $40\ \mu\text{rad}$ の平面波マイクロビームの形成に成功し、シリコン基板上的酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロックンクカーブ測定、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。昨年度我々は、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でき、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法を提案した。今年度我々は、分析槽内へのガス導入により試料の帯電を防止できることを明らかにした。

~ $1\ \text{mm}$ 厚のガラスや LiNbO_3 基板が試料の場合、激しい帯電により光電子がほぼ検出されない。しかし、分析槽内に窒素ガスを導入するに従って帯電効果は緩和され、 $2500\ \text{Pa}$ 以上ではほぼ完全に帯電が解消されることが明らかとなった。これは窒素ガスへの硬 X 線照射によって発生した光電子等が更にガス分子と散乱を繰り返すことにより低エネルギーの二次電子が試料近傍で形成され、これが試料表面の帯電を中和するためと考えられる。更に、試料-光電子取り込み口間距離を通常配置の $0.3\ \text{mm}$ から大きくするとより低い圧力で帯電を解消でき、距離約 $2\ \text{mm}$ では $250\ \text{Pa}$ で十分であること

がわかった。試料－光電子取り込み口間距離が小さいときは、差動排気により試料近傍の圧力が表示値よりも大幅に小さくなっていることなどが原因として考えられる。

※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. Takayama · K. Fukuda · M. Kawashima · Y. Aoi · D. Shigematsu · T. Akada · T. Ikeda · Y. Kagoshima : Dynamic nanoimaging of extended objects via hard X-ray multiple-shot coherent diffraction with projection illumination optics, *Commun. Phys.* **4**, 48 (16 pages) (2021)
- I-2 A. Kobayashi (理研) · Y. Takayama · T. Hirakawa, (東京理科大) · K. Okajima (慶應大) · M. Oide (慶應大) · T. Oroguchi (慶應大) · Y. Inui (東京理科大) · M. Yamamoto (理研) · S. Matsunaga (東京理科大) · M. Nakasako (慶應大) : Common architectures in cyanobacteria *Prochlorococcus* cells visualized by X-ray diffraction imaging using X-ray free-electron laser, *Sci. Rep.* **11**, 3877 (15 pages) (2021)
- I-3 A. Mineshige · A. Saito · M. Kobayashi · H. Hayakawa · M. MOMOI · T. Yazawa · H. Yoshioka (兵庫県工技セ) · M. Sakao (兵庫県工技セ) · R. Mori (富士色素(株)) · Y. Takayama · Y. Kagoshima · J. Matsui (ひょうご科技協) : Lanthanum Silicate-Based Layered Electrolyte for Intermediate-Temperature Fuel Cell Application, *J. Power Sources* **475**, 228543 (2020)
- I-4 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, *J. Synchrotron Rad.* **27**, 799-803 (2020)
- I-5 高山裕貴 : コヒーレント X 線の最先端利用～CDI とタイコグラフィ～, 第 61 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ 「物質科学におけるコヒーレント X 線利用の最先端研究とその将来展望」, 2021 年 3 月 29 日, オンライン
- I-6 高山裕貴 : Python による機械学習実習 (実践編) : 鋼材腐食を例とした XAFS イメージからの反応系列解析, 兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス研究会/SPring-8 データ科学研究会 (第 9 回), 2021 年 3 月 26 日, オンライン
- I-7 高山裕貴 · 川島基樹 · 籠島靖 : 縮小投影照明を用いた時分割コヒーレント回折による非孤立物体の動的ナノイメージング, 第 34 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2021 年 1 月 10 日, オンライン
- I-8 高山裕貴 : Python による機械学習実習 (実践編) : 鋼材腐食を例とした XAFS イメージからの反応系列解析, 兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス研究会/SPring-8 データ科学研究会 (第 8 回), 2020 年 9 月 23 日, オンライン
- II-1 Y. Yao (ファインセラミックスセンター) · Y. Tsusaka · Y. Ishikawa (ファインセラミックスセンター) · Y. Sugawara (ファインセラミックスセンター) · Y. Fujita · J. Matsui (ひょうご科技協) · N. Okada (山口大) · K. Tadatomo (山口大) : Study of dislocations in AlN single-crystal using bright-field synchrotron x-ray topography under a multiple-beam diffraction condition, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 092102 (2020)
- II-2 M. Imanishi (大阪大) · K. Okumura (大阪大) · K. Nakamura (大阪大) · T. Kitamura (大阪大) · K. Kakinouchi (大阪大) · K. Murakami (大阪大) · M. Yoshimura (大阪大) · Y. Fujita ·

- Y. Tsusaka · J. Matsui (ひょうご科技協) · Y. Mori (大阪大) : 藤田優 · 津坂佳幸 · 松井純爾 · 今西正幸 (大阪大) · 森勇介 (大阪大) : Anomalous dislocation annihilation behavior observed in a GaN crystal grown on point seeds by the Na-flux method, *Appl. Phys. Express* **13**, 085510 (2020)
- II-3 K. Noguchi (豊技大) · M. Nishimura (東京大) · Y. Tsusaka · J. Matsui (ひょうご科技協) · Y. Ishikawa (豊技大) : Enhancement of L-band optical absorption in strained epitaxial Ge on Si-on-quartz wafer : Toward extended Ge photodetectors, *J. Appl. Phys.* **128**, 133107 (2020)
- III-1 Satoru Suzuki (高度研) · Yuichi Haruyama (高度研) · Akinobu Yamaguchi (高度研) · Tomoki Yamamoto · Takuya Yoshizumi · Ayaka Fujii · Seiji Nakashima (工学部) · Yakumo Fuchiwaki (工学部) · Hironori Fujisawa (工学部) · Takuo Ohkochi (JASRI) · Mari Ishihara (県立工業技術センター) · Hirosuke Sumida (マツダ) · “X-ray absorption and photoemission spectroscopy of bulk insulating materials using graphene” · *J. Appl. Phys.* **128** · 015304-1-8 (2020)
- III-2 豊田 智史 (東北大) · 山本 知樹 · 吉村 真史 (SES) · 住田 弘祐 (マツダ) · 三根生 晋 (マツダ) · 町田 雅武 (シエンタオミクロン) · 吉越 章隆 (原研) · 鈴木 哲 · 横山 和司 (ひょうご科学技術協会) · 大橋 雄二 (東北大) · 黒澤 俊介 (東北大) · 鎌田 圭 (東北大) · 佐藤 浩樹 (東北大) · 山路 晃広 (東北大) · 吉野 将生 (東北大) · 花田 貴 (東北大) · 横田 有為 (東北大) · 吉川 彰 (東北大) · “X線光電子分光における時空間計測/解析技術の開発～NAP-HARPES から 4D-XPS へ～” · 表面と真空 **64(2)** · pp. 86-91 · 2021.
- III-3 鈴木 哲 (高度研) · 春山 雄一 (高度研) · 山口 明啓 (高度研) · 山本 知樹 · 義積 拓野 · 藤井 綾香 · 中嶋 誠二 (工学部) · 淵脇 八雲 (工学部) · 藤澤 浩訓 (工学部) · 大河内 拓雄 (JASRI) · 石原 マリ (兵庫県立工業技術センター) · 住田 弘祐 (マツダ) · “グラフェンを利用したバルク絶縁体の分析” · X線分析討論会 · 2020年10月28日 · オンライン
- III-4 竹中 研人 · 足立 健太 · 高原 光司 (高度研) · 住田 弘祐 (マツダ) · 鈴木 哲 (高度研) · “ガス導入による NAP-HAXPES の帯電解消および試料表面の圧力測定” · 応用物理学会 · 2021年3月16日 · オンライン

物質科学専攻

博士前期課程

池田 匠 : アンジュレータ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 : 時分割コヒーレント X線回折による動的ナノイメージング法の開発

河野雄大 : α -Ga₂O₃ 結晶の結晶性評価

高津健太 : スーパーボールマン効果を利用した Ge 基板中結晶の転位観察

藤井綾香 : 逆位相コンポジットゾーンプレートによる焦点深度増大に関する研究

科学研究費補助金等

1 科学研究費補助金 (平成 31-令和 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 竈島 靖

2 科学研究費補助金（平成 31-令和 3 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 仙台市 仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（令和 2 年度）

研究課題 手延べ製法の条件と手延べそうめんの美味しさ評価

プロジェクトリーダー 高山 裕貴

I 強相関電子系物質の電子状態

Electronic Structures of Strongly Correlated Electron Systems

藤森伸一・川崎郁斗

Fujimori, S. and Kawasaki, I.

