

# 物質科学専攻

Department of Material Science

## Theoretical Physics II

## 応用数学

### I 原子層物質を用いた電子デバイスの理論設計

Theoretical design of electronic devices based on atomic layer materials

草部浩一

Kusakabe, K.

原子層物質であるグラフェンや hBN に Ni を両面から積層させた、Ni/Graphene/Ni 構造や Ni/hBN/Ni 構造では、特異な TMR の上昇が発生する。この効果は、前者では磁気構造変調によるディラック点上のギャップ開閉効果として現れることを、後者では交差相関効果の発見として、報告した。このうち、Ni/Graphene/Ni では、3100%を超える磁気抵抗比が面内伝導度を通じて生じうる。我々は、密度汎関数法計算に基づく伝導度計算によって TMR 比を評価して、この効果を見出した。また、原子層の積層構造を進展させて、Graphene 層を置き換えた Ni/hBN/Graphene/hBN/Ni とすることで、共鳴状態が現れて、従来の設計事例より巨大な 1200 を超える TMR 比が現れうることを結論した。

### II ナノグラフェン・点欠陥ゼロモードの理論

Theory of nanographene zero modes by point-defects

草部浩一

Kusakabe, K.

グラフェンやナノグラフェン分子では、原子欠損の周囲にゼロモードが現れることがある。森下と草部らは、このゼロモードの発生を系統的に検討してきた。その結果、幾つかの法則を見出し、物質設計によってゼロモード上の電子系からハイゼンベルグスピン系を構成できることを明らかにした。その結果、量子計算リソースを与える 1次元  $S=1$  ハイゼンベルグスピン鎖を物質設計することに成功した。この系では、プロトン NMR により量子観測を実行できることを指摘した。

### III 銅酸化物超伝導体の理論設計

Theoretical design of cuprate superconductors

草部浩一

Kusakabe, K.

銅酸化物高温超伝導体のバッファ層を置き換える効果は、伝導電子が感じる有効遮蔽相互作用の強度変化としても現れる。寺西と草部らは、有効遮蔽相互作用の物質依存性と、それぞれの強度における超伝導ギャップ関数のホール濃度依存性を評価した。その結果、CuO<sub>2</sub> 面のフィリングを最適ドーブ濃度近傍に保ちながら、強い相関効果を発現しうるバッファ層物質の選択が可能であることを、数値計算によって明らかにできた。また、Hg1201 系銅酸化物での電子状態計算から、強磁性揺らぎ機構を論じ、ホールドーブによるオンサイト遮蔽クーロン相互作用の減少があって、この効果は、過剰ドーブ域における強磁性スピン揺らぎの顕在化として現れることを結論した。

## IV 正方晶 $\text{ZrO}_2$ における THz 誘起相変態の理論

Theory of structural transformation of  $\text{ZrO}_2$  by THz-light irradiation

草部浩一

Kusakabe, K.

正方晶  $\text{ZrO}_2$  では、 $\Gamma$  点光学フォノンの励起から、Klemens 過程を通じた音響フォノンモードの発生が、特に  $Z$  点近傍に現れる集積効果を通じて、結晶の不安定化と、マルテンサイト変態の動的発生に寄与することを論じた。

## V グラフェン上の PASE 分子構造の理論解析

Theoretical analysis of a PASE molecule on graphene

草部浩一

Kusakabe, K.

グラフェン表面上に吸着したリンカー分子 PASE は、周囲の液相が与える誘電応答の変調効果が、張り付いた直線状構造に相対的に屈曲した構造を安定化させることを論じた。この成果を用いて、生体物質センサーに応用する際に、リンカー分子の原子スケールでの挙動が設計可能であることを論じた。

## VI 原子スケール薄膜の光励起状態の理論解析法

Development of methods for optical excitations in atomic scale thin films

草部浩一

Kusakabe, K.

光電子顕微鏡 (PEEM) の解析結果に現れている、GaAs 表面、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  表面などの特異な表面電子励起状態の解析を進めるための理論計算法を整備した。特に、ドーピングされた GaAs スラブ構造における電子状態の精密評価が、密度汎関数法計算からワニエ関数決定を通じて行えることを示して、表面近傍の電子・正孔励起の原子スケールでの様相を議論した。

## VII 進化的アルゴリズムを用いた爆轟化学反応解析

Development of theoretical methods for detonation dynamics

草部浩一

Kusakabe, K.

進化的アルゴリズムを応用して、TNT/RDX 混晶相に現れうる酸化・還元反応を、有効的に表現する方法を開発した。特に、進化的アルゴリズムが与える演算操作の結果得られる TNT, RDX の不安定化を分子動力学計算によって明らかにして、高速反応がトリガーされる機構を明らかにした。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** Y. Wicaksono, H. Harfah, G. K. Sunnardianto, M. A. Majidi, and K. Kusakabe: “Colossal In-plane Magnetoresistance Ratio of Graphene Sandwiched with Ni Nanostructures”, RSC Adv., **12**, 13985-13991 (2022).
- I-2** H. Harfah, Y. Wicaksono, G. K. Sunnardianto, M. A. Majidi, K. Kusakabe: “High magnetoresistance of a hexagonal boron nitride-graphene heterostructure-based MTJ through excited-electron transmission”, Nanoscale Adv., **4**, 117 (2022).
- I-3** Halimah Harfah<sup>1</sup>, Yusuf Wicaksono, Gagus K. Sunnardianto, Muhammad A. Majidi, Koichi Kusakabe: “High magnetoresistance of hexagonal boron nitride-graphene heterostructure-based MTJ through excited-electron transmission”, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月 24 日)
- I-4** Yusuf Wicaksono, Halimah Harfah, Gagus K. Sunnardianto, Muhammad A. Majidi, Koichi Kusakabe: “The Importance of Interface in Controlling Mass Gapped Dirac Cone of Graphene Through Pseudospin via Magnetic Proximity Effect”, 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月 25 日)
- II-1** N. Morishita, Y. Oishi, T. Yamaguchi, K. Kusakabe: “S=1 antiferromagnetic electron-spin systems on hydrogenated phenalenyl-tessellation molecules for material-based quantum-computation resources”, Appl. Phys. Express **14**, 121005 (2021).
- II-2** N. Morishita, K. Kusakabe: “Zero-energy modes in a super-chiral nanographene network of phenalenyl-tessellation molecules”, Phys. Lett. A, **408**, 127462 (2021).
- II-3** 森下直樹, 草部浩一: フェナレニル充填型分子に基づくナノグラフェン構造における有効量子多体模型, 日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 22 日)
- III-1** S. Teranishi, K. Nishiguchi, S. Yunoki, K. Kusakabe: “Effect of on-site Coulomb repulsion on ferromagnetic fluctuations in heavily overdoped cuprates”, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 094707 (2021).
- III-2** S. Teranishi, K. Nishiguchi, K. Kusakabe: “Material Optimization of Potent High-Tc Superconducting Single-layer Cuprates”, J. Phys. Soc. Jpn., **90**, 054705 (2021).
- IV-1** 永井正也, 東谷悠平, 芦田昌明, 草部浩一, 新岡宏彦, 服部梓, 田中秀和, 磯山悟朗, 尾崎典雅: 正方晶ジルコニアの THz 誘起相変態: 紫外・中赤外光励起での照射効果, 日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 20 日)
- V-1** 大石泰弘, 草部浩一: グラフェン上吸着リンカー分子の理論的構造解析, 日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月 22 日)

- VI-1** 大内涼雅, 草部浩一, 福本恵紀, 石田邦夫第一原理計算に基づく GaAs 表面における 1 次過程光電子放出強度の評価の理論的検証, 日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月 16 日)
- VI-2** 大内涼雅, 草部浩一: 第一原理計算に基づく GaAs 表面における 1 次過程光電子放出強度の評価の理論的検証応用物理学会関西支部 2021 年度 第 2 回講演会 (2021 年 10 月 15 日)
- VII-1** Koichi Kusakabe: “Evolutionary algorithm for simulation of fast chemical reaction process”, Activity Report 2021/ Supercomputer Center, ISSP, Univ. of Tokyo, ISSN 2188-5001 (2022).

## 科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費助成事業 (科学研究費補助金) (令和元年度～令和 4 年度)  
基盤研究 (A) 課題番号: 19H00862  
研究課題 ナノ薄膜炭素材料のフォノン物性学理の深化  
研究代表者 荻博次 (大阪大学)  
研究分担者 草部浩一
- 2 文部科学省科学研究費助成事業 (科学研究費補助金) (令和 3 年度～令和 5 年度)  
基盤研究 (B) 課題番号: 21H01752  
研究課題 表面終端により異なるトポロジカル表面状態とスピン流ダイナミクス  
研究代表者 福本恵紀 (高エネルギー加速器研究機構)  
研究分担者 草部浩一
- 3 ダイセルエンジニアリング・サイエンス共同研究講座 (大阪大学基礎工学研究科)  
共同研究 (令和 3 年度)  
研究課題 1 爆轟ススの非酸化的脱水素触媒としての実用化を目指した基礎研究  
研究課題 2 分子動力学計算と進化的アルゴリズムを組み合わせた爆轟反応機構の計算科学的研究  
共同研究主担当者 阪本聡 (ダイセル)  
共同研究パートナー 草部浩一

## Theoretical Physics I

## 数理解析学

## 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 不均一な超伝導状態の磁場誘起 chiral 現象

## Field-induced Chiral Phenomena in Inhomogeneous Superconductivity

兼安 洋乃  
Kaneyasu, H.

不均一系の磁場誘起 chiral 現象について、Ginzburg-Landau 理論に基づいた研究を行った。chiral 状態を表す 2 成分の超伝導秩序変数をもつ Ginzburg-Landau 方程式を数値的に解いて、磁場中の秩序変数成分と超伝導電流の温度・磁場依存性を解析した。超伝導体端からの距離により変化する超伝導臨界温度をもつ不均一モデルを設定して、chiral 磁化軸に平行な磁場を印加した場合を調べた。この系で点群  $D_{4h}$  の  $E_u$  既約における chiral 状態について、不均一状態での磁場誘起 chiral 転移とそれに伴う常磁性 chiral 電流、スクリーニング電流の温度・磁場依存性を解析した。これらの磁場誘起 chiral 現象は、結晶構造が点群  $D_{4h}$  に属する  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  や  $D_{2h}$  の  $\text{UTe}_2$  などにおいて、超伝導が不均一な場合に可能性があることを考察した。

### 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。2021年度は、以前から取り組んできた五角形構造を含む格子系の数値的研究を更に推進すると共に、2021年度に正式運用を開始した「富岳」を大規模に用いて量子ハイゼンベルク模型の諸現象の解明に資する数値計算を行った。

### 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、中西亮介、山田尊生、古内理人、中野博生、岡本清美 : Biquadratic 相互作用のある反強磁性鎖における磁場誘起スピン液体、日本物理学会 2021 年秋季大会 ( オンライン開催, 2021 年 9 月 )
- I-2 中西亮介、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 )、坂井徹 : 異方的ボンド交代鎖の磁化過程、日本物理学会 2021 年秋季大会 ( オンライン開催, 2021 年 9 月 )
- I-3 山田尊生、中西亮介、古内理人、中野博生、兼安洋乃、岡本清美、利根川孝 ( 神戸大 )、坂井徹 : Biquadratic 相互作用のある  $S=2$  反強磁性鎖の磁化プラトー、日本物理学会 2021 年秋季大会 ( オンライン開催, 2021 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 : 脚相互作用が互い違いに交代した  $S=1/2$  梯子模型におけるネマティック TLL 相、日本物理学会 2021 年秋季大会 ( オンライン開催, 2021 年 9 月 )
- I-5 T. Sakai: Field induced spin nematic liquid in the 1D anisotropic quantum spin systems, アメリカ物理学会 マーチミーティング ( シカゴ・ハイブリッド開催、2022 年 3 月 )
- I-6 H. Ohta(神戸大) and T. Sakai: The Editorial Preface: Applied Magnetic Resonance 52 (2021) 263-265.
- I-7 利根川孝 ( 神戸大 )、坂井徹 : 次近接相互作用をもつ  $S=1/2$  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、日本物理学会第 77 回年次大会 ( 2022 年 ) ( オンライン開催, 2022 年 3 月 )
- I-8 T. Sakai, H. Nakano, R. Furuchi and K. Okamoto: Field-Induced Quantum Spin Nematic Liquid Phase in the  $S=1$  Antiferromagnetic Heisenberg Chain with Additional Interactions, Journal of Physics: Conference Series 2164 (2022) 012030-1-4.
- I-9 T. Sakai, K. Okamoto, H. Nakano and R. Furuchi: Magnetization plateau of the distorted diamond spin chain with anisotropic ferromagnetic interaction, AIP Advances 12 (2022) 035030-1-4.
- I-10 R. Furuchi, H. Nakano and T. Sakai: A numerical study of the  $S=1/2$  Heisenberg antiferromagnet on the Lieb lattice with frustrating interactions, Asia-Pacific Conference on Condensed Matter Physics 2021 (AC2MP2021)(韓国・オンライン開催、2021 年 12 月)
- I-11 T. Sakai: Magnetization Plateau of the Distorted Diamond Spin Chain with the Anisotropic Ferromagnetic Interaction、Joint MMM-Intermag Conference (ニューオーリンズ・ハイブリッド開催、2021 年 11 月)
- I-12 T. Sakai: Quantum Phase Transition of the Shastry-Sutherland System and ESR Forbidden Transition, 国際会議 ISMAR APNMR NMRST SEST 2021 ( オンライン開催、2021 年 8 月 )
- I-13 T. Sakai, R. Furuchi and H. Nakano : Numerical Study on Frustrated Quantum Spin Systems on Two-Dimensional Lattices Including