本研究グループでは、SPring-8 BL23SUにおいて強相関電子物質に対する軟X線光電子分光研究を行っており、特に希土類およびアクチノイド化合物に対する電子状態研究を進めている。希土類およびアクチノイド化合物は、不完全 $4f$, $5f$ 電子殻に起因する特異な物性を発現している。希土類元素は、車載用の高性能モーターや、磁性半導体、白色LED等の先端デバイス材料において必要不可欠な元素である。一方のアクチノイド化合物は、一般的には原子力関連材料として認知されているが、その一方で超伝導や多様な磁性など特異な性質を示すことが知られており、基礎物性物理学的な知見からも興味深い研究対象である。特にいくつかのウラン化合物などで見いだされている磁気秩序状態と共存する超伝導は、他の物質系ではあまり見られない重い電子系超伝導体の特徴的な性質であり、そのミクロな起源を理解することは、超伝導という物理現象を総合的に理解する上でも非常に重要である。これらの興味ある物性は希土類 $4f$, またはアクチノイド $5f$ 電子によって支配されているが、 f 電子は一般的に遍歴的な性質と局在的な性質を同時に示しており、その統一的な理解は容易ではない。一方で、我々の主な実験手法である光電子分光法は、物質の電子状態を直接的に観測できる実験手法であり、とりわけ角度分解光電子分光法 (ARPES) はバンド構造やフェルミ面を実験的に決定できるため、このような強相関 f 電子系の遍歴・局在の問題に対して直接的な情報を得ることが可能である。2020年度は新奇超伝導体 UTe_2 や Eu 化合物に対する研究が行われた。

発表論文 List of Publications

- I-1 Alexander B. Shick, Shin-ichi Fujimori, Warren E. Pickett: UTe_2 : A nearly insulating half-filled $j = 5/2$ $5f^3$ heavy-fermion metal, Phys. Rev. B, **103**, 125136 (2021)
- I-2 Shin-ichi Fujimori, Ikuto Kawasaki, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Ai Nakamura, Yoshiya Homma, Dai Aoki: Core-Level Photoelectron Spectroscopy Study of UTe_2 , J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 015002 (2021)

- I-3** Noriyuki Kataoka, Masashi Tanaka, Wataru Hosoda, Takumi Taniguchi, Shin-ichi Fujimori, Takanori Wakita, Yuji Muraoka, Takayoshi Yokoya: Soft x-ray irradiation induced metallization of layered TiNCl, *J. Phys.: Condens. Matter* **33** 035501 (2021)
- I-4** D. Yu Usachov, A. Tarasov, S. Schulz, K. A. Bokai, I. I. Tupitsyn, G. Poelchen, S. Seiro, N. Caroca-Canales, K. Kliemt, M. Mende, K. Kummer, C. Krellner, M. Muntwiler, Hang Li, C. Laubschat, C. Geibel, E. Chulkov, S. Fujimori, D. V. Vyalikh: Photoelectron diffraction for probing valency and magnetism of $4f$ -based materials: A view on valence-fluctuating EuIr_2Si_2 , *Phys. Rev. B*, **102**, 205102 (2021)
- I-5** Ikuto Kawasaki, Masaaki Kobata, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Ai Nakamura, Wataru Iha, Masato Hedo, Takao Nakama, Yoshichika Onukii: Electronic Structure of Trivalent Compound EuPd_3 Studied by Soft X-ray Angle-resolved Photoemission Spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89**, 044704 (2020)
- I-6** 川崎郁斗, 小畠雅明, 藤森伸一, 竹田幸治, 山上浩志, 辺土正人, 仲間隆男, 大貫惇睦: 軟 X 線角度分解光電子分光法による重い電子系物質 EuNi_2P_2 の電子状態の研究、日本物理学会 第 76 回年次大会 (オンライン、2021 年 3 月)
- I-7** 藤森伸一: 放射光による希土類・アクチノイド化合物の基礎物性の解明、招待講演、令和 2 年度 合金状態図第 172 委員会 第 38 回委員会・研究会 (仙台、2020 年 12 月)
- I-8** Shin-ichi Fujimori: Electronic structures of uranium compounds studied by photoelectron spectroscopy, 招待講演, MRS spring meeting (Boston, U.S.A. 2020 年 11 月)
- I-9** Shin-ichi Fujimori: Soft x-ray synchrotron radiation spectroscopy study of actinide compounds, 招待講演, KSIEC Annual Meeting; 4th Generation Synchrotron Light for Nuclear Technology and Other Industrial Applications (South Korea 2020 年 10 月)
- I-10** 藤森伸一: 強相関電子物理学、集中講義 (東北大学大学院理学研究科, 2020 年 12 月)
- I-11** 藤森伸一: 光量子物性特論、集中講義 (京都産業大学大学院理学研究科, 2020 年 11-12 月)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

竹内一陽 : 重い電子系超伝導体 UPt_3 の放射光光電子分光

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 (2018～20 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:18K03553
研究課題 重い電子系超伝導体の 3 次元電子状態解明
研究代表者 藤森伸一

- 2 日本学術振興会科学研究費補助金 (2020～25 年度) 国際共同研究加速基金課題番号:20KK0061
研究課題 ウランが創発するスピン三重項超伝導の新しい物理
研究代表者 徳永陽
研究分担者 藤森伸一

I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一
Sato, S.

物質のサイズがナノメートルの大きさになると、その電子状態に変化が起こるため、種々の物性量が変化する。このサイズ効果がどの様に発現され、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 有機物質の電子物性に関する研究

Studies on Physical Properties of Organic Materials

田島裕之
Tajima, H.

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

IV 電荷注入障壁に関する研究

Studies on charge injection barrier using displacing current measurement technique

田島裕之
Tajima, H

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

V プラズモニック WGM を利用した光機能制御

Control of photonic characteristics by plasmonic WGM

小簗剛
Komino, T.

研究構想から 2 年が経過し、独自の設備および手法を大よそ構築することができた。昨年度、ウィスパリングギョラリーモード (WGM) 共振器の作製に MEMs 技術を利用することを検討した。本年度は MEMs 技術を利用して、直径 20 μm 、高さ 500 nm の SiO_2 マイクロディスクを数~数 10 μm の距離で 2 次元的に集積したアレイを作製し、その上から発光性有機色素薄膜を 200 nm 程度の厚さで成膜することで、WGM 共振器アレイを作製し、その発光特性を評価した。発光スペクトルには WGM 由来のピークが現れ、8 μm 以下のディスク間距離においてモード結合によるピーク分裂を観測した。通常のエバネッセント波の結合では数 10 nm の距離に共振器を近接させる必要があるが、我々の結果は、これより 2 桁も長い距離でモードの制御が可能であることを示唆する。有限要素法によるシミュレーションから、この現象が共振器端面からのモードリークに起因することを明らかにした。新奇的な共振器開発を継続するとともに、今後は、その共振器を光化学または光物理現象の制御に応用していく。

発表論文 List of Publications

- I-1 佐藤井一: 光で結晶化するナノシリコンインク, イノベーション・ジャパン 2020, 要旨集 p.15 N-32, (Web 展示・動画配信, 2020. 9.28-11.30).
- I-2 佐藤井一: ナノメートルサイズのシリコンで目指す室温結晶化の試み, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 連携セミナー第 5 回 (Web 講演, 2020.11.5) .
- II-1 大砂滉志郎, 木村健太, 坪田秀平, 小林幹弘, 藤田和宣, 佐藤井一: 水溶性ゲルマニウムナノ粒子の作製と熱・光による粒子の構造変化, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 16p-P08-1 (オンライン, 2021.03) .
- II-2 木村健太, 大砂滉志郎, 佐藤井一: ボールミル粉碎により形成されるシリコンナノ粒子の構造評価: 表面有機分子の影響, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 16p-P08-2 (オンライン, 2021.03) .

- III-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa, Y. Ozawa, H. Tajima, N. Toyoda, Y. Haruyama, M. Abe: Immobilizing a p-conjugated catecholato framework on surfaces of SiO₂ insulator films via a one-atom anchor of platinum metal center to modulate organic transistor performance, *Inorg. Chem.*, 59,17945-17957 (2020). (supplementaly cover)
- III-2 T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda, S. Yasuno, Y. Ozawa, M. Abe: Ferrocene on insulator: silane coupling to a SiO₂ surface and influence on electrical transport at a buried interface with an organic semiconductor layer; *Langmuir*, 36, 5809-5819 (2020). (supplementaly cover)
- III-3 科学便覧基礎編 14 章 (分担執筆: 改訂6版)
- IV-1 S. Shimomoto, T. Kadoya*, T. Tanimura, K. Maenaka, T. Yokomatsu, T. Komino, and H. Tajima*: Accumulated Charge Measurement: Control of the interfacial depletion layer by offset voltage and estimation of band gap and electron injection barrier, *J. Phys. Chem. C*, 125, 1990-1998 (2021). (supplementaly cover)
- IV-2 下元純, 角屋智史, 谷村利精, 前中一介, 横松得滋, 小簗剛, 田島裕之: 「蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電荷注入障壁測定」、第 14 回分子科学討論会、オンライン、2020 年 9 月 14 日~17 日 (口頭)
- V-1 Yizhong Shi, Kai Wang, Youichi Tsuchiya, Wei Liu, Takeshi Komino, Xiaochun Fan, Dianming Sun, Gaole Dai, Jiaxiong Chen, Ming Zhang, Caijun Zheng, Shiyun Xiong, Xuemei Ou, Jia Yu, Jiansheng Jie, Chun-Sing Lee, Chihaya Adachi, Xiaohong Zhang, Hydrogen bond-modulated molecular packing and its applications in high-performance non-doped organic electroluminescence, *Materials Horizons*, 2020, 7 (10), 2734-2740
- V-2 Yamamoto, K.; Kawaguchi, D.; Abe, T., Komino, T.; Mamada, M.; Kabe, T.; Adachi, C.; Naka, K.; Tanaka, K., Surface Segregation of Star-Shaped Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane in Polymer Matrix., *Langmuir.*, 2020, 74, 251-257.
- V-3 亀田章弘, 豊田隼平, 下元純, 田島裕之, 小簗剛: 「ウィスパリングギャラリーモードによる発光の先鋭化現象評価系の構築と発光性有機半導体薄膜への応用」、第 14 回分子科学討論会、オンライン、2020 年 9 月 14 日~17 日 (口頭)
- V-4 亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 小簗剛, 有機半導体から成るマイクロ共振器 2 次元アレイの作製とその発光特性, レーザー学会学術講演会第 41 回年次大会, オンライン, 2020, 9 (ポスター; 優秀ポスター賞)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

下元 純 : 「蓄積電荷測定法による フタロシアニン/金属界面の電荷注入障壁測定」

科学研究費補助金等

1. 文部科学省科学研究費補助金 (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
2. 文部科学省科学研究費補助金 (平成 30~令和 3 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 —多様なデバイス形成に対応するために—
研究代表者 佐藤井一

3. 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 小簗剛

I 新しい TTP ドナーを用いた有機分子性導体の開発

Development of organic molecular conductors based on new TTP donors

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

新しい TTP ドナーの合成に成功し、以下の研究を行った。

- (1) ビス(メチルチオ)基をもつ TTP ドナー(MTDT-TTP)を用いた分子性導体の構造と物性
- (2) ジエチル置換 TTP ドナー(DEDT-DH-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
Yamada, J., Kadoya, T., Kubo, K.