- Pentagonal Structure, Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (Yokohama ・ハイブリッド開催、2021年12月)
- I-14 中西亮介、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)、坂井徹：異方的ボンド交代鎖の磁場誘起スピネマティック液体、日本物理学会第77回年次大会(2022年)(オンライン開催、2022年3月)
- I-15 山田尊生、中西亮介、古内理人、中野博生、兼安洋乃、岡本清美、利根川孝 (神戸大)、坂井徹：異方性 S=2 反強磁性鎖の磁化プラトー、日本物理学会第77回年次大会(2022年)(オンライン開催、2022年3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：異方的一次元量子スピン系の磁場誘起スピネマティック液体、第16回量子スピン系研究会(オンライン開催、2021年12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、中西亮介、山田尊生、古内理人、中野博生、岡本清美：異方的強磁性相互作用のある歪んだダイヤモンドスピン鎖の磁化プラトー、日本物理学会第77回年次大会(2022年)(オンライン開催、2022年3月)
- I-21 T. Sakai: EPR Theories for Selection Rules to Observe the Spin Gap, Applied Magnetic Resonance 52 (2021) 507-521.
- I-22 T. Sakai: Field-Induced Quantum Spin Nematic Liquid Phase in the S=1 Antiferromagnetic Heisenberg Chain with Additional Interactions, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES) 2021 (ブラジル・オンライン開催、2021年9月)
- II-1 H. Kaneyasu, K. Otuka, S. Haruna, S. Yoshida (大阪大), S. Date(大阪大): “Simulation of Field-induced Chiral Phenomena in Inhomogeneous Superconductivity”, Sustained Simulation Performance 2021; Proceedings of the Joint Workshop on Sustained Simulation Performance, 31th and 32nd, Springer (印刷中)【招待】.
- II-2 S. Yoshida(大阪大), A. Endo(奈良先端大), H. Kaneyasu, S. Date(大阪大): “First Experience of Accelerating a Field-Induced Chiral Transition Simulation Using the SX-Aurora TSUBASA”, Supercomputing Frontiers and Innovations 8(2) 43-58 (2021).
- II-3 兼安洋乃, 春名信吾, 大塚剛生: “Ginzburg-Landau理論に基づいた数値シミュレーションによる超伝導の磁場依存性の研究”, 大阪大学サイバーメディアセンター HPCジャーナル No.12, (印刷中).
- 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 News (High-Performance-Scientific-Computing News), vol.10 (2021), 研究紹介映像.
- II-5 大塚剛生, 春名信吾, 兼安洋乃: “Ginzburg-Landau 理論に基づいた数値シミュレーションによる超伝導の磁場依存性の研究”, 大阪大学サイバーメディアセンター公募型利用制度成果報告会, 2022年3月10日 大阪大学サイバーメディアセンター [口頭講演].
- II-6 兼安洋乃: “不均一な超伝導状態における磁場誘起 chiral 転移と常磁性電流”, 京都大学基礎物理学研究所研究会「非自明な電子状態が生み出す超伝導現象の最前線: 新たな挑戦と展望」, 2021年12月23日 京都大学基礎物理学研究所 [口頭講演].
- II-7 K. Otsuka, S. Haruna, H. Kaneyasu: “Spin susceptibility and field-induced chiral stability in non-unitary superconductivity”, Oxide Superspin2021(OSS2021), JSPS-EPSRC-CNR/SPIN-IBS CORE-TO-CORE WORKSHOP 2021年12月15日 [ポスター講演].
- II-8 兼安洋乃: “ $UTe_2$  を対象とした自発磁化超伝導の磁場依存性と電流 (「富岳」試行的利用課題)”, 第8回 HPCI システム利用研究課題 成果報告会 2021年10月29日 [ポスター講演].
- II-9 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13回 シンポジウム 2021年7月9日 [口頭講演].
- III-1 Rito Furuchi, Hiroki Nakano, Norikazu Todoroki, T. Sakai: Magnetization process of the  $S = 1/2$  Heisenberg antiferromagnet on the floret pentagonal lattice, Journal of Physics Communications 5 (2021) 125008-1-10.
- III-2 中野博生, 坂井徹: Shastry-Sutherland 模型の大規模数値対角化による研究, 日本物理学会第77回年次大会 (2022年) (オンライン開催, 2022年3月)
- III-3 古内理人, 中野博生, 坂井徹: リープ格子ハイゼンベルク反強磁性体のフェリ磁性状態に対するフラストレーション効果の数値的研究, 日本物理学会第77回年次大会 (2022年) (オンライン開催, 2022年3月)
- III-4 本橋樹生 (東京理科大理工), 森田克洋 (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  $\{W72V30\}$  の低温磁気帯磁率のジャロシンスキー・守谷相互作用およびボンドランダムネスの効果, 日本物理学会 2021年秋季大会 (オンライン開催, 2021年9月)
- III-5 古内理人, 中野博生, 坂井徹: フローレット五角形格子ハイゼンベルク反強磁性体の磁場中相図に関する数値的研究, 日本物理学会 2021年秋季大会 (オンライン開催, 2021年9月)
- III-6 中野博生: 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, 第8回 HPCI システム利用研究課題 (オンライン開催, 2021年

10月)

- III-7 中野博生: 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の研究, 第8回 HPCI システム利用研究課題(オンライン開催, 2021年10月)
- III-8 中野博生: 【招待講演】富岳で実現する量子多体系の数値対角化の大規模並列シミュレーション、オンライン研究会: 量子多体計算のフロンティア(オンライン開催、2022年3月)
- IV-1 坂井徹: 兵庫県立大学公開講座: ときめくサイエンス「電子スピンと超伝導」(2021年8月)
- IV-2 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、2021年9月)

## 大学院物質理学研究科

博士後期課程

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

博士前期課程

大塚剛生: 超伝導における時間反転対称性の破れた状態の磁場誘起現象

中西亮介: 量子スピン系におけるスピンネマティック液体の理論的・計算学的研究

山田尊生: 低次元磁性体における対称性に守られたトポロジカル相の理論的・計算科学的研究

## 科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)(令和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チック励起の理論的・数値的研究  
研究代表者 坂井徹 研究分担者 中野博生
- 2 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
- 3 令和3年度 HPCI システム利用研究課題(2021年度A期) 課題番号:hp210068  
研究課題 巨大次元疎行列の数値対角化の並列シミュレーションへの挑戦  
研究代表者 中野博生

- 4 令和3年度 HPCI システム利用研究課題(2021年度 A期) 課題番号:hp210127  
研究課題 フラストレート磁性体に現れる量子相転移の計算科学的研究  
研究代表者 坂井 徹  
研究副代表者 中野博生
  
- 5 令和3年度 HPCI システム利用研究課題(2021年度 B期) 課題番号:hp210201  
研究課題 大規模並列シミュレーションによる非周期性フラストレート磁性体の理論的研究  
研究代表者 中野博生
  
- 6 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点 (JHPCN) 2021年度 学際大規模情報 基盤共同利用・共同研究拠点 (JHPCN) 萌芽型共同研究課題 2021年6月-2022年3月  
研究課題 Ginzburg-Landau 理論に基づいた数値シミュレーションによる超伝導の磁場依存性の研究  
研究代表者 兼安 洋乃
  
- 7 大阪大学サイバーメディアセンター 2021年度 大規模計算機システム公募型利用制度 2021年6月 - 2022年3月  
研究課題 Ginzburg-Landau 理論に基づいた数値シミュレーションによる超伝導の磁場依存性の研究  
研究代表者 兼安 洋乃
  
- 8 日本学術振興会 研究拠点形成事業 2017年10月 - 2022年3月, 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 兼安洋乃
  
- 9 FOCUS [兵庫県・神戸市] 計算科学分野研究教育拠点 (COE) 形成推進事業  
課題 4「テンソルネットワーク(TN)スキームに基づく異分野融合型計算科学研究」  
研究分担者 坂井 徹

## I 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 無限小不安定シチジー類の隣接共起性原理

The adjacent concurrence on  
infinitesimally unstable Betti syzygy classes

遊佐 毅

Usa, T.

例えば  $X$  が  $P^N = P$  に含まれる算術的  $D_2$  非特異射影多様体であっても、 $P$  内での  $X$  の第一次無限小変形を考えた時、 $X$  の (多項式) 次数  $m$  の  $q$  次ベッチシチジー空間 (つまりコースル・ホモロジー)  $T_m^{1,q}$  のいくつかの類が忽然と消えることがある。そうした無限小不安定な  $q$  次ベッチシチジー類が見出された時には、しばしば同時に、無限小不安定ベッチシチジー類を含むような、同じ (多項式) 次数  $m$  で、非零な  $(q+1)$  次ベッチシチジー空間もしくは  $(q-1)$  次ベッチシチジー空間が見出される。任意次元の一般的な状況で、この現象の説明を主定理としてを与えた。その副産物として、トリゴナル曲線を中心ファイバーに含む種数 5 の標準曲線の 1 変数でパラメトライズされる代数的な族について、 $\overline{\mathcal{T}}_3^{1,2}$  の加群構造とコホモロジーの基底変換写像も決定する事ができた。それはここ数年の懸案の問題でもあった。

## V 安定過程の最大値の密度関数の漸近性について

Asymptotic behavior of the density of maximum of stable processes

平野克博  
Hirano, K.

安定分布の密度関数については級数表示以外の具体的な形は、特定のパラメーターの場合を除いてわかってはいない。しかし、その分布関数の末尾部の漸近挙動は古くから知られていた。近年、数理ファイナンス等の応用の観点から、安定過程の最大値の密度関数の末尾部の漸近挙動を決定することが重要になっている。この問題について、不規則媒質中の分枝過程の研究における副産物として得られた、安定分布の吸引域に属するランダムウォークのある種の極限定理を用いることで、最大値の密度関数が元々の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。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 ケーラー多様体からリー群への多重調和写像の方程式

The equation of pluriharmonic maps from a Kähler manifold

守屋 克洋  
Moriya, K.

対称空間についての基本的な理論を復習し、その特別な場合であるリー群を取り上げ、ケーラー多様体からリー群への調和写像の方程式の、リー群の構造を用いた表現方法を探求した。結果、スピン群の場合に簡便な表現方法を得た。

## VII 離散キルヒホッフ弾性棒

Discrete Kirchhoff elastic rods

川久保 哲  
Kawakubo, S.

3次元ユークリッド空間内のキルヒホッフ弾性棒 (第3ソリトン曲線) の離散化についての研究を行った (久留米工業大学の松浦望氏との共同研究)。前年度からの研究で、離散キルヒホッフ弾性棒のテータ関数による明示公式が得られているが、まだ離散キルヒホッフ弾性棒の完全な分類は完成していない。2021年度は、この分類問題を研究する中で、双対な離散キルヒホッフ弾性棒という概念を見つけた。この双対性は滑らかなキルヒホッフ弾性棒には存在しない離散特有の概念である。特に“自己双対”な離散キルヒホッフ弾性棒が興味深い幾何的性質を持つことを示した。

## 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  $\delta$  magnetic fields, *Annales Henri Poincaré*. **18** (2017), 1349-1369. (joint work with T. Mine)
- II-1 Y. Nomura : 埋め込まれた固有値の Persistent 多様体について, 岡山-広島 解析・確率論セミナー 2017, 2017.2.20-2.21
- II-2 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスについて, 2017 鹿児島スペクトル幾何学研究会, 2017.3.29-3.31
- II-3 Y. Nomura : 離散 Schrödinger 作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスの Persistent 多様体について, 第 162 回学習院スペクトル理論セミナー, 2017.11.18
- II-4 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の埋蔵固有値、閾値レゾナンスに関する逆問題について, 数理解析研究所研究集会「関数不等式の最良定数とその周辺」, 2017.9.19-9.21
- II-5 Y. Nomura : 離散作用素の埋蔵固有値と閾値レゾナンスの Persistent 多様体について, 第 24 回超局所解析と古典解析, 2017.12.2-12.3
- II-6 Y. Nomura : 離散シュレーディンガー作用素の conjugate operator について, 第 25 回超局所解析と古典解析, 2018.12.1-12.
- II-7 Y.Nomura : 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, N. Matsuura : 離散キルヒホフ弾性棒の明示公式, 日本応用数学会 2021 年度年会 (オンライン), 2021.09.07
- VII-2 S. Kawakubo : Soliton curves in three-dimensional space forms, J. Geom. Phys. **133** (2018), 242–259.

### 科学研究費補助金等

- 1 学術振興会科学研究費補助金 (令和 3-5 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 21K03297  
研究課題 シュレディンガー作用素の埋蔵固有値および閾値レゾナンスの解析  
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 3 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

## 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(XMCPE)などのさまざまなX線分光実験がSPring-8等の大型放射光施設を利用して盛んに行われている。遷移金属のK吸収端やL吸収端に対応する高エネルギーのX線を用いた固体X線内殻分光では、それぞれの分光法に応じて特徴的な固体電子の励起スペクトルが観測される。我々は場の量子論に基づく独自の理論と計算方法を開発して、遷移金属化合物に対する上記のX線分光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 A. Koide, T. Nomura, and T. Inami: Sum rules of L-edge x-ray magnetic circularly polarized emission for 3d transition metals, Phys. Rev. B 104, 094419 (2021).
- II-2 野村拓司 : Study of Ferromagnetic States by X-ray Magnetic Circularly Polarized Emission、日本物理学会秋季大会シンポジウム、2021/9/20、オンライン。
- II-3 H. Kobayashi, A. Koide, T. Nomura, T. Inami: Theoretical calculation on x-ray magnetic circularly polarized emission for 3d transition metals Fe(bcc), Co(hcp), and Ni(fcc), Asia-Pacific Conference on Condensed Matter Physics 2021 (AC2MP2021), 2021/12/2, Online.
- II-4 小林弘樹、野村拓司 : Co と Ni に対する X 線磁気円偏光発光の理論計算、日本物理学会第 77 回年次大会、2022/3/15、オンライン。
- II-5 野村拓司 : 遷移金属強磁性体における X 線磁気円偏光発光の研究、第 76 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「X 線発光分光による電子状態研究の現状と将来展望」、2022/3/31、オンライン。

## Low-Temperature Physics & Superconductivity 電子物性学

### 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 ( $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$ ) の特異な物性を解明するため、様々な極限環境下の実験技術の開発、および、それらを利用した実験を行っている。最近では、放射光表面 X 線回折法により、グラファイト基板に吸着した 2 次元量子液体・固体ヘリウムの構造を解明する研究に取り組んでいる。超高真空チャンバーに組み込む冷凍機の製作を行い、大型放射光施設 SPring-8 で極低温放射光実験を行っている。

### III 分子性磁性体の極低温物性

Study of Molecular Magnetic Materials in Low Temperatures

山口 明

Yamaguchi, A.

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

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

## IV 希土類化合物における多極子物性

### Multipolar Properties in Rare-earth Based Compounds

山根 悠  
Yamane, Y.