- (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る BDH-TTP が高移動度(2.03

cm²/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 型半導体の合成を成し遂げ、これらを活性層とした OFET を作製し、特性評価を行った。

- (2) 非対称な分子構造をもつ有機半導体群は、特徴的な二分子層膜や大面積に均一な単結晶性膜を作製しやすい性質が報告されている。本研究では、非対称有機半導体として Br-BTBT-C₄ を合成し、その構造とトランジスタ特性を評価するとともに、ハロゲン原子が分子配列に与える効果を明らかにした。

IV 低分子金属錯体を用いた新規エレクトロクロミック材料

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

久保和也・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に基づく EC 材料が開発されているが、大面積の薄膜形成が難しく重合度による色調の不安定化などの問題も多い。これらの問題を解決するために、中心金属に白金、金、パラジウムをもち、電気化学的に安定な非対称型ジチオレン錯体を用いた新規 EC デバイスの開発を行った。スピコート法により ITO 基板上に作製したこれらの錯体薄膜は、配位子-配位子間電子遷移 (LLCT) に起因する吸収帯が可視光領域に見られるが、この LLCT 準位間のエネルギーは配位子と金属イオンの組み合わせを変えることにより調整が可能である。このような非対称型金属錯体をもつ特性を生かし、金属酸化物や有機高分子 EC では難しかった EC 挙動の色調調整に成功した。

V アルキルチオ基を導入した非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移

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

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

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

VI 非対称型ジチオレン金属錯体を用いたスピンラダー結晶の開発

Development of spin-ladder structures based on unsymmetrical metal dithiolene complexes

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

スピン鎖が複数本並んだスピンラダー系は、ホールをドーブすることにより超伝導の出現が予測され注目を集めている。我々は、2,2'-ビピリジンに二つの *t*-ブチル基を導入した配位子とテトラシアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつ白金(II)錯体を電解酸化することにより、two-leg ladder 系の分子配列の構築を目指した。

VII Mn/Cr オギザレート錯体と超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド結晶の構築

Development of organic/inorganic hybrid crystals based on Mn/Cr oxalate complexes and supramolecular cations

久保和也
Kubo, K.

結晶工学的手法を用いて分子性結晶の対称性を制御し、機能発現につなげる試みが数多く行われている。本研究では、Mn/Cr オギザレート錯体とクラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた有機/無機ハイブリッド構造の構築を通じて、結晶溶媒を含まない安定な複合結晶作製手法の確立を目指した。本研究では、[18]crown-6 骨格にシクロヘキサン部位を導入した *trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6 を新たに合成し、[(*m*-fluoroanilinium⁺)(*trans-syn-trans*-dicyclohexano[18]crown-6)][Mn(II)Cr(III)(oxalate)₃²⁻]を溶液拡散法により作製した。単結晶 X 線構造解析を行った結果、クラウンエーテルに導入したシクロヘキサン部位が[Mn(II)Cr(III)(oxalate)₃²⁻]の空隙を埋めるように分子が配向し、溶媒を含まない安定な複合結晶が得られていることがわかった。クラウンエーテルの修飾により安定な有機/無機複合結晶を作製できることを明らかにし、分子性マルチフェロイクス材料などの開発につながる結果を得た。

VIII 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.

当研究室では、これまでに BEDT-BDT という非 TTF ドナー分子を用いて、二次元モット絶縁体 θ (BEDT-BDT)PF₆を開発し、その構造と基礎物性を報告した。この物質はスピン液体の可能性があるが、バンド幅は 308 meV、反強磁性相互作用が $J=7.5$ K と分子間相互作用が小さい。本研究では分子間相互作用の向上を目指して、BEDT-BDT のセレン類縁体である BEDT-BDS を設計・合成し、分子性導体の開発を行った。これを用いて、分子性導体(BEDT-BDS)PF₆ の作製に成功し、構造と物性評価を行った。

IX 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きた。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。この手法を用いて、代表的な p 型半導体である C8-BTBT と金電極の電荷注入障壁を評価した。

X 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、特徴的なヒステリシスループを実現した。今後はこれを用いて、メモリデバイスとしての応用に展開する。

発表論文 List of Publications

- I-1 T. Wada (都立大院理), S. Nikaido (阪市大院理), H. Yoshino (阪市大院理), J. Yamada, T. Kodama (都立大院理), K. Kikuchi (都立大院理): Crystal Structures and Physical Properties of Charge-Ordered Conductor β -(MTDT-TTP) $_2$ BF $_4$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 164–169 (2021).
- I-2 鈴木拳士(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): エチル基が置換した 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 101 春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- 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, Y. Toda (北大院工): Ultrafast Carrier Dynamics in an Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br by Spectrally Resolved Pump-Probe Spectroscopy, *J. Supercond. Nov. Magn.* **33**, 2299–2303 (2020).
- III-1 T. Kadoya, S. Mano, A. Hori, K. Tahara, K. Sugimoto (高輝度光科学研究センター), K. Kubo, M. Abe, H. Tajima, J. Yamada: Steric Effect of Halogen Substitution in an Unsymmetrical Benzothienobenzothiophene Organic Semiconductor, *Org. Electron.* **78**, 105570–1–4 (2020).
- IV-1 久保和也, 堀葵, キムユナ(北大電子研): エレクトロクロミック材料, 公開特許 特願 2021-51935(申請中).
- V-1 荒田園巳, 井上智仁, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 脱プロトン化した 2-フェニルピリジンとビス(アルキルチオ)-TTF-ジチオレン配位子をもつ非対称型金(III)錯体の構造相転移, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19–22 日(2021).
- VI-1 弓野瑞季, キムユナ(北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 2,2'-ビピリジン誘導体とジチオレン配位子をもつ平面四配位型非対称白金錯体の電子状態と伝導材料への応用, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 3 月 19 日–22 日(2021).
- VII-1 K. Kubo, M. Yoshitake (北大院環境化学), N. Hoshino (東北大多元研), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大院環境化学): Stable Ferromagnetic Crystal of Two-Dimensional Manganese-Chromium Oxalate with Supramolecular Cation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1670–1675 (2020).
- VIII-1 T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), K. Tahara, T. Higashino (産総研), K. Kubo, T. Sasaki (東北大金研), K. Takimiya (理研・東北大院理), J. Yamada: Two-Dimensional Radical-Cationic Mott Insulator Based on an Electron Donor Containing Neither Tetrathiafulvalene nor Tetrathiapentalene Skeleton (Front Cover Art 採択, Hot Articles 選出), *CrystEngComm.* **22**, 5949–5953 (2020).
- VIII-2 角屋智史, 東野寿樹(産総研), 杉浦栞理(東北大金研), 久保和也, 佐々木孝彦(東北大金研), 瀧宮和男(理研・東北大院理), 山田順一: 非 TTF 系ドナーを用いた二次元モット絶縁体 θ -(BEDT-BDT)PF $_6$, 日本化学会第 100 春季年会, 野田, 3 月 22–25 日(2020).
- IX-1 下元純, 角屋智史, 谷村利精, 前中一介(兵庫県大院工), 横松得滋(兵庫県大院工), 小簗剛, 田島裕之: 蓄積電荷測定法による金属/有機半導体界面の電荷注入障壁測定, 分子科学会オンライン討論会, 9 月 14–17 日(2020).
- X-1 K. Tahara, Y. Ashihara, T. Ikeda, T. Kadoya, J. Fujisawa (群馬大院理工), Y. Ozawa, H.

- Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), Y. Haruyama (兵庫県大高度研), M. Abe: Immobilizing a π -Conjugated Catecholato Framework on Surfaces of SiO₂ Insulator Films via a One-Atom Anchor of a Platinum Metal Center to Modulate Organic Transistor Performance (Supplementary Cover Art 採択), *Inorg. Chem.* **59**, 17945-17957 (2020).
- X-2 T. Ikeda, K. Tahara, T. Kadoya, H. Tajima, N. Toyoda (兵庫県大院工), S. Yasuno (高輝度光科学研究センター), Y. Ozawa, M. Abe: Ferrocene on Insulator: Silane Coupling to a SiO₂ Surface and Influence on Electrical Transport at a Buried Interface with an Organic Semiconductor Layer (Supplementary Cover Art 採択), *Langmuir*, **36**, 5809–5819 (2020).
- X-3 池田貴志, 田原圭志朗, 角屋智史, 小澤芳樹, 阿部正明: フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発, 錯体化学会第70回討論会, オンライン開催, 9月28–30日(2020).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

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

弓野瑞季: 非対称型金属錯体を用いた新規分子性導体の開発

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
研究代表者 山田順一
- 2 令和2年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B
研究課題 分子間相互作用の変調に基づく有機 π 電子化合物の新物性・新機能性開拓
研究代表者 山田順一
- 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 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和2年度) 展開研究B 課題番号: 20204014
研究課題 色調調整可能な非対称金属錯体を導入した全固相型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 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和2年度) 基盤共同研究 課題番号: 20201048
研究課題 非対称型金属錯体を用いた液晶性エレクトロクロミックデバイスの開発
研究代表者 久保和也
- 6 日本学術振興会科学研究費補助金(令和2～4年度) 若手研究 課題番号: 20K15356
研究課題 電荷を有するトランジスタ分子の分子間相互作用の実験的評価と分子軌道計算への応用
研究代表者 角屋智史
- 7 公益財団法人関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団(令和2年度)

研究課題 ベンゾチオフェン系分子性導体の熱電特性：カルコゲン元素に基づくフォノン効果の検証

研究代表者 角屋智史

8 公益財団法人木下記念事業団(令和2年度)

研究課題 有機分子性導体に基づく有機熱電化合物の開発と化学的フォノン制御

研究代表者 角屋智史

I 極限環境での X 線・レーザー分光
X-ray / laser spectroscopy under extreme conditions

和達大樹
Wadati, H.

遷移金属化合物に対して、レーザー、放射光、X線自由電子レーザーの時間構造を用い、電荷・スピン・格子のダイナミクス観測を行った。特に、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）するようなポンププローブ型により、 CuWO_4 、 SmS 、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ などの電子ダイナミクスを明らかにした。また、 LaVO_3 薄膜の電圧印加下でのバナジウムの価数や、高圧下での FePt の結晶構造を解明した。

II 遷移金属化合物の新しい電子状態
Novel electronic structures of transition-metal compounds

和達大樹
Wadati, H.

遷移金属化合物において、新しい電子状態を探求した。特に、 EuSn_2As_2 バルク単結晶を合成し、磁性と Eu 価数の測定、超伝導の可能性の検証などを行った。ペロブスカイト型鉄酸化物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ 多結晶については、メスバウアー分光やラマン散乱測定により、秩序状態の探索を行った。そのほかにも、遷移金属酸化物の薄膜について、特に YBaCo_2O_x 、 SmO 、 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ などのバルクと異なる電子状態を放射光 X 線による光電子分光、吸収分光、共鳴回折などにより明らかにした。

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、 $10 \text{ keV} <$ 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 Yohei Uemura, Ahmed S. M. Ismail, Sang Han Park, Soonnam Kwon, Minseok Kim, Yasuhiro Niwa, Hiroki Wadati, Hebatalla Elnaggar, Federica Frati, Ties Haarman, Niko Hoppel, Nils Huse, Yasuyuki Hirata, Yujun Zhang, Kohei Yamagami, Susumu Yamamoto, Iwao Matsuda, Tetsuo Katayama, Tadashi Togashi, Shigeki Owada, Makina Yabashi, Ufuk Halisdemir, Gertjan Koster, Toshihiko Yokoyama, Bert M. Weckhuysen, and Frank M. F. de Groot: "Femtosecond Charge Density Modulations in Photoexcited CuWO_4 ", *J. Phys. Chem. C* **125**, 7329-7336 (2021).
- I-2 H. Wadati, Y. Zhang, H. Setoyama, Y. Hotta, and R. Nemoto: "Operando XAFS Measurements of V-oxide Thin-film Devices Under Electric Voltages", *Adv. X-Ray. Chem. Anal. Japan* **52**, 161-166 (2021).
- I-3 和達大樹: X線で見えるスピンのダイナミクス、日本磁気学会・第75回スピントロニクス専門研究会 (2020年7月22日)
- I-4 村主圭佑、阪永裕士、和達大樹、新船幸二、吉田晴彦、堀田育志、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3/\text{p-Si}(100)$ 接合の順方向電流-電圧特性の温度依存性、2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会 (2020年9月8日)
- I-5 岡井啓輔、三浦紘大、安部弘隆、高橋龍之介、河口沙織、平尾直久、関剛齋、高梨弘毅、大村訓史、福井宏之、和達大樹、 L_{10} 型 FePt の高圧下 X線回折による結晶構造観測、日本物理学会 2020年秋季大会 (2020年9月10日)
- I-6 和達大樹、Y. Zhang、瀬戸山寛之、堀田育志、根元亮一、バナジウム酸化物薄膜デバイスの電圧印加中の XAFS 測定、第56回 X線分析討論会 (2020年10月29日)
- I-6 和達大樹、Ultrafast photoinduced valence dynamics in $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ 、令和2年度新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会 (2020年12月24日)
- I-8 柴田友里亜、中村拓人、渡邊浩、山神光平、平田靖透、池田啓祐、Yujun Zhang、和達大樹、井村敬一郎、鈴木博之、佐藤憲昭、木村真一、光励起価数転移を示す SmS の時間分解 X線吸収分光、第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2021年1月9日)
- I-9 山神光平、Yujun Zhang、山本航平、上田大貴、Urs Staub、Sang Han Park、Soonnam Kwon、三村功次郎、光田暁弘、和田裕文、和達大樹、時間分解軟 X線吸収分光を用いた価数転移化合物 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ の Eu4f 電子ダイナミクス、第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2021年1月9日)
- I-10 岡井啓輔、三浦紘大、安部弘隆、高橋龍之介、河口沙織、平尾直久、関剛齋、高梨弘毅、大村訓史、福井宏之、和達大樹、 L_{10} 型 FePt の高圧下 X線回折による結晶構造観測、第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2021年1月10日)
- I-11 谷佳樹、高橋龍之介、山崎未南斗、安部弘隆、鈴木郁美、菅大介、島川祐一、和達大樹、カー顕微鏡による NiCo_2O_4 薄膜の磁区観察、日本物理学会第76回年次大会 (2021年3月)
- I-12 安部弘隆、高橋龍之介、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、レーザー照射下での GdFeCo 薄膜の磁区の観察、日本物理学会第76回年次大会 (2021年3月13日)

- I-13 山崎未南斗, 高橋龍之介, 石井順久, 和達大樹, シリコンのポンププローブ時間分解透過率測定、日本物理学会第76回年次大会(2021年3月)
- I-14 渡邊浩, 中村拓人, 柴田友里亜, 山神光平, 平田靖透, 池田啓祐, Yujun Zhang, 和達大樹, 井村敬一郎, 鈴木博之, 佐藤憲昭, 木村真一、SmSのX線吸収分光を用いた光励起価数転移ダイナミクス、日本物理学会第76回年次大会(2021年3月)
- I-15 安部弘隆, 高橋龍之介, 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、レーザー照射下でのカー顕微鏡によるGdFeCo薄膜の磁区の観察、2021年第68回応用物理学会春季学術講演会(2021年3月16日)
- II-1 Shoya Sakamoto, Kenichi Kaminaga, Daichi Oka, Ryu Yukawa, Masafumi Horio, Yuichi Yokoyama, Kohei Yamamoto, Kou Takubo, Yosuke Nonaka, Keisuke Koshiishi, Masaki Kobayashi, Arata Tanaka, Akira Yasui, Eiji Ikenaga, Hiroki Wadati, Hiroshi Kumigashira, Tomoteru Fukumura, Atsushi Fujimori: "Hard and soft x-ray photoemission spectroscopy study of the new Kondo system SmO thin film", Phys. Rev. Materials **4**, 095001-1-5 (2020).
- II-2 Yujun Zhang, Yong Zheng Luo, Liang Wu, Motohiro Suzuki, Qinghua Zhang, Yasuyuki Hirata, Kohei Yamagami, Kou Takubo, Keisuke Ikeda, Kohei Yamamoto, Akira Yasui, Naomi Kawamura, Chun Lin, Keisuke Koshiishi, Xin Liu, Jinxing Zhang, Yasushi Hotta, X. Renshaw Wang, Atsushi Fujimori, Yuanhua Lin, Cewen Nan, Lei Shen, and Hiroki Wadati: "Interfacial-hybridization-modified Ir ferromagnetism and electronic structure in LaMnO₃/SrIrO₃ superlattices", Phys. Rev. Res. **2**, 033496-1-9 (2020).
- II-3 K. Yamagami, K. Ishii, Y. Hirata, K. Ikeda, J. Miyawaki, Y. Harada, M. Miyazaki, S. Asano, M. Fujita, and H. Wadati, "Localized character of charge excitations for La_{2-x}Sr_xNiO_{4+d} revealed by oxygen K-edge resonant inelastic x-ray scattering", Phys. Rev. B **102**, 165145-1-7 (2020).
- II-4 Kohei Oyama, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Yasuo Narumi, Masayuki Hagiwara, Ryunosuke Takahashi, Hiroki Wadati, Hiroyuki Setoyama, and Koichi Kindo: "Ga substitution effect on the valence transition of Eu₂Pt₆Al₁₅", J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 114713-1-7 (2020).
- II-5 Shin-ichi Tanaka, Hiroki Wadati, Kazuhisa Sato, Hidehiro Yasuda, and Hirohiko Niioka, "Red-Fluorescent Pt Nanoclusters for Detecting and Imaging HER2 in Breast Cancer Cells", ACS Omega **5**, 37, 23718-23723 (2021).
- II-6 Akira Chikamatsu, Tsukasa Katayama, Takahiro Maruyama, Miho Kitamura, Koji Horiba, Hiroshi Kumigashira, Hiroki Wadati, and Tetsuya Hasegawa: "Investigation of the electronic states of A-site layer-ordered double perovskite YBaCo₂O_x (x = 5.3 and 6) thin films by x-ray spectroscopy", Appl. Phys. Lett. **118**, 012401-1-4 (2021).
- II-7 Hideki Matsuoka, Stewart Edward Barnes, Jun'ichi Ieda, Sadamichi Maekawa, Mohammad Saeed Bahramy, Bruno Kenichi Saika, Yukiharu Takeda, Hiroki Wadati, Yue Wang, Satoshi Yoshida, Kyoko Ishizaka,