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

#### 発表論文 List of Publications

- I-1 山根悠・前田智輝・山口明・住山昭彦・大貫惇睦(理研)：近藤合金  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$  の熱膨張、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
- I-2 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：Ce ジグザグ鎖構造をもつ反強磁性体  $\text{Ce}_3\text{TiSb}_5$  の物性測定、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
- I-3 伊藤貴大・黒田将司・川勝大地・山口明・住山昭彦・広瀬雄介(新潟大)・摂待力生(新潟大)・大貫惇睦(理研)：空間反転対称性のない重い電子系超伝導体  $\text{CePt}_3\text{Si}$  の自発磁化の圧力依存性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- I-4 山根悠・前田智輝・山口明・住山昭彦・大貫惇睦(理研)：近藤合金  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$  の低温熱膨張、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- I-5 星川昌嗣・石井優海・木村勇一郎・岩永千春・山口明・住山昭彦・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(理研)：重い電子系超伝導体  $\text{UPt}_3$  の磁場侵入長の圧力依存性 II、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- I-6 Y. Yamane, T. Maeda, A. Yamaguchi, A. Sumiyama and Y. Ōnuki(理研): Thermal Expansion in a diluted Ce system  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_6$ , J. Phys.: Conf. Ser. 2164, 12034 (2022).
- I-7 M. Shinozaki(島根大), G. Motoyama(島根大), S. Nishigori(島根大), A. Yamaguchi, Y. Yamane, T. Mutou(島根大), K. Fujiwara(島根大), M. Manago(島根大), K. Miyoshi(島根大) and A. Sumiyama: Electrical Resistivity Measurements of Antiferromagnetic Compound

- Ce<sub>3</sub>TiSb<sub>5</sub> under Pressure, J. Phys.: Conf. Ser. 2164, 12040 (2022).
- II-1 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(東京大)・福山寛(東京大)・山根悠・住山昭彦・  
 簗口友紀(東京大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI) : He 吸着層観察のための新規グラファ  
 イト基板の放射光による構造評価、日本物理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
- II-2 隈下敦貴・山口明・田尻寛男(JASRI)・宇佐美潤(東京大)・山根悠・住山昭彦・簗口友紀(東京  
 大)・鈴木勝(電通大)・櫻井吉晴(JASRI)・福山寛(東京大) : グラファイト上 <sup>4</sup>He 原子層の放射  
 光表面 X 線回折、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- II-3 A. Yamaguchi, H. Tajiri(JASRI), A. Kumashita, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama,  
 M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大):  
 Structural study of adsorbed helium films: New approach with synchrotron radiation X-  
 rays, J. Low Temp. Phys. published online (2021).
- II-4 A. Yamaguchi, H. Tajiri(JASRI), A. Kumashita, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama,  
 M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大):  
 Structural study of adsorbed helium films: New approach with synchrotron radiation X-  
 rays, 2021 International Symposium on Quantum Fluids and Solids(QFS2021), Bangalore,  
 India(Online), 2021.
- II-5 A. Kumashita, H. Tajiri(JASRI), A. Yamaguchi, J. Usami(東京大), Y. Yamane, A. Sumiyama,  
 M. Suzuki(電通大), T. Minoguchi(東京大), Y. Sakurai(JASRI) and H. Fukuyama(東京大):  
 Pyrolytic graphite for synchrotron X-ray diffraction of two-dimensional helium films, 2021  
 International Symposium on Quantum Fluids and Solids(QFS2021), Bangalore,  
 India(Online), 2021.
- III-1 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘(名大)・伊藤正行(名大)・小林義明(名大)・三角勇氣  
 (名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・山根悠・住山昭彦・土射津昌久(奈良女大)・  
 和田信雄(名大) : 量子スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の磁場中比熱測定、日本物  
 理学会 2021 年秋季大会(オンライン)、2021
- III-2 山口明・池田祥貴・山根悠・住山昭彦・阿部正明 : 水素結合型ハニカムネットワークを形成す  
 るルテニウム 3 核錯体の磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- III-3 福井凌央・田中徹・山口明・山根悠・住山昭彦・藤田渉(海洋大) : キラル磁性体 L-酒石酸銅の  
 極低温磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- III-4 丸本涼太(名大)・松下琢(名大)・清水康弘・小林義明・伊藤正行(名大)・和田信雄(名大)・三角  
 勇氣(名大)・張中岳(名大)・阿波賀邦夫(名大)・山口明・山根悠・住山昭彦・榊原俊郎(物性研)・  
 土射津昌久(奈良女大) : 量子スピン液体候補カゴメ格子磁性体 Cu-CAT-1 の臨界的な比熱と  
 磁性、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022
- III-5 池田祥貴・高村一輝・田原圭志朗・小澤 芳樹・山口 明・山根 悠・住山昭彦・阿部正明: ル  
 テニウム三核錯体から成る水素結合型二次元ハニカムシートの結晶構造と多形生成、日本化  
 学会第 102 春季年会 (オンライン)、2022
- IV-1 山根 悠 : クラスタ多極子秩序を示す希土類化合物絶縁体の探索、金属材料研究所ワークシ  
 ョップ 「二大中性子源を活用する偏極中性子スピン科学の推進」(オンライン)、2022
- IV-2 草ノ瀬優香(広島大)・鬼丸孝博(広島大)・山根悠・梅尾和則(広島大)・高島敏郎(広島大) : 希  
 土類内包カゴ状化合物 PrNi<sub>2</sub>Mg<sub>20</sub> の非磁性基底二重項による低温物性、日本物理学会 2021  
 年秋季大会(オンライン)、2021

- IV-3 日比野瑠央(北大)・柳澤達也(北大)・三上義人(北大)・日高宏之(北大)・網塚浩(北大)・Sergei Zherlitsyn(ドレスデン強磁場研)・Joachim Wosnitzer(ドレスデン強磁場研)・山根悠・鬼丸孝博(広島大)：非クラマース化合物  $Y_{1-x}Pr_xIr_2Zn_{20}$  における超音波分散の元素希釈効果、日本物理学会第 77 回年次大会(オンライン)、2022

## 物質科学専攻

### 前期博士課程

- 伊藤 貴大：空間反転対称性のない超伝導体の自発磁化の研究  
隈下 敦貴：極低温表面 X 線解析法による 2 次元量子相の研究  
福井 凌央：キラル磁性体の磁気異方性の研究  
星川 昌嗣：重い電子系超伝導体  $UPt_3$  の圧力下磁場侵入長の研究

## 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. 科学研究費補助金(令和3-5年度) 基盤研究(C) 課題番号 21K03447  
研究課題 低対称磁性サイトを持つ金属間化合物における奇パリティ多極子と電気磁気効果の研究  
研究代表者 本山 岳  
研究分担者 山口 明
5. ひょうご科学技術協会 学術研究助成(令和3年度)  
研究課題 金属有機ネットワーク結晶における量子機能の探索  
研究代表者 山口 明



## Electrophysics

## 電磁物性学

### I サマリウム化合物における磁性-非磁性転移の研究

Study of nonmagnetic-magnetic transition in samarium compounds

水戸 毅・中井祐介・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に取り組んでいる。SmB<sub>6</sub> や SmS は、常圧下では Sm 価数が 2~3 価間の中間価数状態をとり、非磁性の半導体 (近藤半導体) であるが、圧力の印加によって金属的かつ磁性を示すようになる。これらの物質は、近年ではトポロジカル近藤半導体の候補としても注目されており、4*f* 電子状態やギャップの圧力依存性を核磁気共鳴 (NMR) 測定によって調べている。SmB<sub>6</sub> については最新の高圧力技術との組み合わせにより 10 GPa まで、SmS については S 元素を NMR 観測が可能な <sup>33</sup>S 同位体で濃縮した試料を準備して 3.2 GPa までの測定を行った。

### II トポロジカル物質の微視的研究

Microscopic study on topological materials

水戸 毅・中井祐介・上田光一

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

トポロジカル物質で観測される新奇な特性である高い移動度、巨大磁気抵抗、非自明な表面状態などは、バンド反転や線形分散と密接に関連している。黒リンはグラフェンに似た 2 次元層状構造をとり、常圧下約 0.3 eV のギャップを有する半導体である。圧力印加に従ってギャップの大きさが減少し、約 1.5 GPa において半金属状態に転移するという報告がなされ、トポロジカル電子状態の発現が期待されている。本研究では、黒リンについて温度、圧力を変化させ、系統的な <sup>31</sup>P-NMR 測定を行っている。新奇なトポロジカル電子状態を示すと期待される XSn<sub>4</sub> (X=Pd, Pt) に関しても NMR 測定に取り組んでいる。

### III 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.

幾何学的フラストレーションを持つ系では、スピンアイス、量子スピン液体状態、分数磁化プラトーなどの興味深い量子状態が生成されることが知られている。Shastry-Sutherland 格子を有する系では、幾何学的フラストレーションのために分数磁化プラトーや多彩な磁気構造が報告されており、微視的な観点からこの系の磁気構造や磁気的なゆらぎを明らかにするために NMR 実験に取り組んでいる。

### IV 層状超伝導体 $\text{NaSn}_2\text{As}_2$ およびその類縁物質の核磁気共鳴

NMR studies of layered superconductor  $\text{NaSn}_2\text{As}_2$

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

### V 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。

## VI 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.

バルクサイズの大きさでは金属的特性を示す元素をナノ粒子化し、ナノサイズの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、粒径分布幅を狭く揃えられたナノ粒子の NMR 測定に取り組んでいる。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, 遠藤宏太, 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  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による SmS 金色相の低温ギャップ状態、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年
- I-2** 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) : 金色相 SmS の低温, 高圧下で現れるギャップ状態と磁気秩序状態の  $^{33}\text{S}$ -NMR 測定による研究、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022 年
- I-3** S. Yoshida, T. Koyama, H. Yamada, Y. Nakai, K. Ueda, T. Mito, K. Kitagawa (Univ. Tokyo), Y. Haga(JAEA) : Nonmagnetic-Magnetic Transition and Magnetically Ordered Structure in SmS, Phys. Rev. B **103**, 155153 (2021)
- II-1** 藤原健太, 藤井拓斗, 中井祐介, 上田光一, 赤浜裕一, 水戸毅 : 圧力誘起半導体-半金属転移近傍におけるディラック電子系物質黒リンの  $^{31}\text{P}$ -NMR による研究、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年
- III-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.) : シヤストリーサザーランド格子反強磁性体  $\text{TmB}_4$  が示す磁気プラトー領域近傍での磁気揺らぎの発達、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年

- III-2** 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.): シャストリーサザーランド格子反強磁性体  $TmB_4$  の磁気プラトー領域近傍における  $^{11}B$ -NMR による研究、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022 年
- IV-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):  $^{75}As$ -NQR 測定による  $NaSn_2As_2$  の低温領域における異常の観測、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年
- IV-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): 層状超伝導体  $NaSn_2As_2$  の NMR・NQR 測定で見る低温領域の異常、日本物理学会 第 77 回年次大会 2022 年
- V-1** 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 IV、日本物理学会 2021 年秋季大会 2021 年
- VI-1** Takuto Fujii, Kaita Iwamoto, Yusuke Nakai, Taisuke Shiratsu, Hiroshi Yao (Mie Univ.), Koichi Ueda, and Takeshi Mito: NMR evidence for energy gap opening in thiol-capped platinum nanoparticles, Phys. Rev. B **105**, L121401 (2022)

## 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 : NMR によるディラック電子系候補物質  $PdSn_4$  の電子状態についての研究
- 中山大輝 : Shastry-Sutherland 格子系  $TmB_4$  が低温・磁場下で示す多彩な磁気相の  $^{11}B$ -NMR による研究
- 藤田翔一 : 電荷移動錯体  $(BTBT)_2XF_6$  と Se 置換体における金属-絶縁体転移の研究
- 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 (2021 年度~2023 年度) 基盤研究 (C) 課題番号:21K03475  
研究課題 「高圧下におけるディラック半金属/トポロジカル絶縁体のバンド構造と磁気効果」  
研究代表者 水戸毅

- 2 科学研究費補助金（2021年度～2023年度）基盤研究（C） 課題番号:21K03450  
研究課題 「NMR測定からアプローチするディラック電子の特異な反磁性と磁場下の電子状態」  
研究代表者 中井祐介

## Quantum Magnetism

## 量子物性学

### I Fe 系超伝導体の純良試料育成と物性研究

Single Crystalline Preparation and Study of Magnetism in iron-based superconductors

河智史朗・池田修悟・小林寿夫

Kawach S., Ikeda, S., and Kobayashi, H.

フラックス法による化合物育成環境を整えることで、鉄系超伝導体の中で  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  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。鉄系超伝導体の中で  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  などでは、Fe 磁気モーメント秩序により結晶の対称性が低下する。その際に、単結晶がドメイン構造へと変化するため、異方性の議論などが困難であった。 $(\text{Ca}_x\text{Eu}_{1-x})\text{Fe}_2\text{As}_2$  の単結晶試料を用いて、磁場印加条件によりドメインを制御し、単一ドメイン化に成功した。

鉄系超伝導体では、圧力などの極限環境で軌道秩序を測定手法開発必要であった。放射光の偏光特性を利用して実験手法の開発を行っている。

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する  $\text{BaFe}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BaFe}_2\text{S}_3$  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行っている。今後、低温・圧力下での核共鳴前方散乱実験を行い、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  $^{174}\text{Yb}$  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  $^{174}\text{Yb}$  放射光メスbauer分光測定を行った。準結晶 Yb 価数揺動系での量子臨界性の研究を開始している。

また、他の国内研究機関と協力して、Dy イオンを含む物質の電子状態測定する手法として、 $^{161}\text{Dy}$  放射光メスbauer分光の開発を行っている。

### 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

河智史朗・小林寿夫

Kawach S., 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。

マルチフェロイック物質であるマグネタイトとビスマスフェライト化合物を用いて、そのドメイン制御のための応力印加や、パルス強磁場環境の整備を行った。今後、ドメインを制御した条件下での精密測定を放射光を用いて行う。

### 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  $\text{CeIn}_3$  や  $\text{CeTIn}_5$  ( $T = \text{Rh, Co}$ ) においては、4f 電子の遍歴・局在性の変化に加えて、反強磁性相や超伝導相における電子状態を調べる。 $\text{CeCoIn}_5$  について、室温の 4f 電子局在状態と、低温の非フェルミ液体状態で測定を行い、特に、非フェルミ液体状態においては、反強磁性揺らぎに起因していると考えられる構造変化を観測している。今後、超伝導状態における電子構造を測定し、超伝導の発現と揺らぎの効果について検証したい。

#### 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  $\text{BaFe}_2\text{X}_3$  ( $X=\text{S, Se}$ ) の  $^{57}\text{Fe}$  核共鳴前方散乱法による研究」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)
- I-2 池田修悟・神田智弘・黒澤知樹・柴崎裕樹(KEK 物構研)・岸本俊二(KEK 物構研)・河智史朗・小林寿夫「放射光メスバウアー分光による鉄系超伝導体の圧力下軌道秩序相の観測」日本物理学会秋季大会 (2021 年 9 月 オンライン開催)

- I-3** 黒田翔太・N. Raju・池田修悟・小林寿夫「 $(Ca_xEu_{1-x})Fe_2As_2$  の単結晶育成と外部磁場によるドメイン制御」日本物理学会秋季大会 (2021年9月 オンライン開催)
- I-4** S. Kawachi, S. Iimura(東工大), J. Yamaura(東工大), H. Hosono<sup>1</sup>, T. Sasaki<sup>1</sup>, T. Nomura(東大), Y. Kohama(東大), M. Tokunaga(東大), Y. Kuramoto(KEK 物構研), Y. Murakami(KEK 物構研) "Investigation of Upper Critical Field in Hydrogen-Substituted Iron-Based Superconductors" Material Research Meeting (Pacifico Yokohama, Yokohama, 2021)
- 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  $\alpha-YbAl_{1-x}Fe_xB_4$  の磁場中  $^{174}Yb$  放射光メスbauer分光測定」日本物理学会秋季大会 (2021年9月 オンライン開催)
- II-2** 黒澤知樹・永澤延元(JASRI)・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  $\alpha-YbAl_{1-x}Fe_xB_4$  の磁場中  $^{174}Yb$  放射光メスbauer分光測定 II」日本物理学会第77回年次大会 (2022年3月 オンライン開催)
- II-2** R. Masuda(弘大), S. Kitao(京大), H. Tajima(京大), H. Taniguchi,(京大) T. Mitsui(QST), K. Fujiwara(QST), Y. Yoda(JASRI), D. Ishikawa(理研), A.Q.R. Baron(理研), T. Yoshida(理研), T. Sato(理研), K. Katoh(理研), H. Kobayashi, M. Seto(京大) " $^{161}Dy$  Synchrotron-radiation-based Mössbauer absorption spectroscopy" Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect
- III-1** S. Wada(山梨大), S. Ueno(山梨大), S. Ando(山梨大) T. Unno(山梨大), I. Fujii(山梨大), S. Kawachi, J. Yamaura(東工大), Growth of Metal-free Perovskite-type Ferroelectric Crystals and Their Ferroelectric Properties Material Research Meeting (Pacifico Yokohama, Yokohama, 2021)
- IV-1** 小泉昭久・大森涼平・小林寿夫・辻成希(JASRI)・筒井智嗣(JASRI)・海老原孝雄(静岡大)「コンプトン散乱測定による重い電子系化合物  $CeCoIn_5$  の非フェルミ液体状態における電子構造の研究」日本物理学会第77回年次大会 (2022年3月 オンライン開催)