- Yoshihiro Iwasa, and Masaki Nakano, "Spin-Orbit-Induced Ising Ferromagnetism at a van der Waals Interface", *Nano Lett.* **21**, 1807-1814 (2021).
- II-8 K. Yamagami, Y. Fujisawa, B. Driesen, C. H. Hsu, K. Kawaguchi, H. Tanaka, T. Kondo, Y. Zhang, H. Wadati, K. Araki, T. Takeda, Y. Takeda, T. Muro, F. C. Chuang, Y. Niimi, K. Kuroda, M. Kobayashi, and Y. Okada, "Itinerant ferromagnetism mediated by giant spin polarization of the metallic ligand band in the van der Waals magnet Fe_5GeTe_2 ", *Phys. Rev. B* **103**, L060403-1-6 (2021).
- II-9 Haruka Yoshino, Kohei Yamagami, Hiroki Wadati, Hirona Yamagishi, Hiroyuki Setoyama, Sayuri Shimoda, Akio Mishima, Benjamin Le Ouay, Ryo Ohtani, and Masaaki Ohba, "Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-Bridged Metal-Organic Frameworks upon Water Adsorption", *Inorg. Chem.* **60**, 3338-3344 (2021).
- II-10 山神光平, Driesen, 藤澤唯太, H. Hsu, 川口海周, 田中宏明, 黒田健太, 近藤猛, Y. Zhang, 和達大樹, 荒木恒星, 武田崇仁, 小林正起, 竹田幸治, 室隆桂之, C. Chuang, 岡田佳憲、軟 X 線磁気円二色性で観測したファンデルワールス強磁性体 Fe_5GeTe_2 の混成由来による配位子のスピンの偏極状態、日本物理学会 2020 年秋季大会 (2020 年 9 月 8 日)
- II-11 芝田悟朗, 毛司辰, 池田啓祐, 和達大樹, 齋藤智彦, 片山司, 長谷川哲也, 藤森淳、薄膜化により磁気転移温度を上昇させたマルチフェロイック物質 $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ の X 線磁気円・線二色性、日本物理学会 2020 年秋季大会 (2020 年 9 月 8 日)
- II-12 高橋龍之介, 永澤延元, 池田修悟, 小林寿夫, 和達大樹, EuSn_2As_2 の合成と超伝導物性、日本物理学会 2020 年秋季大会 (2020 年 9 月 10 日)
- II-13 山神光平, 石井賢司, 山本航平, 岡本淳, Di-Jing Huang, 山岸弘奈, 井口弘章, 高石慎也, 山下正廣, 和達大樹、共鳴非弾性軟 X 線散乱を用いたハロゲン架橋ニッケル錯体 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の磁気励起分散、日本物理学会 2020 年秋季大会 (2020 年 9 月)
- II-14 高橋龍之介, 谷佳樹, 永澤延元, 池田修悟, 北尾真司, 瀬戸誠, 大槻太毅, 吉田鉄平, 高木康多, 保井晃, 山口明, 住山昭彦, 小林寿夫, 和達大樹、 EuSn_2As_2 の合成と Eu 価数の探索、日本物理学会第 76 回年次大会 (2021 年 3 月 13 日)
- II-15 小野瀬雅穂, 高橋英史, 齊藤高志, 神山崇, 高橋龍之介, 和達大樹, 北尾真司, 瀬戸誠, 佐賀山基, 山崎裕一, 佐藤拓朗, 賀川史敬, 石渡晋太郎、ペロブスカイト型鉄酸化物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{2/3}\text{La}_{1/3}\text{FeO}_3$ におけるスピン・電荷変調の解明、日本物理学会第 76 回年次大会 (2021 年 3 月 13 日)
- III-1 R. Tanaka, T. Sakamaki, E. Ohtani, H. Fukui, S. Kamada, A. Suzuki, S. Tsutsui, H. Uchiyama, and A.Q.R. Baron. The sound velocity of wüstite at high pressures: implications for low-velocity anomalies at the base of the lower mantle. *Progress in Earth and Planetary Science* **7**, 23 (2020).
- III-2 H. Fukui, A. Yoneda, S. Kamada, H. Uchiyama, S. Tsutsui, N. Hirao, A.Q.R. Baron. Elasticity of single-crystal NaCl under high pressure: Simultaneous measurement of x-ray inelastic scattering and diffraction.

- High Pressure Research **40**, 465-477 (2020).
- III-3 H. Fukui. Oxygen K-edge X-ray Raman spectroscopy for solid oxygen up to 140 GPa with hard X rays. SPring-8/SACLA Research Frontiers 2019, 40-41 (2020).
- III-4 藤原佑気、福井宏之、有馬 寛、大高 理、竹内 晃久 高傾斜ラミノグラフィによる不完全トモグラフィイメージの補完. SPring-8/SACLA 利用研究成果集 **8**, 483-488 (2020).
- III-5 H. Fukui “Single crystal elasticity of minerals under high-pressure conditions determined by inelastic x-ray scattering” JpGU-AGU joint meeting 2020, オンライン 2020年6月12-16日
- III-6 福井宏之、米田明、鎌田誠司、内山裕士、平尾直久、バロン アルフレッド:「X線非弾性散乱による NaCl B1 相の単結晶弾性定数の圧力変化」, 第 61 回高压討論会, オンライン 2020年12月2-4日

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YNAMIKS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 (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
- 3 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
- 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: 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
- 5 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
- 6 科学研究費補助金 (2020~2022 年度) 基盤研究(A) 課題番号: 20H00187
研究課題 地球核領域での絶対圧力スケールの構築
研究代表者 大谷栄治
研究分担者 福井宏之
- 7 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

- 8 山田科学振興財団 研究援助（2019～2020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
- 9 日立金属・材料科学財団 研究助成（2020年度）
研究課題 ナノイメージングのための金属ナノ粒子強磁性の放射光X線による追究
研究代表者 和達大樹
- 10 旭硝子財団 研究助成(若手継続グラント)（2020～2022年度）
研究課題 スピンドYNAMICS解明のための時間空間元素分解軟X線カー効果の開発
研究代表者 和達大樹
- 11 三菱財団 自然科学研究助成（2020～2021年度）
研究課題 実験室レーザーの高次高調波軟X線で解明するレーザー励起磁化反転
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
Tahara, K., Ozawa, Y., Abe, M.

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

発表論文 List of Publications

- I-1 “A pyrazine-bridged trimer of oxo-centered triruthenium-carbonyl clusters and the supramolecular assembly built from multiple non-covalent contacts” Keita Daicho, Yoshiki Ozawa, Kuniyoshi Sugimoto, and Masaaki Abe, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **2020**, 67, 2225-2232.
- I-2 “Dinuclear triple-stranded helicates composed of tetradentate ligands with Al(III) chromophores: optical resolution and multicolor circularly polarized luminescence properties” Toshikazu Ono, Kohei Ishihama, Ai Taema, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2020**, 60, 2614-2618.
- I-3 “Dinuclear triple-stranded helicates comprising Al(III), Ga(III), or In(III) and a hydrazine-linked bisiminopyrrolyl ligand: synthesis, structure, optical resolution, and chiroptical properties” Kohei Ishihama, Toshikazu Ono, Toru Okawara, Takunori Harada, Kiyonao Furusho, Masashi Hasegawa, Yuki Nojima, Taro Koide, Masaaki Abe, and Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 573-578.
- I-4 「混合原子価オキソ架橋ルテニウム三核錯体の電子状態の評価」 森野喬・小澤芳樹・田原圭志朗・堀田育志・和達大樹・杉本邦久・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020, 09).
- II-1 「ベイポクロミック・クリスタル ～揮発性有機化合物(VOCs)に応答する発光分子マテリアルの開発～」 池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- II-2 「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, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- II-3 「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, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- 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 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

- II-5 「ピリジルチアゾール配位子をもつハロゲン架橋銅(I)二核錯体の合成、構造と固体発光サーモクロミズム」梶原光稀・松田雄貴・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021, 03).
- III-1 "Solid-state high-pressure chemistry of coordination clusters: structural dynamics and piezochromic luminescence" Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-2 「シクロファンを有する有機ボロン錯体の静水圧変化によるフルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 2020 年 web 光化学討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-3 「シクロファン部を有するボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム挙動」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 39 回固体・表面光化学討論会 (オンライン, 2020. 11).
- III-4 「シクロファン部を有する有機ボロン錯体の刺激応答性フルオロクロミズム」大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 基礎有機化学若手オンラインシンポジウム (オンライン, 2020. 11).
- III-5 「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・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本結晶学会 2020 年会 (オンライン, 2020. 11).
- III-6 「ヨード基またはシクロファン部をもつ有機ボロン錯体の静水圧依存性フルオロクロミズム」太田英輔・阿利拓夢・山本俊・田中未来・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・大垣拓也・松井康哲・池田浩, 第 47 回有機典型元素化学討論会 (オンライン, 2020. 12).
- III-7 「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, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- III-8 「銅(I)非対称二核錯体の温度、すり潰し、および静水圧を用いた固体フォトルミネッセンスの制御」宮下花・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- III-9 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体の結晶の圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・阿利拓夢・山本俊・宮下花・鼻一隆・飯田洋輝・小澤芳樹・阿部正明・佐藤寛泰・太田英輔・松井康哲・池田浩, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-1 "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-2 "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, and Masaaki Abe, *Chemical Papers*, **2020**, 74, 3717-3725.
- IV-3 "A cuboidal Cu₄S₄ cluster supported by bulky iminothiolate ligands: synthesis, solid-state structure, and solution study" Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Hidetoshi Kiyooka, Katutaka Nobori, Keishiro Tahra, Toshikazu Ono, and Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, 94, 616-622.
- IV-4 "Adduct Formation of Lithium and Decaniobate" Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, Advance Publication.
- IV-5 「分子間相互作用の制御に基づく金属多核錯体の発光バイポクロミック応答性」井上晴貴・山下悠雅・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).