## 大学院物質理学研究科

### 博士前期課程

- 黒田 翔太  $(Eu_{1-x}Ca_x)Fe_2As_2$  純良単結晶育成とその磁気相互作用に関する研究
- 黒澤 知樹 価数揺動物質  $\alpha-Yb(Al,Fe)B_4$  の  $^{174}Yb$  放射光メスbauer分光法を用いた電子状態の研究



## 科学研究費補助金等

1 文部科学省科学研究費補助金 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

2 ひょうご科学技術協会 学術研究助成金 【特別枠】

研究課題 放射光を用いた精密物質科学的実験手法による低摩擦材料開発の基礎研究

研究代表者 小林寿夫

## Solid State Photophysics

## 光物性学

### 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, 金島圭佑  
Tanaka, Y., Kaneshima, K.

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的として、放射光X線光源の時間特性と高い強度を利用した時間分解X線回折法、過渡分光法等を用いて高速応答を調べている。最近は、可視光励起に対する高速応答に加えて、SACLA で得られる硬X線パルスで励起したときの光学応答、いわば高速X線光物性についての研究を推進している。半導体単結晶を対象とした実験では、高強度X線パルス照射でバンドギャップ付近の複雑なスペクトル形状変化が得られた。また、磁性体については、X線励起時の可視光域でのファラデー回転特性を観測した結果、磁気モーメントの高速ダイナミクスが観測された。これらの結果をもとに、X線励起に特徴的な高速の電子状態変化、スピンドイナミクスについて考察した。

### II 放射光・レーザー融合によるコヒーレント光源開発

Development of coherent synchrotron source combined with laser

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

放射光施設ニューズバルにて超短パルスコヒーレント光発生を目指した研究を進めている。フェムト秒パルスレーザー光をニューズバル蓄積リングに入射し、特定の電子バンチに対してアンジュレーター中で時間的かつ空間的に一致させた。電子バンチがレーザー電場およびアンジュレーター磁場と相互作用することにより生成したマイクロバンチが、下流に設置されたもう一つのアンジュレーター内を通過するときに発生するコヒーレント放射を、分光器付きストリークカメラを用いて観測することに成功した。

### III 核スピン偏極の光生成・移行と緩和

Nuclear spin polarization by means of optical pumping of atomic vapor

石川 潔  
Ishikawa, K.

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

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

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

### IV スピン緩和抑制コーティングの NMR 計測

NMR diagnosis and design for anti spin-relaxation coating

石川 潔  
Ishikawa, K.

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

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

## V 放射光 X 線パルスと同期可能な フェムト秒ファイバーレーザーの開発

Development of femtosecond fiber laser systems  
synchronizable with synchrotron x-ray pulses

金島 圭佑  
Kaneshima, K.

原子核や電子の運動の時間スケールは極めて速く、ピコ秒 ( $10^{-12}$  s) からフェムト秒 ( $10^{-15}$  s)、そしてアト秒 ( $10^{-18}$  s) に及ぶ。これらの織り成すダイナミクスを明らかにするためには、超短パルス光を用いた超高速時間分解分光が有力な手段となる。

本研究では、近年発展著しいファイバーレーザー技術を用いて、容易に持ち運び可能かつ SPring-8 等の放射光パルス X 線源とタイミング同期可能な超短パルスレーザー光源の開発を試みている。放射光とレーザー光を組み合わせた時間分解分光の実現を通じて、物質中で起こる多様な電子ダイナミクスの観測と解明、それらを通じた新材料の開発等に貢献したい。

令和3年度は、1. エルビウム添加ファイバーを用いたモード同期発振器の開発、2. フェムト秒パルス光のパルス幅測定装置の開発、3. 圧電素子を用いたタイミング同期システムの開発、4. 各種光学素子の分散測定装置の開発、を行った。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** T. Gejo, T. Nishie, T. Nagayasu, K. Tanaka, Y. Tanaka, A. Niozu, K. Nagaya, R. Yamamura, N. Futamata, T. Suenaga, O. Takahashi, T. Togashi, S. Owada, H. Fujise, A. Verna, M. Yabashi, M. Oura: **Dissociation and ionization dynamics of CF<sub>3</sub>I and CH<sub>3</sub>I molecules via pump-and-probe experiments using soft X-ray free-electron laser**, Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys., **54** 144004 (2021)
- I-2** 泉 瞭, 鈴木基寛, 久保田雄也, 宮西宏併, 富樫格, 大河内拓雄, 松田巖, 山田貴大, 田中義人, 岡部純幸, 久保壮生, 和田哲弥, 鷲尾真史, 鷲見寿秀: **可視光プローブ時間分解磁気顕微鏡の開発と XFEL 誘起高速磁気ダイナミクスの解析**, 第 35 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 2022 年 1 月)
- I-3** 鈴木基寛, 泉 瞭, 岡部純幸, 久保壮生, 堀尾真史, 鷲見寿秀, 和田哲弥, 久保田雄也, 宮西宏併, 富樫格, 松田巖, 大河内拓雄, 山田貴大, 田中義人: **XFEL 照射によって誘起されるフェムト秒磁気ダイナミクス**, 第 35 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 2022 年 1 月)
- III-1** 石川 潔, 黒澤香澄: **希ガスによる電子の散乱と Li 原子の超微細分裂周波数**, 日本物理学会 2022 年 年次大会, 17pE22-1 (オンライン 2022 年 3 月)
- III-2** Kiyoshi Ishikawa, **Noble-gas performance for lithium atomic spectroscopy in glass vapor cells**, Appl. Phys. B **128**, 7 (6 pages) (2022)
- III-3** Kiyoshi Ishikawa, **High-temperature Li atomic magnetometry by symmetric hyperfine CPT resonances**, J. Opt. Soc. Am. B **38**, 2155-2159 (2021)
- V-1** T. Sekikawa, K. Ito, E. Haraguchi, K. Kaneshima: **Circularly polarized high harmonic generation for probing molecular chirality**, in Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVI, edited by K. Yamanouchi et al. (Springer Cham, 2021), pp. 129-148

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

- 泉 瞭 : 時間分解偏光顕微鏡による XFEL 誘起高速磁気ダイナミクスの研究
- 岡部純幸 : ニュースバルにおけるレーザー・アンジュレーター光同期照射系の開発とその評価
- 久保壮生 : パルス光照射時の半導体の高速バンドダイナミクスの研究

## 科学研究費補助金等

- 1 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和1-令和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
- 4 日本学術振興会 科学研究費補助金 (令和2-令和7年度) 基盤研究(S)  
課題番号 20H05662  
研究課題 位相制御近接場によるハイブリッド極限時空間分光の開拓  
研究代表者 武田淳  
研究分担者 金島圭佑
- 5 日本学術振興会 学術研究助成基金助成金 (令和1-令和3年度) 若手研究  
課題番号 19K15460  
研究課題 時間分解高次高調波分光法の高度化：超高速光化学反応の完全解明に向けて  
研究代表者 金島圭佑

## X-Ray Optics

## エックス線光学

### I X線顕微鏡の開発と物質・生命科学への応用研究

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

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の開発を行っている。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 20 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 倍以上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。さらに、焦点深度の拡大を可能とする新しいタイプの ZP として逆位相コンポジットゾーンプレートの発案・設計・性能シミュレーションを進めている。

### II 電子材料等の局所構造に関する研究

#### Studies of Microstructure of Electronic Device Materials

津坂佳幸

Tsusaka, Y.

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

現在 SPring-8 の兵庫県 ID ビームライン(BL24XU)において、高精度 X 線回折計を組み合わせた装置の開発・改良を進めており、これまでに縦  $0.4\ \mu\text{m}$ 、横  $1.1\ \mu\text{m}$ 、水平面内発散角  $40\ \mu\text{rad}$  の平面波マイクロビームの形成に成功し、シリコン基板上の酸化膜境界付近や多波長発光素子などのロックアップ測定、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。これまでに我々は、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てきた。今年度我々は、分析槽内へのガス導入によりガラス板などの典型的な絶縁体試料の帯電を防止できること（環境帯電中和効果）、および環境帯電中和効果が試料とアパーチャーコーン間距離(d)に強く依存することを明らかにした。

準大気圧中の光電子分光測定では、ガスによる光電子の減衰を可能な限り抑制するため、通常 d は試料表面の圧力低下を生じない範囲で小さくする。我々の装置の通常値  $d=0.3\ \text{mm}$  のとき、分析槽内に窒素ガスを  $2500\ \text{Pa}$  導入することにより  $\text{LiNbO}_3$  ウェハやガラス板の帯電を解消できた。ところが d を大きくするに従い帯電解消に必要な圧力は減少し、 $d=2.1\ \text{mm}$  では  $250\ \text{Pa}$  で帯電が解消され



た。環境帯電中和効果は、ガス中の電子の散乱により生成される二次電子が試料表面の帯電を中和するためと考えられる。またモンテカルロシミュレーションの結果などから、環境帯電中和効果の  $d$  依存性は、 $d$  が小さいとき内部が排気されたアパーチャーコーンの存在によって二次電子を生成が抑制されるためと考えられた。環境帯電中和効果の  $d$  依存性を利用することにより、装置の排気系への負荷を低減しつつ絶縁体の帯電解消測定を行うことができる。

※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 高山裕貴・中迫雅由 (慶應大) : SPring-8 におけるコヒーレント X 線回折イメージングの展開, *日本結晶学会誌* **64**, 41-49 (2022).
- I-2 Y. Kagoshima・Y. Takayama : Optical transfer function of inverse-phase composite zone plate devised for deep-focusing X-ray microscopes, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 118001 (3 pages) (2021)
- I-3 吉村美紀・細田捺希・赤田樹・池田匠・原信岳・高山裕貴 : 冷凍・解凍した麺の性状および構造に及ぼす結晶性セルロースの影響, *日本調理科学会誌* **54**, 266-273 (2021)
- I-4 末広省吾 (住化分析センター)・幸坂崇 (住化分析センター)・小林秀雄 (住化分析センター)・高山裕貴 : 放射光 X 線タイコグラフィによる自動車塗膜の三次元観察, *塗装工学* **56**, 204-210 (2021)
- I-5 高山裕貴 : コヒーレント X 線を用いたナノ構造可視化技術の開発と産業利用, フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 第 11 回研究発表会, 2022 年 1 月 11 日, オンライン
- I-6 矢田部浩平 (早稲田大)・高山裕貴 : 弱吸収・位相物体の硬 X 線タイコグラフィのためのポアソンノイズモデルと全変動正規化による位相回復, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 9 日, オンライン
- I-7 籠島靖・高山裕貴 : ディープフォーカスゾーンプレートの結像シミュレーション, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-8 上江洲奏 (慶應大)・高山裕貴・大出真央 (理研)・中迫雅由 (慶應大) : X 線回折イメージング像回復効率化のための理論構築, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-9 高山裕貴・森拓弥 (コベルコ科研)・小澤敬祐 (神戸製鋼所) : XAFS イメージングと機械学習による鋼材腐食の反応系列及び生成物空間分布の可視化, 第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2022 年 1 月 8 日, オンライン
- I-10 高山裕貴・籠島靖 : コヒーレント X 線を用いたレンズレス時空間階層イメージング法の開発, 電気学会 光・量子デバイス研究会, 2021 年 12 月 6 日, オンライン
- I-11 籠島靖・高山裕貴・赤田樹・池田匠 : タンデムスリット光学系によるアンジュレータ放射光の位相空間ビーム特性評価, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021, 2021 年 10 月 29 日, オンライン
- I-12 藤井綾香・高山裕貴・籠島靖 : 軟 X 線顕微鏡用ディープフォーカスゾーンプレートの設計と集光特性, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021, 2021 年 10 月 29 日, オンライン

- I-13 高山裕貴：マルチショットコヒーレント X 線回折イメージングによるナノ構造ダイナミクスの可視化, 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2021 シンポジウム「X 線・EUV 結像光学のフロンティア」, 2021 年 10 月 28 日, オンライン
- I-14 高山裕貴：コヒーレント X 線を用いたレンズレス時空間階層イメージング法の開発, SPring-8 シンポジウム 2021, 2021 年 9 月 18 日, オンライン
- I-15 高山裕貴・森拓弥 (コベルコ科研)・小澤敬祐 (神戸製鋼所)：放射光 X 線吸収分光イメージングと機械学習による鋼材腐食の反応系列及び生成物空間分布の可視化, 東北大学 知のフォーラム 実践データ駆動科学オンラインセミナー 第 9 回「次世代放射光による先端可視化技術と AI の協奏 —マテリアルズ・デザインの社会実装を目指して—」, 2021 年 8 月 23 日, オンライン
- I-16 籠島靖：X 線・EUV 結像光学研究グループの発足について, 光学 50, 393-396 (2021)
- III-1 Kento Takenaka, Kenta Adachi, Koji Takahara (高度研), Hirosuke Sumida (マツダ), and Satoru Suzuki (高度研)：“Elimination of the charging effect in near-ambient-pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy”, 9<sup>th</sup> Int. Symp. Surf. Sci. (ISSS-9), Online, November 30, 2021
- III-2 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)：ガス導入による準大気圧硬 X 線光電子分光の帯電解消, 表面真空学会 2021 年 11 月 3 日, オンライン
- III-3 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(2), 応用物理学会 2021 年 9 月 22 日, オンライン

## 物質科学専攻

### 博士前期課程

- 河野雄大：多波回折明視野 X 線トポグラフィによる HVPE GaN/Na-flux GaN 結晶中の転位の同定
- 高津健太：スーパーボルマン効果を用いた X 線トポグラフィによる Ge 単結晶基板の転位観察
- 藤井綾香：軟 X 線顕微鏡用ディープフォーカスゾーンプレートの設計と集光特性に関する研究
- 伊藤優輔：HVPE GaN/Na-flux GaN の転位同定
- 竹中研人：NAP-HAXPES の試料表面の圧力測定に関する研究
- 浪岡祐輔：ウィークビーム法による ZnO 結晶の転位観察
- 松崎 彬：X 線タイコグラフィトモグラフィの開発

## 科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (平成 31-令和 3 年度) 基盤研究 (C) 課題番号：19K12630  
研究課題 回折限界を超える逆位相コンポジットゾーンプレートの実用設計  
研究代表者 籠島 靖
- 2 科学研究費補助金 (平成 31-令和 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

## Synchrotron-Radiation Electronic-Structure 放射光電子構造学

## I 強相関電子系物質の電子状態

Electronic Structures of Strongly Correlated Electron Systems

藤森伸一・川崎郁斗

Fujimori, S. and Kawasaki, I.