- IV-6 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銀(I), 銅(I)六核錯体結晶」井上晴貴・山下悠雅・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-7 「近赤外発光を示す多核金属錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」昇一隆・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- V-1 “Steric effect of halogen substitution in an unsymmetrical benzothienobenzothiophene organic semiconductor” Tomofumi Kadoya, Shotaro Mano, Aoi Hori, Keishiro Tahara, Kunihisa Sugimoto, Kazuya Kubo, Masaaki Abe, Hiroyuki Tajima, and Jun-ichi Yamada, *Organic Electronics*, **2020**, *78*, 105570.
- V-2 “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-3 “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-4 “Immobilizing a π -conjugated catecholato framework on surfaces of SiO₂ insulator films via a one-atom anchor of a platinum metal center to modulate organic transistor performance” Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Fujisawa, Yoshiki Ozawa, Hiroyuki Tajima, Noriaki Toyoda, Yuichi Haruyama, and Masaaki Abe, *Inorganic Chemistry*, **2020**, *59*, 17945–17957.
- V-5 「レドックス活性な単分子膜を有する不揮発性有機メモリの開発 ～分子一層で機能するフローティングゲート～」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2020 (オンライン, 2020. 10).
- V-6 "Preparation of self-assembled monolayers of π -extended catecholate complexes of Pt(II) on SiO₂ insulator films toward organic transistor application" Keishiro Tahara, Yuya Ashihara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-7 「フェロセン部位を有する自己組織化単分子膜を浮遊ゲートとして用いた不揮発性有機トランジスタメモリの開発」池田貴志・田原圭志朗・角屋智史・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-8 「酢酸コバルト(II)を用いた C(sp³)-H 結合のアセトキシ化とシクロメタル化 Co(III)錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-9 「フェニル基をペンダントして含むシクロメタル化 Pt(II)錯体の合成と光物理的性質」山田紗智・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 70 回討論会 (オンライン, 2020. 09).
- V-10 「絶縁膜表面での金属錯体単分子膜の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗, 第 8 回 SPring-8 次世代先端デバイス研究会／第 56 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ (オンライン, 2021. 03).
- V-11 「ピリジル基を導入した非対称型ベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の合成をルイス酸との複合体の発光特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・久枝良雄・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第 101 春季年会 (オンライン, 2021. 03).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

池田貴志：ベンゾチエノベンゾチオフェン骨格を利用した有機デバイス材料の開発

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

井上晴貴：金属多核錯体の分子間相互作用に基づく発光ペイポクロミック応答性

竹崎駿：シクロメタル化 Co 錯体の単離と電気化学特性の探索

鼻一隆：可視・近赤外発光を示す貨幣金属多核錯体の励起状態操作と固体発光ピエゾクロミズム

松田雄貴：蒸気誘起発光特性を示す新規ルテニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動

宮下花：ヨウ化銅(I)多核錯体結晶における発光サーモ・メカノ・ピエゾクロミズムと分子変形の相関

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 新学術領域研究 (研究領域提案型) 平成 28～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
- 2 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
- 3 令和二年度物質・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 遷移金属二核錯体の光物理的性質の解明と可視光駆動 C-H 結合官能基化
研究代表者 阿部正明
- 4 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
- 5 第 42 回日本板硝子材料工学助成会 研究助成
研究課題 レドックス活性な金属錯体を利用したシリコン酸化膜の化学修飾法の開拓と有機電界効果トランジスタにおけるゲート絶縁膜への応用
研究代表者 田原圭志朗

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 Yuki Shibayama (東北大)・Tomohiko Hojo (東北大)・Motomichi Koyama (東北大)・Hiroyuki Saitoh・Ayumi Shiro (量研)・Ryo Yasuda (量研)・Takahisa Shobu (原子力機構)・Takashi Matsuno (鳥取大)・Eiji Akiyama (東北大) : Effects of stress and plastic strain on hydrogen embrittlement fracture of a U-bent martensitic steel sheet, *ISIJ International*, 61, 1322–1329 (2021)
- I-2 Hayato Nishimura (東北大)・Tomohiko Hojo (東北大)・Saya Ajito (東北大)・Yuki Shibayama (東北大)・Motomichi Koyama (東北大)・Hiroyuki Saitoh・Ayumi Shiro (量研)・Ryo Yasuda (量研)・Takahisa Shobu (原子力機構)・Eiji Akiyama (東北大) : Effects of Residual Stress on Hydrogen Embrittlement of a Stretch-Formed Tempered Martensitic Steel Sheet, *ISIJ International*, 61, 1170–1178 (2020)
- I-3 Tomohiko Hojo (東北大)・Eiji Akiyama (東北大)・Hiroyuki Saitoh・Ayumi Shiro (量研)・Ryo Yasuda (量研)・Takahisa Shobu (原子力機構)・Junichiro Kinugasa (神戸製鋼)・Fumio Yuse (神戸製鋼) : Effects of Residual Stress and Plastic Strain on Hydrogen Embrittlement of a Stretch-Formed TRIP-aided Martensitic Steel Sheet, *Corrosion Science*, 177, 108957 (2020)
- I-4 Tomohiko Hojo (東北大)・Bakuya Kumai (東北大)・Motomichi Koyama (東北大)・Eiji Akiyama (東北大)・Hiroyuki Waki (岩手大)・Hiroyuki Saitoh・Ayumi Shiro (量研)・Ryo Yasuda (量研)・Takahisa Shobu (原子力機構)・Akihiko Nagasaka (東北大) : Hydrogen embrittlement resistance of pre-strained ultra-high-strength low alloy TRIP-aided steel, *International Journal of Fracture*, 224, 253–260 (2020)
- I-5 Hiroyuki Saitoh・Masahiro Morimoto・Tetsu Watanuki・Toyoto Sato (東北大)・Shigeyuki

- Takagi (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大) : Hydrogenation reaction of Co_3Ti alloy under high pressure and high temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 33675–33680 (2020)
- I-6 Hiroyuki Saitoh・Akihiko Machida (量研)・Riko Iizuka-Oku (東大)・Takanori Hattori (原子力機構)・Asami Sano-Furukawa (原子力機構)・Ken-ichi Funakoshi (総合科学研究機構)・Toyoto Sato (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大)・Katsutoshi Aoki (東大) : Crystal and Magnetic Structures of Double Hexagonal Close-Packed Iron Deuteride, *Scientific Reports*, 10, 9934 (2020)
- I-7 Hiroyuki Saitoh・Akihiko Machida (量研)・Takanori Hattori (原子力機構)・Asami Sano-Furukawa (原子力機構)・Ken-ichi Funakoshi (総合科学研究機構)・Toyoto Sato (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大)・Katsutoshi Aoki (東大) : Neutron diffraction study on the deuterium composition of nickel deuteride at high temperatures and high pressures, *Physica B*, 587, 412153_1–6 (2020)
- I-8 齋藤寛之・町田晃彦 (量研)・佐藤豊人 (東北大)・高木成幸 (東北大)・折茂慎一 (東北大) : 放射光を利用した新規水素化物の高温高压合成研究, *セラミックス*, 56, 68–71 (2021)

物質科学専攻

博士前期過程

野牛政伸 : アルミニウム–第 10 族元素合金の高温高压水素化反応の探索

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

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費助成事業 (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 半導体結晶成長中の放射光その場 X 線回折

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

佐々木 拓生
SASAKI, Takuo

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

発表論文 List of Publications

- I-1 Jumpei Yamada (名城大), Yuki Ueda (名城大), Takahiro Maruyama (名城大), Seiji Fujikawa (量研), Takuo Sasaki, Masamitsu Takahashi (量研), Shigeya Naritsuka (名城大) : Effect of crystallization of Ni catalyst on direct precipitation of multilayer graphene using W capping layer, *J. Cryst. Growth* 555, 125969/1-7 (2021).
- I-2 Hidetoshi Suzuki (宮崎大), Fumitaro Ishikawa (愛媛大), Takuo Sasaki and Masamitsu Takahashi (量研) : Coherent strain evolution at the initial growth stage of AlN on SiC(0001) proved by in-situ synchrotron X-ray diffraction, *Appl. Phys. Express* 13, 055501 (2020).
- I-3 Seiya Fuke (関西学院大), Takuo Sasaki, Masamitsu Takahashi (量研), Hiroki Hibino (関西学院大) : In-situ X-ray diffraction analysis of GaN growth on graphene-covered amorphous substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, 070902/1-4 (2020).
- I-4 Shigeya Naritsuka (名城大), Jumpei Yamada (名城大), Yuki Ueda (名城大), Asato Nakashima (名城大), Tatsuya Kashio (名城大), Takahiro Maruyama (名城大), Seiji Fujikawa (量研), Takuo Sasaki, Masamitsu Takahashi (量研) : X-ray in situ observation of graphene precipitating directly on sapphire substrate with and without Ti capping layer, *J. Cryst. Growth* 549, 125861/1-9 (2020).
- I-5 佐々木 拓生、高橋 正光 (量研) : 放射光 X 線散乱による窒化物薄膜成長表面のその場構造解析、第 81 回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン)、2020
- I-6 横山 晴香 (工学院大)、山口 智広 (工学院大)、佐々木 拓生、大野 颯一郎 (工学院大)、木口 賢紀 (東北大)、比留川 大輝 (工学院大)、藤川 誠司 (量研)、高橋 正光 (量研)、

尾沼 猛儀 (工学院大)、本田 徹 (工学院大) : GaInN/GaN 成長時の格子緩和過程に対する Si アンチサーファクタント効果、第 81 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン)、2020