本研究グループでは、SPring-8 BL23SUにおいて強相関電子物質に対する軟X線光電子分光研究を行っており、特に希土類およびアクチノイド化合物に対する電子状態研究を進めている。希土類およびアクチノイド化合物は、不完全  $4f$ ,  $5f$  電子殻に起因する特異な物性を発現している。希土類元素は、車載用の高性能モーターや、磁性半導体、白色LED等の先端デバイス材料において必要不可欠な元素である。一方のアクチノイド化合物は、一般的には原子力関連材料として認知されているが、その一方で超伝導や多様な磁性など特異な性質を示すことが知られており、基礎物性物理学的な知見からも興味深い研究対象である。特にいくつかのウラン化合物などで見いだされている磁気秩序状態と共存する超伝導は、他の物質系ではあまり見られない重い電子系超伝導体の特徴的な性質であり、そのミクロな起源を理解することは、超伝導という物理現象を総合的に理解する上でも非常に重要である。これらの興味ある物性は希土類  $4f$ , またはアクチノイド  $5f$  電子によって支配されているが、 $f$  電子は一般的に遍歴的な性質と局在的な性質を同時に示しており、その統一的な理解は容易ではない。一方で、我々の主な実験手法である光電子分光法は、物質の電子状態を直接的に観測できる実験手法であり、とりわけ角度分解光電子分光法 (ARPES) はバンド構造やフェルミ面を実験的に決定できるため、このような強相関  $f$  電子系の遍歴・局在の問題に対して直接的な情報を得ることが可能である。2021年度は超伝導体  $URu_2Si_2$ ,  $ThPd_2Al_3$  や混合原子価 Eu 化合物  $EuNi_2P_2$  などに対する研究が行われた。

## 発表論文 List of Publications

- I-1** Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Jiří Pospíšil, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga: Electronic structure of  $ThPd_2Al_3$ : Impact of the U  $5f$  states on the electronic structure of  $UPd_2Al_3$ , *Phys. Rev. B*, **105**, 115128 (2022)
- I-2** Yuki K Wakabayashi, Masaki Kobayashi, Yukiharu Takeda, Kosuke Takiguchi, Hiroshi Irie, Shin-ichi Fujimori, Takahito Takeda, Ryo Okano, Yoshiharu Krockenberger, Yoshitaka Taniyasu, Hideki Yamamoto: Single-domain perpendicular magnetization induced by the coherent O  $2p$ -Ru  $4d$  hybridized state in an ultra-high-quality  $SrRuO_3$  film, *Phys. Rev. Mater.*, **5**, 124403 (2021)

- I-3** Ikuto Kawasaki, Masaaki Kobata, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Masato Hedo, Takao Nakama, Yoshichika Ōnuki: Electronic structure of the intermediate-valence compound  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  studied by soft x-ray photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **104**, 165124 (2021)
- I-4** Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Hiroshi Yamagami, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga: Electronic structure of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  in paramagnetic phase: three-dimensional angle resolved photoelectron spectroscopy study, *Electronic Structure*, **3**, 024008 (2021)
- I-5** Masaki Kobayashi, Masahiro Suzuki, Shingo Kaneta-Takada, Yukiharu Takeda, Shin-ichi Fujimori, Goro Shibata, Arata Tanaka, Masaaki Tanaka, Shinobu Ohya, Atsushi Fujimori: Alternation of Magnetic Anisotropy Accompanied by Metal-Insulator Transition in Strained Ultrathin Manganite Heterostructures, *Phys. Rev. Appl.*, **6**, 064019 (2019)
- I-6** 藤森伸一: 周期律表の最果ての物質科学: 放射光で解き明かすアクチノイド化合物の電子状態、招待講演、第35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、2022年1月)
- I-7** 川崎郁斗, 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  $\text{EuNi}_2\text{P}_2$  の電子状態の研究 II、日本物理学会 2021 年秋季大会 (オンライン、2021 年 9 月)
- I-8** 藤森伸一, 竹田幸治, 川崎郁斗, 山上浩志, 仲村愛, 本間佳哉, 青木大: 光電子分光による  $\text{UTe}_2$  の電子状態 II、日本物理学会 2021 年秋季大会 (オンライン、2021 年 9 月)
- I-9** Shin-ichi Fujimori: Photoelectron spectroscopies of f-electron materials, チュートリアル講演, International Workshop on the Dual Nature of *f*-Electrons 2021 (online, Germany 2021 年 6 月)
- I-10** Shin-ichi Fujimori: Electronic Structures of localized *5f* compounds, 招待講演, International Workshop on the Dual Nature of *f*-Electrons 2021 (online, Germany 2021 年 6 月)
- I-11** Shin-ichi Fujimori: Electronic structures of uranium compounds studied by photoelectron spectroscopy, 招待講義, Charles University (Prague, Czech Republic 2021 年 5 月)
- I-12** 藤森伸一: 強相関電子物理学、集中講義 (東北大学大学院理学研究科物理学専攻, 2021 年 12 月)
- I-13** 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, 2021 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 (2022~24 年度) 基盤研究 (B) 課題番号: 22H03874  
研究課題 軟 X 線電子構造解析ステーションの構築とトポロジカル超伝導体の電子状態解明  
研究代表者 藤森伸一
- 2 日本学術振興会科学研究費補助金 (2020~25 年度) 国際共同研究加速基金課題番号:20KK0061  
研究課題 ウランが創発するスピン三重項超伝導の新しい物理  
研究代表者 徳永陽  
研究分担者 藤森伸一

## Functional Materials I

## 機能性物質学 I

### I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

#### Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一  
Sato, S.

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

### II ナノ粒子組織体・分散系の物性

#### A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一  
Sato, S.

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

### III 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.

以下二つの観点で WGM 共振器に関する研究を行った。ひとつは表面プラズモンの WGM である。これまでの検討から、金属からなるマイクロ共振器を用いてもプラズモンの WGM を誘起することができないことが分かっている。これは、プラズモンの伝搬長が共振器のサイズに比べて短いことに起因する。そこで、長距離伝搬プラズモンの利用を着想した。ガラス、金属、レーザー分子から成る WGM 共振器を試作したところ、WGM の共鳴波長において自然放射増幅光によるスペクトルの先鋭化を見出した。現在、この現象の再現性と光物理過程を調査している。もうひとつは、光 WGM の光物理現象への応用である。光物理現象として、エネルギー移動と一重項分裂を検討した。エネルギー移動に関しては、WGM 共振器を用いることにより、エネルギードナーからエネルギーアクセプターへのエネルギー移動の効率を向上させられることを明らかにした。また、一重項分裂に関しては、レーザー分子薄膜に一重項分裂材料を挟み込み、お椀型の WGM 共振器を作製した。レーザー分子の自然放射増幅光の閾値から、一重項分裂の効率を評価できる可能性を見出した。

### 発表論文 List of Publications

- 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 (2021). (supplementaly cover)
- IV-2 H. Tajima\*, T. Kadoya, K. Yamaguchi, Y. Omura, T. Oda, and A. Ogino; "Thermal and non-thermal equilibrium processes of charge extraction in accumulated charge measurement (ACM)"; *J. Appl. Phys.*, **130**, 195501-1-9 (2021).
- IV-3 山口晃司, 木村彰人, 白石航也, 田島裕之, 角屋智史: 「有機半導体薄膜の誘電率測定」、第 15 回分子科学討論会、オンライン、2021 年 9 月 18 日.

- IV-4 小田 丈志, 田島 裕之, 角屋 智史: 「蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電子注入障壁測定」、第 15 回分子科学討論会、オンライン、2021 年 9 月。
- IV-5 大村 祐一, 田島 裕之, 角屋 智史: 「自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響」、第 15 回分子科学討論会、オンライン、2021 年 9 月。
- IV-6 田島裕之, 角屋智史, 山口晃司, 大村祐一, 小田丈志, 荻野晃成: 「蓄積電荷測定法における熱平衡および非熱平衡型の電荷抽出」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、オンライン、2022 年 3 月。
- IV-7 山口晃司, 田島裕之, 角屋智史: 「蓄積電荷測定法による Au/C8-BTBT 界面の正孔注入障壁測定」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2022 年 3 月。
- IV-8 小田丈志, 角屋智史, 田島裕之: 「蓄積電荷測定法による金/有機半導体の間の電子注入障壁測定」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2022 年 3 月。
- V-1 Kameda, A.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Komino, T.\*, “Whispering Gallery Modes in Bowl-Shaped Stilbene Microresonators”, *J. Luminescence*, **2022**, 243, 118654.
- V-2 Kameda, A.; Shimomoto, S.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Yokomatsu T.; Maenaka, K.; Komino, T.\*, “Mode Coupling of Whispering Gallery Modes Through Organic Semiconductor Thin Films”, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125 (27), 14940-14946.
- V-3 亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小籠剛, 「金属 WGM 共振器を用いた伝搬型表面プラズモンポラリトン共鳴による有機薄膜からの発光のスペクトル先鋭化手法の検討」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2022.3. (ポスター)
- V-4 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小籠剛, 「光WGM共振器による一重項分裂の評価」、第 69 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2022.3. (ポスター)
- V-5 亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小籠剛, 「有機半導体から成るマイクロ共振器 2次元アレイの長距離モード結合とその制御性」、応用物理学会関西支部 2021 年度第 2 回講演会、オンライン、2021.10. (ポスター、最優秀ポスター賞)
- V-6 Kameda, A.; Shimomoto, S.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Yokomatsu T.; Maenaka, K.; Komino, T., “Long-range mode coupling of 2D microdisks array made of organic semiconductor thin films and its controllability”, 2021 年光化学討論会、オンライン、2021.9. (ポスター)

## 大学院物質理学研究科

博士前期課程

大村祐一: 「蓄積電荷測定法による SiO<sub>2</sub> 上の自己組織化単分子膜 (SAM) の研究」

## 科学研究費補助金等

1. 文部科学省科学研究費補助金 (令和 3 年度~令和 5 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 21K05009  
研究課題 蓄積電荷測定法の開発と不完全電荷注入現象の解明  
研究代表者 田島裕之
2. 文部科学省科学研究費補助金 (平成 30~令和 3 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



3. 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
  
4. 産学連携学術相談 TPR 株式会社（令和3年度後期）  
研究課題 ポーラスシリコンおよびポーラスカーボンのシナプスデバイスへの応用可能性の検討  
相談担当教員 佐藤井一
  
5. 産学連携学術相談 TPR 株式会社（令和3年度前期）  
研究課題 ナノポーラスシリコンのガスセンサーとしての安定性の向上及び感知能を向上させる有機分子修飾に関する検討  
相談担当教員 佐藤井一
  
6. 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 小蓑剛

## Functional Materials II

## 機能性物質学 II

### I TTP ドナーを用いた新しい有機分子性導体の開発

Development of new organic molecular conductors based on TTP donors

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

TTP ドナーとして DMDT-DA-TTP、DMDT-DH-TTP、BDH-TTP を用いて、以下の新しい有機分子性導体の構造と物性を明らかにした。

- (1)  $(\text{DMDT-DA-TTP})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ ) および  $(\text{DMDT-DH-TTP})_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6$ )
- (2)  $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4\text{ReF}_6$ 、 $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4\text{ReF}_6 \cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{pseudo-}\kappa''\text{-(BDH-TTP)}_3(\text{ReO}_4)_2$
- (3) 4.2 K まで金属的なキラル伝導体  $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_2[\text{B}_5\text{-(S-ClMan)}_2]$  (ClMan = 2-(2-chlorophenyl)-2-oxidoacetate)

### 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) 新しい p 型有機半導体として、分子の長軸方向にそれぞれ硫黄原子と酸素原子が導入された TP-BT と P-BT の合成に成功した。両者はヘリングボーン配列で二次元層を形成しており、さらに TP-BT では二次元層間にも層内に匹敵する重なり積分が見積もられ、等方的な三次元的相互作用が示唆された。これらを活性層としたトップコンタクト型トランジスタを作製し、移動度と接触抵抗の膜厚依存性を調べたところ、膜厚の増加に伴い、P-BT の移動度は減少し、接触抵抗は増加したが、TP-BT の移動度と接触抵抗はほとんど変化しなかった。この結果は、三次元電子構造によりアクセス抵抗を抑制できることを意味する。
- (2) 分子間の相互作用を最大限に高める分子設計として、テルル原子を置換したベンゾテルロフェノベンゾテルロフェン(BTeBTe)誘導体を合成し、構造解析、薄膜トランジスタの評価を行った。二つのターシャルブチル(*t*Bu)基を導入した di-*t*Bu-BTeBTe はヘリングボーン配列を形成していた。通常、この分子配列は二次元電子構造を示す傾向があるが、テルル原子の置換効果により、スタック内の相互作用が大幅に増加した。結果的にヘリングボーン配列ではあるが、一次元電子構造をもつことがわかった。薄膜トランジスタは p 型特性を示し、移動度は 0.1 ~ 0.3 cm<sup>2</sup>/Vs であった。

## 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

Thermal and structural phase transitions in 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 $\pi$ 電子系と構造的自由度が高いアルキルチオ基をもつ。この非対称型金属錯体の構造的特徴を生かし、新たな金属錯体液晶材料の開発を行った。分子内に炭素数が5から12のアルキルチオ基をもつ非対称型金属錯体について示差走査熱量分析を行ったところ、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った。特に炭素数8と9の金錯体は、可逆な熱的構造相転移を示し、新たな金属錯体液晶開発に期待がもてる結果を得た。

## 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、ホールをドーピング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 $\epsilon$ -ブチル基を導入した配位子とテトラチアフルバレン骨格を拡張したジチオレン配位子をもつ白金(II)錯体を電解酸化すると、two-leg ladder タイプのドナー分子配列を構築できることを見出した。

## VII 超分子カチオンが柔粘性結晶内で示す多彩な分子運動

Various molecular motions exhibited by supramolecular cations in plastic crystals

久保和也  
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、強誘電性などの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、クラウンエーテル/有機アンモニウム系超分子カチオンを用いた柔粘性結晶の構築を通じて、有機アンモニウム部位が示す結晶内分子運動の制御法確立を目指した。本研究では、[18]crown-6骨格にベンゼン部位を導入したdibenzo[18]crown-6と *m*-halogenoanilinium<sup>+</sup> (*m*-XAni<sup>+</sup>, X = F, Cl, Br, I) からなる超分子カチオンと、ジチオレンニッケル錯体([Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)から構築される柔粘性結晶(*m*-XAni<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>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、全て類似の分子配列をもっていることが分かった。結晶内における *m*-XAni<sup>+</sup>の分子運動を詳細に調べたところ、フッ素体は Flip-Flop 回転運動、塩素体と臭素体は面外振り

子運動、ヨウ素体は面内振り子運動を示すことがわかり、ハロゲンの種類によりカチオンの分子運動を制御できることを明らかにした。

## VIII ドナー型ジチオレン金属錯体の開発と分子性導体への応用

Development of donor-type dithiolenes complexes and their application to molecular conductors

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

Pd(dmit)<sub>2</sub>系超伝導体を代表として様々な金属錯体伝導体が合成されており、伝導体の構成分子としてはアクセプター型の金属錯体が多い。一方、ドナー型の金属錯体は数例しか報告されておらず、発現する物性などに興味もたれている。そこで、Ni(ddd)<sub>2</sub>骨格にシクロアルカンを導入した種々のドナー型金属錯体を新たに合成し、それらのラジカルカチオン結晶を電解結晶成長法により作製した。X線構造解析によりシクロアルカンの炭素数に応じて顕著な構造変化が見られ、かさ高い置換基の導入により分子配列が制御できることが示唆された。また、電気抵抗の温度変化測定やバンド計算により、これらのカチオンラジカル結晶の電子状態を明らかにし、ドナー性金属錯体を用いた伝導体開発の端緒を得ることができた。