- I-7 佐々木 拓生 : 放射光による結晶成長のオペランド計測と「次世代」の方向性、科学技術未来戦略ワークショップ (オンライン)、2020
- I-8 日比野 浩樹 (関西学院大)、福家 聖也 (関西学院大)、佐々木 拓生 : 二次元物質上での GaN 成長のその場観察、JAEA 物質科学センターシンポジウム (オンライン)、2020
- I-9 Takuo Sasaki and Masamitsu Takahashi (量研) : III-Nitride growth dynamics studied by in situ X-ray diffraction, The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8), online, 2021
- I-10 Tomohiro Yamaguchi (工学院大), Takuo Sasaki, Takanori Kiguchi (東北大), Soichiro Ohno (工学院大), Hiroki Hirukawa (工学院大), Ryosuke Yoshida (工学院大), Takeyoshi Onuma (工学院大), Tohru Honda (工学院大), Masamitsu Takahashi (量研), Tsutomu Araki (立命館大), Yasushi Nanishi (立命館大) : In situ XRD RSM measurements in MBE growth of GaInN film with low-temperature GaInN buffer layer, The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8), online, 2021
- I-11 横山 晴香 (工学院大)、山口 智広 (工学院大)、佐々木 拓生、大野 颯一郎 (工学院大)、木口 賢紀 (東北大)、比留川 大輝 (工学院大)、藤川 誠司 (量研)、高橋 正光 (量研)、尾沼 猛儀 (工学院大)、本田 徹 (工学院大) : GaN 上 GaInN 膜成長初期の Si 層挿入数に対する格子緩和過程の変化、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン)、2021
- I-12 福家 聖也 (関西学院大)、佐々木 拓生、川合 良知 (関西学院大)、日比野 浩樹 (関西学院大) : グラフェンを用いた GaN リモートエピタキシーのその場 XRD 解析、第 68 回応用物理学会春季学術講演会 (オンライン) 2021

大学院物質理学研究科

博士前期課程

杉谷寛弥 : 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

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 佐々木 拓生ほか
- 2 科学研究費補助金 (令和 1~令和 3) 基盤研究 (C) 課題番号 : 19K05298
研究課題 グラフェンを利用した窒化物自立基板の開発
研究代表者 佐々木 拓生
- 3 科学研究費補助金 (令和 2~令和 4) 基盤研究 (C) 課題番号 : 20K05348
研究課題 In 系窒化物半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるヘテロ界面制御技術の構築
研究代表者 山口 智広 (工学院大) 研究分担者 佐々木 拓生ほか

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 N. Boudjemia, K. Jankala, R. Puttner (ソルボンヌ大), T. Gejo, L. Journal (ソルボンヌ大), Y. Kohmura (理研), M. Huttula, M. N. Piancastelli, M. Simon (ソルボンヌ大), M. Oura (理研) : Deep-core photoionization of krypton atoms below and above the 1s ionization threshold, *Phys. Rev. A*, 101, 053405 (2020)
- I-2 S. Kosugi, F. Koike, M. Iizawa (上智大), M. Oura (理研), T. Gejo, K. Tamasaku (理研), J. R. Harries (原研), R. Guillemin, M. N. Piancastelli, M. Simon (ソルボンヌ大), Y. Azuma (上智大): Fluorescence time delay in multistep Auger decay as an internal clock, *Phys. Rev. Lett.*, 124, 183001 (2020)
- I-3 S. Kosugi, F. Koike (上智大), T. Nagayasu, F. Hosseini, J. Martins, T. Marchenko, O. Travnikova (パリ・ソルボンヌ大), M. Oura (理研), T. Gejo, J. R. Harries (原研), J. D. Bozek, K. Ito (Soleile), E. Sokell (ダブリン大), S. Fritzsche (ヘルムホルツ研究所), M. N. Piancastelli, M. Simon (ソルボンヌ大), Y. Azuma (上智大) : Strong configuration interaction in the 3p photoelectron spectrum of Kr, *Phys. Rev. A*, 101, 042505 (2020)
- I-4 益田遼太郎・大高咲希・下條竜夫・竹内佐年・足立純一 (高エネ研)・星野正光 (上智大)・樋川智洋・宮崎康典・佐野雄一・竹内正行 (原研): 「マイナーアクチノイド分離用抽出剤 HONTA の電子構造に関する研究」、日本原子力学会2021年春の年会、オンライン開催、2021年3月
- II-1 M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki (富山大), H. Kuramochi (理研), S. Takeuchi, T. Tahara (理研) : Coherent vibration and femtosecond dynamics of the platinum complex oligomers upon intermolecular bond formation in the excited state, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 59, 23154 - 23161 (2020)
- II-2 P. Kumar, H. Kuramochi (理研), S. Takeuchi, T. Tahara (理研) : Time-domain observation of surface-enhanced coherent Raman scattering with $10^5 - 10^6$ enhancement, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 11, 6305 - 6311 (2020)
- II-3 H. Kuramochi (理研), G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto (青学大), S. Kanegawa, O. Sato (九大), S. Takeuchi, T. Tahara (理研) : Femtosecond polarization switching of [CrCo] dinuclear complex crystals, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 59, 15865 - 15869 (2020)
- II-4 田原進也 (理研)・栗原 里佳・小島 慧一 (岡山大)・倉持光 (理研)・竹内佐年・須藤雄気 (岡山大)・田原太平 (理研) : 「Triggers of primary protein dynamics in photoreceptor proteins」、生物物理学会、シンポジウム “Diversity of photobiology; from molecules to organisms”、オンライン開催、2020年9月
- III-1 相賀則宏・竹内佐年 : 「中空ファイバーを用いた極短パルス光伝送の試み」、兵庫県立大学 知の交流シンポジウム 2020、WEB 開催、2020年9月
- III-2 相賀則宏 : 「赤外可視和周波分光による結晶氷薄膜内の水分子配向の観測」(招待講演)、一般社団法人レーザー学会学術講演会第41回年次大会、オンライン開催、2021年1月
- III-3 相賀則宏・竹内佐年 : 「ペンタセン誘導体分子膜のトンネル電流誘起発光分光」、日本物理学会第76回年次大会、オンライン開催、2021年3月

物質科学専攻

博士前期課程

田中結花 : 短パルス X 線による希ガス原子の多価イオン化過程の研究

科学研究費補助金等

- 1 兵庫県立大学特別研究助成金(令和2年度) 先導研究 A (個人)

- 研究課題 マイナーアクチノイド抽出剤 HONTA の電子状態および構造の研究
研究代表者 下條竜夫
- 2 科学研究費補助金 (令和元年度～4年度) 基盤研究 (A) 課題番号 19H00889
研究課題 探針増強電場を用いた単一分子の非線形および時間分解分光方法論の開拓
研究代表者 竹内佐年
- 3 科学研究費補助金 (令和元年度～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

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・下垣実央
Sugimura, T., Fujita, M., Shimogaki, 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・下垣実央・杉村高志
Fujita, M., Shimogaki, M., Sugimura, T.

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

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

発表論文 List of Publications

- I-1. T. Kuri, Y. Mizukami, M. Shimogaki, M. Fujita: Oxetane Intermediate during a Direct Aldol Reaction: Stereoselective [5 + 1] Annulation Affording Tetralines, *Org. Lett.* **22**, 7613–7616 (2020).
- I-2. M. Shimogaki, A. Takeshima (京大), T.Kano (京大), K. Maruoka (京大): Enantioselective synthesis of monosaccharide analogues by two-step sequential enamine catalysis: benzoyloxylation and aldol reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2028–2032 (2020).
- I-3. A. Takeshima (京大), M. Shimogaki, T. Kano (京大), K. Maruoka (京大), Development of Ketone-Based Brominating Agents (KBA) for the Practical Asymmetric α -Bromination of Aldehydes Catalyzed by Tritylpyrrolidine. *ACS Catal.* **10**, 5959–5963 (2020).
- II-1. B. Kim, M. Nakatsuji, T. Mameda, T. Kubota, M. Fujita, T. Sugimura, Y. Okamoto: Kinetic Analysis of Enantioselective Hydrogenation of 2,3-(*E*)-Diarylpropenoic Acids over a Chiral Cinchona Alkaloid-Modified Pd/C Catalyst, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 163–175 (2020)
- II-2. M. Nakatsuji, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Kinetic Analysis of the Asymmetric Hydrogenation of (*E*)-2,3-diphenylpropenoic acid over Cinchonidine Derivative-Modified Pd/C: Quinoline Ring Modification, *Catal. Sci. Techn.* **10**, 6573–6582 (2020).

大学院理学研究科

博士後期課程

キムボクン：キラル CD 修飾 Pd 触媒不斉水素化反応の速度論的研究

博士前期課程

水上佳彦：アルドール反応を経るテトラリン生成反応の開発

科学研究費補助金等

- 令和 2 年度特別研究助成金（若手研究者支援）
研究課題 新規求電子型超原子価臭素の合成と酸化反応への応用
研究代表者 下垣実央
- 女性研究者研究活動助成金
研究課題 オキセタン中間体を經由する立体選択的アルドールー環化連続反応の開発
研究代表者 下垣実央

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の開発研究を行っている。本年度は、マイクロウエルとマイクロ電極を融合させた、個々の細胞の電気特性の時間変化の追跡が可能な電極デバイスを実現させた。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、化学物質による細胞の活性化のモニタリングに成功した。また、電極と細胞やタンパク質などのバイオ材料との親和性向上のために、電解重合法を用いた電極表面の改質技術の開発も行っている。

II 誘電泳動による自在な細胞操作技術の開発

Flexible manipulation with living cells based on dielectrophoresis

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

誘電泳動を基軸とした、細胞を超高速で自在に操作する技術を活用し、簡便および高効率に「細胞アレイを創る」、「細胞アレイから目的の細胞を回収する」を行っている。本年度は、マウスより単離した脾臓細胞をターゲットとした。脾臓細胞アレイを数秒で作製した。細胞アレイ中での免疫分析法を確立し、目的抗体を分泌するB細胞の特定に成功した。さらに特定したB細胞を誘電泳動現象によって回収した。

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 Characterization of electric parameters of cells 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。昨年度、確立した細胞の電気回転速度の減少に基づく、非標識な細胞の分化状態の識別技術を応用して、分化誘導剤の選別を行った。細胞の回転速度を指標として、赤血球への分化誘導能を有する化合物を選別できることを示した。この手法の特徴は細胞への染色を必要とせず、評価した細胞を培養し、その後の解析に利用できる点にある。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Kawai, M. Suzuki, S. Arimoto (Panasonic Corp.), T. Korenaga (Panasonic Corp.), T. Yasukawa: Determination of membrane capacitance and cytoplasm conductivity by simultaneous electrorotation. *Analyst*. 145, 4188-4195 (2020).
- I-2 T. Yasukawa, J. Yamada (Tohoku Univ.), H. Shiku (Tohoku Univ.), T. Matsue (Tohoku Univ.), M. Suzuki: Microfluidic Separation of Blood Cells Based on the Negative Dielectrophoresis Operated by Three Dimensional Microband Electrodes. *Micromachines*, 11, 833 (2020).
- I-3 河合志希保, 鈴木雅登, 安川智之: 細胞の電気回転計測の変遷と網羅的単一細胞分析法への展開. *Chemical Sensors*. 36, 105-114 (2020).
- I-4 鈴木雅登, 河合志希保, 安川智之: 電気回転デバイス及びこれを備えた細胞評価システム. 特願2020-093819 (2020).
- I-5 寺尾和輝, 鈴木雅登, 國方亮太 (日本航空電子工業), 須田篤史 (日本航空電子工業), 井上(安田)久美 (山梨大), 伊野浩介 (東北大), 末永智一 (東北大): バイオLSIを用いたゼブラフィッシュ 胚周辺の酸素濃度計測に基づく毒性試験法の開発. 第80回分析化学討論会, 北海道教育大学 (オンライン), 2020年5月23-24日.
- I-6 河合志希保, 鈴木雅登, 平岡類 (パナソニック(株)), 安川智之: 一括電気回転と化学刺激可能なウエル型電極デバイスの開発とイオノフォアが細胞の電気回転速度に与える影響の解析. 日本分析化学会第69年会, 名古屋工業大学 (オンライン), 2020年9月16-18日.
- I-7 鈴木雅登, 安川智之: 細胞を回して, 傷つけずに細胞の種類や状態を計測. イノベーションジャパン2020, オンライン, 2020年9月28日~11月30日.
- I-8 (招待講演) 鈴木雅登: 蛍光染色不要な, 単一細胞識別用のマイクロデバイス. 兵庫県立大学知の交流連携シンポジウム2020, じばさんビル (兵庫県姫路市, オンライン), 2020年10月8日.
- I-9 (優秀発表賞) 河合志希保, 鈴木雅登, 安川智之: 一括電気回転による高スループットな細胞識別技術の構築と化学刺激に伴う電気回転速度変化のリアルタイムモニタリング. 第66回ポラログラフィおよび電気分析化学討論会, オンライン, 2020年11月26, 27日.
- I-10 (招待講演) 鈴木雅登: 電気回転を利用した単一細胞の網羅的な評価法の開発. 電気化学会東北支部第33回若手の会, オンライン, 2020年12月5-6日.
- I-11 鈴木雅登: 蛍光染色不要な, 単一細胞識別用のマイクロデバイス. メディカルジャパン大阪 関西広域連合研究成果企業家促進セミナー, オンライン, 2021年2月24-26日.
- I-12 (招待講演) 鈴木雅登: 遺伝子改変T細胞の選別に向けたマイクロデバイスの開発. 兵庫県立大学先端医工学センターフォーラム, オンライン, 2021年3月16日.
- II-1 M. Suzuki, Y. Minakuchi, F. Mizutani, T. Yasukawa: Discrimination of cell-differentiation using a cell-binding assay based on the conversion of cell-patterns with dielectrophoresis. *Biosens. Bioelectron.* 175, 112892 (2021).
- II-2 鈴木雅登, 安川智之: 誘電泳動法を利用したラベルフリーな幹細胞の識別. *BIO*.

- Clinica.* 35, 476-481 (2020).
- II-3 波多美咲, 鈴木雅登, 安川智之: 超高速細胞配列と細胞表層濃縮法を用いた抗体分泌細胞の識別と回収. 第80回分析化学討論会, 北海道教育大学(オンライン), 2020年5月23-24日.
- II-4 小野原郁海, 鈴木雅登, 磯崎勇志(三重大), 富田昌弘(三重大), 安川智之: 電極走査型誘電泳動による細胞ペアの形成と融合. 日本分析化学会第69年会, 名古屋工業大学(オンライン), 2020年9月16-18日.
- II-5 M. Hata, M. Suzuki, T. Yasukawa: Selective Trapping and Retrieval of Single Cells Using Microwell Array Devices Combined with Dielectrophoresis. Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (PRiME 2020), Honolulu, Hawaii (Online), October 04-09, 2020.
- II-6 M. Suzuki, Y. Minakuchi, Tomoyuki Yasukawa: Cell Adhesion Expelling Analysis for Discriminating the State of Differentiation in HL60 Using Dielectrophoretic Force. Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2020 (PRiME 2020), Honolulu, Hawaii (Online), October 04-09, 2020.
- II-7 (奨励賞) 小野原郁海, 鈴木雅登, 磯崎勇志(三重大), 湊元 幹太(三重大), 富田昌弘(三重大), 安川智之: 走査型ディスク電極による細胞アレイの形成と融合細胞創出への応用, 2020年度第3回関西電気化学研究会, オンライン, 2020年11月28日.
- II-8 平岡類(パナソニック(株)), 管野天(パナソニック(株)), 河合志希保, 有本聡(パナソニック(株)), 中南貴裕(パナソニック(株)), 吉岡俊彦(パナソニック(株)), 鈴木雅登, 安川智之: 誘電泳動を用いたインフルエンザウイルス検出法の開発. 第68回化学センサ研究発表会, オンライン, 2021年3月22-24日.
- II-9 林 雄貴, 鈴木雅登, 安川智之: アプタマー修飾微粒子の誘電泳動挙動の計測と検出への応用. 第68回化学センサ研究発表会, オンライン, 2021年3月22-24日.
- II-10 小野原郁海, 鈴木雅登, 磯崎勇志, 湊元幹太, 富田昌弘, 安川智之: 誘電泳動を用いた局所領域への細胞濃縮を利用した電氣的細胞融合の効率化. 電気化学会第88回大会, オンライン, 2021年3月22-24日.
- III-1 M. Aoki (Kanagwa Inst. Tech.), M. Suzuki, H. Okayama (Univ. of Tsukuba): Assessing n-back task performance of menstrual adult women.: *J. Nurs. Sci. Eng.* 8, 47-57 (2020).
- III-2 (Hot Articles) R. Takeuchi, M. Suzuki, T. Yasukawa: Electrorotation Rates of K562 Cells Accompanied by Erythroid Differentiation Induced by Sodium Butyrate. *Anal. Sci.* 37, 229-232 (2021).
- III-3 竹内梨乃, 鈴木雅登, 安川智之: 細胞質導電率に依存した電気回転現象に基づく細胞分化の評価. 日本分析化学会第69年会, 名古屋工業大学(オンライン), 2020年9月16-18日.
- III-4 竹内梨乃, 鈴木雅登, 安川智之: 脱核をともなう赤血球分化の電気回転評価法の開発. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第42回研究会, 熊本城ホール(オンライン), 2020年10月26-28日.
- III-5 末澤直之, 鈴木雅登, 安川智之: 単一細胞操作のための先鋭化したガラスキャピラリー先端における電気動力学現象. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第42回

- 研究会，熊本城ホール（オンライン），2020年10月26-28日．
- Ⅲ-6 青木真希子（神奈川工大），鈴木雅登，鈴木聡（神奈川工大），青山真悠子（筑波大），内藤紀代子（筑波大），所恭子（筑波大），今野和穂（筑波大），海野多栄子（筑波大），岡山久代（筑波大）：黄体期における月経前症候群を示す女性の気分とN-back課題遂行能の特徴．第8回看護理工学会学術集会，大阪電気通信大学（オンライン），2020年10月24，25日
- Ⅲ-7 竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之：電気回転法に基づく赤血球分化の評価法の開発．2020年度第3回関西電気化学研究会，オンライン，2020年11月28日．
- Ⅲ-8 竹内梨乃，鈴木雅登，安川智之：電気回転法を用いた化学刺激に伴う細胞活性化のリアルタイム計測．第68回化学センサ研究発表会，オンライン，2021年3月22-24日．

大学院物質理学研究科

博士後期課程

- 河合志希保：一括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
- 波多美咲：単一細胞操作技術による抗体分泌細胞の識別・分離・回収法の確立

博士前期課程

- 竹内梨乃：電気回転法を用いた細胞の状態の非標識検出法の開発
- 小野原郁海：電極走査型誘電泳動による大規模細胞アレイの構築
- 末澤直之：ガラス電極先端での電気動力学現象を利用した，生体分子濃縮法の開発
- 林 雄貴：アプタマー修飾微粒子の誘電泳動特性を利用したタンパク質検出法の開発

科学研究費補助金等

- 科学研究費補助金（令和2～令和4年度） 基盤研究B

研究課題 細胞群から極少数の標的B細胞のハイブリドーマを作製し選択的に回収する手法の開発

研究代表者 安川智之

研究分担者 鈴木雅登
- 科学研究費補助金（平成31～令和3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
- 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
- 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

5. 科学研究費補助金（平成31～令和3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
6. 令和2年度 公益財団法人JKA 研究補助
研究課題 細胞膜受容体を用いた低分子ケミカルセンサの研究開発補助事業
研究代表者 鈴木雅登
7. 令和2年度 公益財団法人川西記念新明和教育財団 研究助成金支給事業
研究課題 マイクロウエルを有した一括電気回転を用いた高免疫活性なT細胞の選別法の開発
研究代表者 鈴木雅登
8. 令和2年度 兵庫県立大学先端医工学研究センター 重点研究支援
研究課題 遺伝子改変T細胞の選別に向けたマイクロデバイスの開発
研究代表者 鈴木雅登
9. 令和2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