## IX 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  $\theta$  (BEDT-BDT)PF<sub>6</sub> 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)PF<sub>6</sub> の作製に成功し、構造と物性評価を行った。(BEDT-BDS)PF<sub>6</sub> は先行研究の(BEDT-BDT)PF<sub>6</sub> と同型構造であった。しかし、強束縛近似に基づく分子軌道計算からは、一次元のフェルミ面が算出された。これは、セレン置換により分子がもつ N 字型の屈曲度合いが増加し、そのため分子間の S...S コンタクトに変化が生じたためと解釈できる。

## X 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。今年度は、オフセット電圧の印可方法や熱平衡状態における電荷の注入・抽出プロセスの理論モデルの構築に取り組んだ。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 N. Kinoshita(愛媛大院理工), K. Suzuki(愛媛大院理工), M. S. bin Alias(愛媛大院理工), T. Shirahata(愛媛大院理工), Y. Misaki(愛媛大院理工), J. Yamada: Structures and Conducting Properties of Molecular Conductors Based on Dimethyl-Substituted DTDA-TTP and DTDH-TTP, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 1273–1284 (2021).
- I-2 N. D. Kushch(ロシア科学アカデミー), G. V. Shilov(ロシア科学アカデミー), L. I. Buravov(ロシア科学アカデミー), E. B. Yagubskii(ロシア科学アカデミー), V. N. Zverev(ロシア科学アカデミー, モスクワ物理工科大), E. Canadell(バルセロナ大), J. Yamada: New Radical Cation Salts Based on BDH-TTP Donor: Two Stable Molecular Metals with a Magnetic  $[\text{ReF}_6]^{2-}$  Anion and a Semiconductor with a  $[\text{ReO}_4]^{-}$  Anion, *Magnetochemistry* **7**, 54–1–16 (2021).
- I-3 T. J. Blundell(ノッティンガム・トレント大), M. Brannan(ノッティンガム・トレント大), H. Nishimoto, T. Kadoya, J. Yamada, H. Akutsu(阪大院理), Y. Nakazawa(阪大院理), L. Martin(ノッティンガム・トレント大): Chiral metal down to 4.2 K - a BDH-TTP radical-cation salt with spiroboronate anion  $\text{B}(2\text{-chloromandelate})_2^-$ , *Chem. Commun.* **57**, 5406–5409 (2021).
- I-4 鈴木拳土(愛媛大院理工), 木下直哉(愛媛大院理工), モハマド・サフワン・ビン・アリアス(愛媛大院理工), 白旗崇(愛媛大院理工), 山田順一, 御崎洋二(愛媛大院理工): アルキル基が置換した  $\pi$  縮小型 TTP ドナーを用いた分子性導体の構造と物性, 2021 年度物性研究所短期研究会, オンライン開催, 12 月 1–2 日 (2021).
- II-1 S. Tsuchiya(北大院工), H. Taniguchi(埼玉大院理工), J. Yamada, Y. Toda(北大院工), D. Mihailovic(ヨーージェフ・ステファン研究所), T. Mertelj(ヨーージェフ・ステファン研究所): Ultrafast dynamics of Mott-state quench and formation in strongly correlated BEDT-TTF molecular conductors observed by three-pulse pump probe spectroscopy, *Phys. Rev. B* **104**, 115152–1–6 (2021).
- II-2 K. Nakagawa(北大院工), T. Sato(北大院工), S. Tsuchiya(北大院工), J. Yamada, Y.

- Toda (北大院工): Enhancement of polarization anisotropy in ultrafast carrier dynamics by intramolecular excitation in the organic conductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>, *EPL* **136**, 57001–1–7 (2021).
- III-1 J. Nishida (兵庫県大院工), Y. Morikawa (兵庫県大院工), A. Hashimoto (兵庫県大院工), Y. Kita (兵庫県大院工), H. Nishimoto (兵庫県大院工), T. Kadoya, H. Sato (リガク), T. Kawase (兵庫県大院工): Synthesis and electron-transport properties of N-trifluoromethylphenyl-phthalimides containing selenophene substituents, *Mater. Adv.* **2**, 7861–7868 (2021).
- IV-1 A. Hori, Y. Kim (北大電子研), K. Tahara, T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Unique Solvatochromic Behavior of Unsymmetrical Platinum-Dithiolene Complexes Coordinated by 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridine (Cover Picture 採択), *Eur. J. Inorg. Chem.* 1023–1027 (2021).
- 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: ピリジン系配位子とジチオレン配位子を導入した混合配位子型金属錯体が示す構造相転移, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18–21日 (2021).
- V-2 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 角屋智史, 山田順一, 久保和也: 分極性非対称型ジチオレン金属錯体の熱的構造相転移制御と機能性材料への応用展開～新規液晶材料開発と分光学的特性との複合化～, 知の交流シンポジウム2021, オンライン開催, 9月28日 (2021).
- V-3 S. Arata, Y. Kim (北大電子研), T. Kadoya, J. Yamada, K. Kubo: Thermal and Structural Phase Transitions Exhibited by Unsymmetrical Metal-Dithiolene Complexes, the 22nd RIES-Hokudai International Symposium ‘癒’ [Yu], Online, December 6–7 (2021).
- V-4 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 星野哲久 (東北大多元研), 川崎渉 (東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基をもつ非対称型金(III)錯体が炭素数に依存して発現する熱的構造相転移, 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会, オンライン開催, 1月25–26日 (2021).
- V-5 荒田園巳, キムユナ (北大電子研), 星野哲久 (東北大多元研), 川崎渉 (東北大多元研), 角屋智史, 芥川智行 (東北大多元研), 山田順一, 久保和也: アルキルチオ基 (n = 5–12) を導入した非対称型金(III)ジチオレン錯体が示す多様な熱的構造相転移とその炭素数依存性, 日本化学会第102回春季年会, オンライン開催, 3月22–25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からなる混合配位子型白金錯体を用いた分子性導体開発, 日本化学会第102回春季年会, オンライン開催, 3月22–25日 (2021).
- VII-1 K. Kubo, K. Takahashi (北大電子研), S. Nakagawa (北大院環境化学), K. Sakai (千歳科技大), S. Noro (北大院環境化学), T. Akutagawa (東北大多元研), T. Nakamura (北大電子研): Substituent Effect on Molecular Motions of *m*-Halogenated Anilinium/Dibenzo [18]crown-6 Supramolecular Cations in [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Crystals (Cover Picture 採択), *Cryst. Growth Des.* **21**, 2340–2347 (2021).
- VIII-1 K. Kubo, M. Sadahiro, S. Arata, N. Hoshino (東北大多元研), T. Kadoya, T. Akutagawa (東北大多元研), R. Kato (理研), J. Yamada: Donor-Type Nickel–Dithiolene Complexes Fused with Bulky Cycloalkane Substituents and Their Application in Molecular Conductors, *Crystals* **11**, 1154–1–27 (2021).

- IX-1 T. Kadoya, S. Sugiura (東北大金研), T. Higashino(産総研), K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki(東北大金研), K. Takimiya(理研, 東北大院理), J. Yamada: Dihedral-Angle Dependence of Intermolecular Transfer Integrals in BEDT-BDT-based Radical-Cation Salts with  $\theta$ -type Molecular Arrangements, *Crystals* **11**, 868–876 (2021).
- IX-2 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 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: BEDT-BDTに基づくラジカルカチオン塩の構造と物性, 日本化学会第101春季年会(2021), オンライン開催, 3月19-22日(2021).
- IX-3 宍戸雅治, 角屋智史, 杉浦栞理(東北大金研), 田原圭志朗, 東野寿樹(産総研), 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: BEDT-BDTの新しいセレン類縁体の合成と有機伝導体への応用, 日本化学会第101春季年会(2021), オンライン開催, 3月19-22日(2021).
- X-1 H. Tajima, T. Kadoya, K. Yamaguchi, Y. Omura, T. Oda, A. Ogino: Thermal and non-thermal equilibrium processes of charge extraction in accumulated charge measurement (ACM), *J. Appl. Phys.* **130**, 195501–1–9 (2021).
- X-2 小田丈志, 田島裕之, 角屋智史: 蓄積電荷測定法による金/ペンタセン界面の電子注入障壁測定, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-3 山口晃司, 木村彰人, 白石航也, 田島裕之, 角屋智史: 有機半導体薄膜の誘電率測定, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-4 大村 祐一, 田島 裕之, 角屋 智史: 自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).
- X-5 大村 祐一, 田島 裕之, 角屋 智史: 自己組織化単分子膜(SAM)が電荷注入現象に与える影響, 第15回分子科学討論会, オンライン開催, 9月18-21日(2021).

## 大学院物質理学研究科

### 博士前期課程

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

荒田園巳: アルキルチオ基の導入による非対称型金属錯体の構造相転移制御

## 科学研究費補助金等

### 1 令和3年度部局提案プロジェクト

研究課題 特異な分子間相互作用を誘起する分子設計と新規有機デバイスへの応用

研究代表者 川瀬毅(工学研究科)

研究分担者 山田順一

### 2 令和3年度特別研究助成金(兵庫県立大学) 先導研究B

研究課題 非対称型金属錯体が示すエレクトロクロミック特性と液晶性の複合化  
ーディスプレイへの実装を目指した、基礎研究と応用の融合ー

研究代表者 久保和也

### 3 物質・デバイス領域共同研究拠点(令和3年度) 展開研究B 課題番号: 20214021

研究課題 複合機能を発現する非対称型ジチオレン金属錯体の開発と分子性電子デバイス



への応用展開

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3年度) 基盤共同研究 課題番号:20211056  
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
- 5 公益財団法人ひょうご科学技術協会 令和3年度学術研究助成事業 課題番号:3118  
研究課題 可視光・近赤外領域における協奏的エレクトロクロミズム発現とそのデバイス化  
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 増屋記念基礎研究振興財団研究助成金(令和3年度)  
研究課題 フレキシブル素子を志向した有機熱電結晶の開発と薄膜素子への応用  
研究代表者 角屋智史
- 8 荏原畠山記念文化財団研究助成金(令和3年度)  
研究課題 フレキシブル熱電素子を志向した分子性導体の開発  
研究代表者 角屋智史
- 9 公益財団法人加藤科学振興会研究助成金(令和3年度)  
研究課題 分子内カルコゲン元素の数と位置を制御した有機熱電結晶の創出  
研究代表者 角屋智史
- 10 公益財団法人川西記念新明和研究財団(令和3年度)  
研究課題 「蓄積電荷測定法」によるC8-BTBT/金属界面の電荷注入抵抗測定  
研究代表者 角屋智史
- 11 公益財団法人京都技術科学センター(令和3年度)  
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抵抗測定とトランジスタへの応用  
研究代表者 角屋智史

# Chemical Physics under Extreme Conditions

# 極限状態物性学

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

和達大樹・福井宏之  
Wadati, H., Fukui, 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、波長 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、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ 、 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 、 $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  薄膜などのダイナミクスを明らかにした。また、実験室に導入した波長 1030 nm のレーザーを用いて時間分解磁気光学顕微鏡を構築し、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  薄膜の超高速消磁を観測した。さらに、高圧での氷の状態方程式を解明した。

## 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、硬 X 線光電子分光において、 $\text{LaNiO}_3$  薄膜の電子状態に対する基板歪みの効果の観測や、 $\text{LaVO}_3$  薄膜の価数評価、全反射型測定的确立を行った。また、実験室に導入した X 線光電子分光装置を用い、顕微光電子分光による銅酸化物高温超伝導体の電子状態の実空間不均一性の検証を行った。そのほかにも、ルテニウム錯体薄膜、元素置換した  $\text{BiFeO}_3$  薄膜など、多くの物質に対して実験室での X 線光電子分光を行い、電子状態計算との比較を行った。

### 発表論文 List of Publications

- I-1 Jose R. L. Mardegan, Serhane Zerdane, Giulia Mancini, Vincent Esposito, Jeremy Rouxel, Roman Mankowsky, Cristian Svetina, Namrata Gurung, Sergii Parchenko, Michael Porer, Bulat Burganov, Yunpei Deng, Paul Beaud, Gerhard Ingold, Bill Pedrini, Christopher Arrell, Christian Erny, Andreas Dax, Henrik Lemke, Martin Decker, Nazaret Ortiz, Chris Milne, Grigory Smolentsev, Laura Maurel, Steven L. Johnson, Akihiro Mitsuda, Hirofumi Wada, Yuichi Yokoyama, Hiroki Wadati, Urs Staub: “Ultrafast electron localization in the  $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$  correlated metal”, *Phys. Rev. Res.* **3**, 033211 (2021).

- I-2 Takeshi Suzuki, Yuya Kubota, Asuka Nakamura, Takahiro Shimojima, Kou Takubo, Suguru Ito, Kohei Yamamoto, Shoya Michimae, Hikaru Sato, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Tadashi Togashi, Makina Yabashi, Hiroki Wadati, Iwao Matsuda, Shik Shin, and Kozo Okazaki: “Ultrafast optical stress on BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>”, Phys. Rev. Res. **3**, 033222 (2021).
- I-3 Ryunosuke Takahashi, Yoshiki Tani, Hiroataka Abe, Minato Yamasaki, Ikumi Suzuki, Daisuke Kan, Yuichi Shimakawa, and Hiroki Wadati: “Ultrafast demagnetization in NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films probed by time-resolved microscopy”, Appl. Phys. Lett. **119**, 102404 (2021).
- I-4 Kou Takubo, Takashi Mizokawa, Huiyuan Man, Kohei Yamamoto, Yujun Zhang, Yasuyuki Hirata, Hiroki Wadati, Daniel I. Khomskii, and Satoru Nakatsuji: “6-GHz lattice response in a quantum spin-orbital liquid probed by time-resolved resonant x-ray scattering”, Phys. Rev. B **104**, 205110 (2021).
- I-5 Hiroshi Fukui, Hirokazu Kadobayashi, Hiroataka Abe, Ryunosuke Takahashi, Hiroki Wadati, and Naohisa Hirao: “Equation of states for dense ice up to 80 GPa at low-temperature conditions”, J. Chem. Phys. **156**, 064504 (2022).
- I-6 Yujun Zhang, Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Christian Schüßler-Langeheine, Niko Pontius, Yasuyuki Hirata, Kou Takubo, Kohei Yamagami, Keisuke Ikeda, Kohei Yamamoto, Tetsuya Hasegawa, Hiroki Wadati: “Photo-induced antiferromagnetic-ferromagnetic and spin-state transition in a double-perovskite cobalt oxide thin film”, Commun. Phys. **5**, 50 (2022).
- I-7 和達大樹, X線とレーザーによる遷移金属化合物の秩序とダイナミクス研究、第66回物性若手夏の学校 (2021年8月)
- I-8 高橋龍之介, 谷佳樹, 安部弘隆, 山崎未南斗, 鈴木郁美, 菅大介, 島川祐一, 和達大樹, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜における超高速消磁の時間分解顕微測定による観測、日本物理学会 2021年秋季大会 (2021年9月)
- I-9 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, パルスレーザー照射下での GdFeCo 薄膜の磁区の時間分解測定、日本物理学会 2021年秋季大会 (2021年9月)
- I-10 和達大樹, X線とレーザーを組み合わせたスピンドイナミクス研究、第7回大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用シンポジウム (2021年9月)
- I-11 和達大樹, 最先端量子ビームの応用物理、2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021年9月)
- I-12 高橋龍之介, 谷佳樹, 安部弘隆, 山崎未南斗, 鈴木郁美, 菅大介, 島川祐一, 和達大樹, 時間分解顕微鏡による NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜における超高速消磁の観測、2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会 (2021年9月)
- I-13 Hiroki Wadati, “Time-resolved x-ray study of ferromagnetic and antiferromagnetic thin films”, Materials Research Meeting (MRM2021) (2021年12月)
- I-14 和達大樹, X線とレーザーを組み合わせた磁性体のダイナミクスの観測、第69回化合物新磁性材料専門研究会 (2022年2月)
- I-15 和達大樹, Ultrafast demagnetization in ferromagnetic thin films observed

- by time-resolved microscopy、令和 3 年度新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会 (2022 年 2 月)
- I-16 Hiroki Wadati, “Time-resolved pump-probe study of ferromagnetic and antiferromagnetic thin films”, International Special Talk Series on AMO Science at SHINE (2022 年 3 月)
- I-17 秦雄大, 高橋龍之介, 御手洗遼, 安田智裕, 小森太郎, 末益崇, 和達大樹, 超短パルスレーザー照射下の  $\text{Mn}_{(4-x)}\text{Co}_x\text{N}$  薄膜の磁区の観測、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)
- I-18 澤田峻輝, 福井宏之, 和達大樹, 第一原理計算による強いスピン軌道相互作用を持つ  $\text{L1}_0$  型  $\text{FePt}$  の圧縮異常、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)
- I-19 高橋龍之介, 秦雄大, 大河内拓雄, 菅大介, 島川祐一, 和達大樹, フェリ磁性酸化物  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  薄膜におけるパルスレーザー磁化スイッチングの観測、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)
- I-20 高橋龍之介, 安部弘隆, 谷佳樹, 山崎未南斗, 大河内拓雄, 菅大介, 島川祐一, 和達大樹, レーザー照射された  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  薄膜の磁区の時間空間分解、2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022 年 3 月)
- II-1 K. Yamagami, K. Ikeda, A. Hariki, Y. Zhang, A. Yasui, Y. Takagi, Y. Hotta, T. Katase, T. Kamiya, and H. Wadati: “Hard x-ray photoemission study on strain effect in  $\text{LaNiO}_3$  thin films”, Appl. Phys. Lett. **118**, 161601 (2021).
- II-2 T. Mizutani, S. Tanaka, T. Saze, K. Fujii, H. Matsuoka, M. Nakano, H. Wadati, M. Kitamura, K. Horiba, Y. Iwasa, H. Kumigashira, M. Yoshiki, and M. Taguchi: “Total reflection hard x-ray photoelectron spectroscopy: Applications to strongly correlated electron systems”, Phys. Rev. B **103**, 205113 (2021).
- II-3 Shintaro Suzuki, Kou Takubo, Kentaro Kuga, Wataru Higemoto, Takashi U. Ito, Takahiro Tomita, Yasuyuki Shimura, Yosuke Matsumoto, Cédric Bareille, Hiroki Wadati, Shik Shin, and Satoru Nakatsuji: “High-temperature antiferromagnetism in Yb based heavy fermion systems proximate to a Kondo insulator”, Phys. Rev. Res. **3**, 023140 (2021).
- II-4 Tsukasa Katayama, Akira Chikamatsu, Yujun Zhang, Shintaro Yasui, Hiroki Wadati, and Tetsuya Hasegawa, “Ionic Order Engineering in Double-Perovskite Cobaltite”, Chem. Mater. **33**, 5675 (2021).
- II-5 Kou Takubo, Huiyuan Man, Satoru Nakatsuji, Kohei Yamamoto, Yujun Zhang, Yasuyuki Hirata, Hiroki Wadati, Akira Yasui, Takashi Mizokawa, and Daniel I. Khomskii, “Spin-orbital liquid in  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  stabilized by oxygen holes”, Phys. Rev. Mater. **5**, 075002 (2021).
- II-6 Neha Wadehra, Ruchi Tomar, Yuichi Yokoyama, Akira Yasui, E. Ikenaga, H. Wadati, Denis Maryenko, S. Chakraverty: “Light-enhanced gating effect at the interface of oxide heterostructure”, J. Phys. D: Appl. Phys. **55**, 255301 (2022).
- II-7 山神光平, 石井賢司, 平田靖透, 宮脇淳, 原田慈久, 桑原英樹, 和達大樹, Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイトマンガン酸化物の酸素 K 端共鳴非弾性 X 線散乱、日本物理学会 2021 年秋季大会 (2021 年 9 月)

- II-8 村主圭佑、和達大樹、新船幸二、吉田晴彦、堀田育志、 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{VO}_3 / \text{p-Si}(100)$  接合の電気容量－電圧特性、2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021 年 9 月)
- II-9 杉山貴哉、岩澤英明、小澤秀介、尾田拓之慎、高橋龍之介、河野嵩、奥田太一、宮本幸治、和達大樹、石田茂之、吉田良行、永崎洋、木村昭夫、顕微光電子分光による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  の電子状態の実空間不均一性の検証、第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (2022 年 1 月)
- II-10 大槻博哉、安部弘隆、高橋龍之介、和達大樹、磁気光学 Kerr 効果による M-H ループ測定装置の開発、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)
- II-11 谷佳樹、高橋龍之介、下元直樹、田原圭志朗、阿部正明、和達大樹、X 線光電子分光による錯体の電子状態の観測、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)
- II-12 山崎未南斗、高橋龍之介、近松彰、若山悠有佑、長谷川哲也、和達大樹、元素置換したビスマス鉄酸化物薄膜の X 線光電子分光、日本物理学会第 77 回年次大会 (2022 年 3 月)

## 大学院物質理学研究科

### 博士前期課程

安部弘隆：Python を用いた磁気光学カー効果測定 of 自動化

高橋龍之介：Time- and space-resolved measurements of magnetic domains in  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  thin films

## 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 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 スピンダイナミクス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
- 9 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
- 10 村田学術振興財団 研究助成 (2021年度)  
研究課題 実験室レーザーと X 線自由電子レーザーによる時間空間分解測定  
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ンルテニウム錯体を連結化・薄膜化した配位高分子の構築とそのエレクトロクロミック機能の発現と制御に成功した。本年度はさらに、異なる金属核数と架橋配位子および末端配位子を有する一連の大環状クラスター群の合成と構造、電子移動特性の解明、およびルテニウム三核クラスターを基本単位とする二次元シート状構造体の形成について研究を推進している。

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

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

阿部正明・小澤芳樹・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 $\pi$ 共役性の発達したルテニウム三核クラスターとその大環状連結体を単結晶 Au(111)電極表面へ固定化することにより、可逆な多電子移動能を示す単分子膜や多積層膜の作製を目指している。走査型トンネル顕微鏡を用いることにより、分子・原子レベルで界面に配列・集積化した錯体分子の構造と電子状態を直接観察し、機能の発現へとつなぐ研究を展開する。本年度は、当研究室にて独自に開発した発光性銅(I)、銀(I)多核錯体を気液界面へ単分子膜として配列化することに成功し、その外場圧力応答性について研究を進めている。

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

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

小澤芳樹・阿部正明・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<sup>10</sup> 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。これまでにビフェロセニウム誘導体、トリフェニルアミン二量体、フェロセンとカテコール配位子を共有結合で連結した共役コンジュゲートなどを基幹物質に用い、非共有結合による組織化法や外部電荷への応答部位の導入法の探索を行ってきた。本研究によって得られる揺動電荷と電荷の相互作用の知見は、次世代デバイス「量子セルオートマトン」の分子設計指針の確立に役立つと期待される。現在、混合原子価錯体の原子価間電荷移動特性を生かして、近赤外領域の通信波長でのクロミック特性を制御する研究を行っている。

## 発表論文 List of Publications

- I-1 “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, Yoshio Hisaeda, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2021**, *60*, 2614-2618.
- I-2 “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, Yoshio Hisaeda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2021**, *94*, 573-578.
- I-3 “Metalloporphycenes for Electrochromic Thin-Film Devices” Masaaki Abe, 11th International Conference on Porphyrins & Phthalocyanines (ICPP-11) (Virtual, 2021. 06).
- I-4 「配位子置換反応に誘起されるルテニウム三核錯体薄膜の合成とエレクトロクロミズム特性」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明. 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- I-5 “Electroactive metal-containing  $\pi$ -architectures: triangular modules, assembled clusters, and extended networks” Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- I-6 「水素結合型ハニカムネットワークを形成するルテニウム 3 核錯体の磁性」山口明・池田祥貴・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本物理学会 第 77 回年次大会(2022 年)(岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
- I-7 「ルテニウム三核錯体から成る水素結合型二次元ハニカムシートの結晶構造と多形生成」池田祥貴・高村一輝・田原圭志朗・小澤芳樹・山口明・山根悠・住山昭彦・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- II-1 “Electrochemical atomic force microscopy of two-dimensional trinuclear ruthenium clusters molecular assembly and dynamics under redox state control” Soichiro Yoshimoto, Jinnosuke Kato, Hiroki Sakamoto, Hironori Minamoto, Keita Daicho, Kazuki Takamura, Naoki Shimomoto, Masaaki Abe, *Nanoscale*, **2022**, *Advance Article*.

- II-2 「蒸気誘起発光特性を示す新規レニウム(I)錯体の開発と結晶相ゲスト包接挙動」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- II-3 「ルテニウム三核クラスターの薄膜形成と電気化学挙動に及ぼす架橋骨格の影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 2021 年電気化学秋季大会 (北海道大学, オンライン, 2021. 09).
- II-4 「ルテニウム三核クラスターの薄膜作製と架橋配位子が電気化学挙動に及ぼす影響」加藤仁之介・阪本大貴・湊本博紀・下元直樹・阿部正明・吉本惣一郎, 電気化学会九州支部トークショー・イン・九州 2021 (オンライン, 2021. 09).
- II-5 「室温リン光性レニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:有機溶媒蒸気に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- II-6 「リン光性レニウム(I)錯体結晶のゲスト誘起次元クロスオーバー現象:揮発性有機溶媒に感応した発光強度増大」松田雄貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・杉本邦久・小林慎太郎・河口彰吾・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会 (北海道大学/オンラインハイブリッド, 2021. 11).
- II-7 “Solid-state luminescence vapochromism of a rhenium complex for selective detection of chlorinated volatile organic compounds (VOCs): A non-covalent strategy” Yuki Matsuda, Ryota Nakamura, Keishiro Tahara, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- II-8 「X 線光電子分光による錯体の電子状態の観測」谷佳樹・高橋龍之介・下元直樹・田原圭志朗・阿部正明・和達大樹, 日本物理学会 第 77 回年次大会(2022 年) (岡山大学/岡山理科大学, オンライン, 2021. 03).
- II-9 「ITO 基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築と電子状態解析」下元直樹・中家卓也・田原圭志朗・小澤芳樹・谷佳樹・高橋龍之介・和達大樹・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- II-10 “Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{ppt})]$ ” Xiao Ma, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii, Yuki Matsuda, Masaaki Abe, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- III-1 “A Cuboidal  $\text{Cu}_4\text{S}_4$  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.
- III-2 “Adduct Formation of Lithium and Decaniobate” Kiyoto Akasegawa, Yoshiki Ozawa, Atsushi Yagasaki, *Chemistry Letters*, **2021**, *50*, 1400-1402.
- III-3 “Solid-State Structures and Photoluminescence of Lamellar Architectures of Cu(I) and Ag(I) Paddlewheel Clusters with Hydrogen-Bonded Polar Guests” Haruki Inoue, Yuga Yamashita, Yoshiki Ozawa, Toshikazu Ono, Masaaki Abe, *Molecules*, **2021**, *26*, 6731.

- III-4 「溶媒蒸気で強発光性が誘起される銅(I)、銀(I)六核錯体結晶」井上晴貴・小澤芳樹・田原圭志朗・小野利和・阿部正明, 日本結晶学会 2021 年会 (北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
- III-5 “Pressure-induced dual-emissive phenomenon of cubane-type copper(I) halide tetranuclear complex in crystalline states” Yoshiki Ozawa, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Keishiro Tahara, Yuichi Akahama, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-1 “Remarkable Piezofluorochromism of an Organoboron Complex Containing [2.2]Paracyclophane” Shu Irii, Takuya Ogaki, Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, *Tetrahedron Letters*, **2022**, 101, 153913.
- IV-2 「[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, 第 42 回光化学若手の会 (オンライン, 2021. 06).
- IV-3 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の発光の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 第 58 回化学関連支部合同九州大会 (オンライン, 2021. 07).
- IV-4 “Solvento- and Piezo-fluorochromism of [2.2]Paracyclophanyl-substituted Organoboron Complexes” Hirokshi Ikeda, Mirai Tanaka, Shun Yamada, Shun Irii, Takuya Ogaki, Eisuke Ohta, Yasunori Matsui, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, 30th International Conference on Photochemistry (ICP 2021) (Virtual, 2021. 07).
- IV-5 「金(I)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズムおよびピエゾクロミズム」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-6 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶及びアモルファス状態における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, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-7 「シクロファン置換有機ボロン錯体の結晶構造と圧力応答性発光の相関」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, 第 32 回配位化合物の光化学討論会 (名古屋工業大学, オンライン, 2021. 08).
- IV-8 「[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蛍光特性に対する圧力応答性」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, 2021 年光化学討論会 (オンライン, 2021. 09).
- IV-9 「ヨウ化銅(I)多核錯体の結晶相およびアモルファス相における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, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- IV-10 「二重発光性を示す金(I)四核錯体多形結晶における発光の温度、圧力応答性」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).

- IV-11 「イミドイルアミジナト白金 II 錯体の発光の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- IV-12 「[2.2]パラシクロファン置換有機ボロン錯体結晶の顕著なピエゾフルオロクロミズム」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, 第 31 回基礎有機化学討論会 (オンライン, 2021. 09).
- IV-13 「[2.2]パラシクロファン骨格を含む有機ボロン錯体結晶のピエゾクロミック発光」入井駿・大垣拓也・小澤芳樹・阿部正明・太田英輔・松井康哲・池田浩, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 (オンライン, 2021. 10).
- IV-14 「ヨウ素架橋銅(I)二核及び四核錯体の結晶相及びアモルファス相における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 2021 年会 (北海道大学/オンライン-ハイブリッド, 2021. 11).
- IV-15 “Anisotropic structural dynamics and piezochromism of silver and copper luminous clusters under high pressure” Masaaki Abe, Manami Nishiyama, Ayumi Nagahashi, Takuya Sakagami, Hiroki Iida, Shiori Nagaoka, Toshikazu Ono, Yoshiki Ozawa, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-16 “Luminescence piezochromism of copper(I) iodide multinuclear complexes in crystalline states” Hana Miyashita, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Keishiro Tahara, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021) (オンライン, 2021. 12).
- IV-17 「イミノチオラト架橋 Au(I)四核錯体結晶の固体発光とその多形依存外部刺激応答性」中内健司・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-18 「イミドイルアミジナト白金(II)錯体の結晶構造と発光特性の圧力依存性」岸川亮・福田篤史・鼻一隆・宮下花・井上晴貴・中内健司・堀内新之介・小澤芳樹・阿部正明・杉本邦久・作田絵里・有川康弘・馬越啓介, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-19 「二重発光を示すキューバン型ハロゲン化銅(I)四核錯体結晶の発光ピエゾクロミズム」藤原麻友香・飯田洋輝・小澤芳樹・田原圭志朗・阿部正明, 日本化学会第 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- IV-20 「[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体結晶の蛍光特性に対する顕著な圧力応答性発光」入井駿・大垣拓也・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 102 春季年会 (オンライン, 2021. 03).
- V-1 “Synthesis of an Organometallic Alkyl-Co(III) Complex with Amidoquinoline Directing Groups via C(sp<sup>3</sup>)-H Activation and its UV-vis/NMR Spectroscopic, Crystallographic, DFT, and Electrochemical Studies” Keishiro Tahara, Shun Takezaki, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2022**, *95*, 400-409.
- V-2 「フェロセン部位を持つ自己組織化膜による絶縁体表面の修飾と有機トランジスタの電荷捕捉層への応用」池田貴志・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).
- V-3 「塩化コバルト(II)を用いた C(sp<sup>3</sup>)-H 結合の官能基化と Co(III)アルキル錯体の単離」竹崎駿・田原圭志朗・小澤芳樹・阿部正明, 錯体化学会第 71 回討論会 (オンライン, 2021.09).

- V-4 「金属錯体単分子膜と有機半導体の接合界面の作製と有機トランジスタへの応用」田原圭志朗・池田貴志・小澤芳樹・阿部正明, 2021年度 物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」(東京大学物性研究所/オンライン ハイブリッド, 2021. 11).
- V-5 「絶縁膜表面でのレドックス活性金属錯体単分子膜の作製と有機デバイスへの応用」田原圭志朗, 九州錯体化学懇談会 第262回例会(オンライン, 2011. 11).
- V-6 “Non-volatile organic field effect transistor memory devices based on redox active self-assembled monolayers” Takashi Ikeda, Keishiro Tahara, Tomofumi Kadoya, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, 環太平洋化学国際会議(Pacificchem 2021)(オンライン, 2021. 12).
- V-7 「レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用」田原圭志朗, 池田貴志, 小澤芳樹, 阿部正明, 電気化学会第89回大会(大阪府立大学/オンライン ハイブリッド, 2021. 03).
- V-8 「かさ高いルイス酸と複合化したベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体の分子内電荷移動特性の評価」池田貴志・田原圭志朗・小野利和・小澤芳樹・阿部正明, 日本化学会第102春季年会(オンライン, 2021. 03).

## 大学院理学研究科

### 博士後期課程

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

### 博士前期課程

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レニウム(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

下元直樹：ITO基板上へのルテニウム三核錯体エレクトロクロミック薄膜の構築

中内健司：金(Ⅰ)四核錯体の結晶多形および固体発光サーモクロミズム・ピエゾクロミズム

## 科学研究費補助金等

1. 科学研究費補助金 挑戦的研究(萌芽) 2021~2022年度 課題番号：21K19029  
研究課題 超高压印加に基づく構造・エネルギー極限操作：新概念「分子弾性」の提唱と実証  
研究代表者 阿部正明
2. 科学研究費補助金 基盤研究(C) 2021~2023年度 課題番号：21K04834  
研究課題 逐次積層によるレドックス活性錯体ナノ薄膜の開発と有機トランジスタメモリの高性能化  
研究代表者 田原圭志朗

3. 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
4. (公財) ひょうご科学技術協会 令和 3 年度学術研究助成  
研究課題 電気エネルギーを利用した C-H 結合活性化：新たな遷移金属触媒システムの開発  
研究代表者 田原圭志朗
5. (公財) 木下記念事業団 令和 3 年度学術研究活動助成  
研究課題 金属錯体分子の逐次集積体の開発と抵抗変化型メモリの記憶層材料への応用  
研究代表者 田原圭志朗

# Synchrotron High-Pressure Material Science

# 放射光高圧物質科学

## I 新規水素化物の高温高圧合成

### High-Pressure Synthesis of Novel Hydrides

齋藤寛之・綿貫 徹  
Saitoh, H., Watanuki, T.

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 Riki Kataoka (産総研)・Noboru Taguchi (産総研)・Mitsunori Kitta (産総研)・Nobuhiko Takeichi (産総研)・Reina Utsumi・Hiroyuki Saitoh・Masashi Nozaki (室蘭工大)・Atsunori Kamegawa (室蘭工大) : The origin of the highly crystallized face-centered cubic YH<sub>3</sub> high-pressure phase when quenched to ambient condition, *Materials Today Communications*, 31, 103265 (2022)
- I-2 Tomohiko Hojo (東北大)・Motomichi Koyama (東北大)・Bakuya Kumai (東北大)・Yuki Shibayama (東北大)・Ayumi Shiro (量研)・Takahisa Shobu (原子力機構)・Hiroyuki Saitoh・Saya Ajito (東北大)・Eiji Akiyama (東北大) : Comparative study of stress and strain partitioning behaviors in medium manganese and transformation-induced plasticity-aided bainitic ferrite steels, *Scripta Materialia*, 210, 114463 (2022)
- I-3 Reina Utsumi・Masahiro Morimoto・Hiroyuki Saitoh・Tetsu Watanuki・Toyoto Sato (東北大)・Shigeyuki Takagi (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大) : *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162300 (2021)
- I-4 Motomichi Koyama (東北大)・Hiroyuki Saitoh・Toyoto Sato (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大)・Eiji Akiyama (東北大) : *Scientific Reports*, 11, 119384 (2021)
- I-5 Sho Kakizawa (広島大)・Chikara Shito (東大)・Yuichiro Mori (東大)・Hiroyuki Saitoh・Katsutoshi Aoki (東大)・Hiroyuki Kagi (東大) : Revised  $\alpha/\epsilon'$ - $\gamma$  phases boundaries for the Fe-H system, *Solid State Communications*, 340, 114542 (2021)
- I-6 Hiroyuki Saitoh・Shigeyuki Takagi (東北大)・Toyoto Sato (東北大)・Shin-ichi Orimo (東北大) : Pressure-Temperature phase diagram of Ta-H system up to 9 GPa and 600°C, *Applied Science*, 11, 6719 (2021)

- I-7 Hiroyuki Saitoh・Toyoto Sato (東北大)・Mai Tanikami・Kazutaka Ikeda (高エネ研)・Akihiko Machida (量研)・Tetsu Watanuki・Tomitsugu Taguchi (量研)・Shunya Yamamoto (量研)・Tetsuya Yamaki (量研)・Shigeyuki Takagi (東北大)・Toshiya Otomo (高エネ研)・Shin-ichi Orimo (東北大) : Hydrogen Storage by earth-abundant metals, synthesis and characterization of  $\text{Al}_3\text{FeH}_{3.9}$ , *Materials & Design*, 208, 109953 (2021)
- I-8 齋藤寛之 : 希少な元素を使わずにアルミニウムと鉄で水素を蓄える, *SPring-8/SACLA 利用者情報*, 27, 6-10 (2022)

## 物質科学専攻

博士前期過程

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

## 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



## Surface and Interface of Solid

## 表面界面物性学

## I 半導体結晶成長中の放射光その場X線回折

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

佐々木 拓生  
Sasaki, T.

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

## 発表論文 List of Publications

- I-1 Takuo Sasaki and Masamitsu Takahashi (量研) : In situ synchrotron X-ray diffraction during III-Nitride semiconductor growth, SemiconNano2021 (online), 2021
- I-2 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/SiC 基板上 GaN 成長における AlN バッファ層の影響、第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (オンライン) 、2021
- I-3 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) : AlN バッファ層を用いたグラフェン/SiC 基板上における GaN 成長、応用物理学会関西支部 2021 年度第 2 回講演会 (オンライン) 、2021
- I-4 阿知波良介 (名城大) ・後藤隆明 (名城大) ・村橋知明 (名城大) ・柳瀬優太 (名城大) ・曾我司 (名城大) ・天野龍一 (名城大) ・成塚重弥 (名城大) ・丸山隆浩 (名城大) ・佐々木拓生・藤川誠司 (量研) : 結晶化 Ni 触媒を用いたフューレーヤグラフェンの直接析出成長、第 50 回結晶成長国内会議 (オンライン) 、2021
- I-5 S. Fuke (関西学院大) , T. Sasaki, Y. Kawai (関西学院大) and H. Hibino (関西学院大) : In-situ X-ray diffraction analysis of GaN growth on epitaxial graphene with AlN buffer layer, The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS9) (online), 2021
- I-6 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) : c 面サファイア上に成長させたグラフェン上における GaN リモートエピタキシーのその場 XRD 解析、第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (相模原) 、2022
- I-7 原田哲匡 (関西学院大) ・八木龍斗 (関西学院大) ・川合良知 (関西学院大) ・佐々木拓生・日比野浩樹 (関西学院大) : CVD 法を用いたサファイア基板上 h-BN の合成制御、

第 69 回応用物理学会春季学術講演会（相模原）、2022

I-8 阿知波良介（名城大）・村橋知明（名城大）・成塚重弥（名城大）・丸山隆浩（名城大）・佐々木拓生・藤川誠司（量研）：結晶化 Ni 触媒からのグラフェン直接析出成長その場観察、第 69 回応用物理学会春季学術講演会（相模原）、2022

I-9 杓掛健太郎（理研）・松井孝太（名古屋大）・世木隆（コベルコ科研）・竹内一郎（名工大）・佐々木拓生・藤川誠司（量研）・高橋正光（量研）：空間分布の滑らかさを制約とした放射光 X 線回折パターンの特徴抽出、69 回応用物理学会春季学術講演会（相模原）、2022

### 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

## Molecular Reaction Dynamics

## 物質反応論 I

### I 分子・クラスターの光イオン化解離過程の動力的研究 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 Tatsuo Gejo, Tatsuru Nishie, Takahiro Nagayasu, Kenta Tanaka, Yoshihito Tanaka, Akinobu Niozu, Kiyonobu Nagaya (京大), Ryosuke Yamamura, Nozomi Futamata, Taiga Suenaga, Osamu Takahashi (広島大), Tadashi Togashi, Shigeki Owada (広島大), Hikaru Fujise (広島大), Adriano Verna (ローマ大), Makina Yabashi and M Oura (理研): Dissociation and ionization dynamics of  $\text{CF}_3\text{I}$  and  $\text{CH}_3\text{I}$  molecules via pump-and-probe experiments using soft X-ray free-electron laser, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 54, 144004 (2021).
- I-2 N. Boudjemia, K. Jänkälä (オウル大), T. Gejo, Y. Kohmura (理研), M. Huttula (オウル大), M. N. Piancastelli, M. Simon (ソルボンヌ大), M. Oura, and R. Püttner (ベルリン自由大): Experimental and theoretical study of the Kr L-shell Auger decay, *Phys. Rev. A* 104, 012804 (2021).
- II-1 倉持光 (分子研)・竹内佐年・岩村宗高 (富山大)・田原太平 (理研): フェムト秒時間分解インパルス誘導ラマン分光による光誘起結合生成ダイナミクスの実時間構造追跡, *光学* 51 (1号), 1 - 7 (2022).
- II-2 M. M. Sartin, M. Osawa (日本工業大), S. Takeuchi, T. Tahara (理研): Ultrafast dynamics of an azobenzene-containing molecular shuttle based on a rotaxane, *Chemical Communications*, 58, 961 - 964 (2022).
- II-3 T. Fujisawa (理研), S. Masuda (東工大), S. Takeuchi, T. Tahara (理研): Femtosecond time-resolved absorption study of signaling state of a BLUF protein PixD from the cyanobacterium *synechocystis*: hydrogen bond rearrangement completes during forward proton-coupled electron transfer, *Journal of Physical Chemistry B*, 125, 12154 - 12165 (2021).
- II-4 岩村宗高・渡邊ほのか・野崎浩一 (富山大)・高梨司・倉持光 (理研)・竹内佐年・田原太平 (理研): 「選択励起された白金(II)錯体会合体の超高速時間分解分光計測」, 第 32 回配位化合物の光化学討論会, オンライン開催, 2021 年 8 月.
- II-5 P. Kumar, E. Fron (KU Leuven), H. Hosoi (東邦大), H. Kuramochi (理研), S. Takeuchi, H. Mizuno (KU Leuven), T. Tahara (理研): Excited-state proton transfer dynamics in LSSmOrange studied by time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 12, 7466 - 7473 (2021).
- II-6 H. Kuramochi (理研), S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka (奈良先端大), T. Tahara (理研): Skeletal structure of the chromophore of photoactive yellow protein in the excited state investigated by ultraviolet femtosecond stimulated Raman spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 125, 6154 - 6161 (2021).
- II-7 W. Kim (Yonsei Univ.), S. Tahara, H. Kuramochi (理研), S. Takeuchi, T. Kim (Yonsei Univ.), T. Tahara (理研), D. Kim (Yonsei Univ.): Mode-specific vibrational analysis of exciton delocalization and structural dynamics in conjugated oligomers, *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 16999 - 17008 (2021).
- III-1 相賀則宏: 和周波分光で見る結晶氷ナノ薄膜中の水分子配向, *レーザー研究*, 50, 27 - 31 (2022).
- III-2 相賀則宏・竹内佐年: 「走査型トンネル顕微鏡を用いたペンタセン誘導体の電流誘起発光の観測」, 第 15 回分子科学討論会 2021, オンライン開催, 2021 年 9 月.
- III-3 相賀則宏・竹内佐年: 「走査型トンネル顕微鏡を用いた単一分子レベルの電流誘起発光分光の試み～単一分子の構造と振舞いを観測可能な分光測定への挑戦～」, 兵庫県立大学 知の交流シンポジウム 2021, オンライン開催, 2021 年 9 月.
- III-4 相賀則宏・竹内佐年: 「STM 探針増強電場を用いたペンタセン誘導体の単一分子レベルのラマン分光」, 日本物理学会第 77 回年次大会, オンライン開催, 2022 年 3 月.

## 科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 (令和2年度～5年度) 基盤研究 (B) 課題番号 20H02672  
研究課題 マイナーアクチノイド回収用抽出剤の放射線分解機構の解明  
研究分担者 下條竜夫 (研究代表者: 宮崎康典 (JAEA))
- 2 科学研究費補助金 (令和元年度～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3年度～6年度) 若手研究 課題番号 21K14697  
研究課題 走査型トンネル顕微鏡と極短パルス光による有機半導体単一分子の電子状態の解明  
研究代表者 相賀則宏

## I 新奇 $\pi$ 共役有機分子の創成と機能の探求

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

三宅 由寛  
Miyake, Y.

$\pi$  共役化合物は電子材料や生体材料に広く見られる骨格であり、その構造や電子状態が性質に大きな影響を与える。そのため新しい  $\pi$  共役骨格の創成は新たな機能性材料を設計する上で重要である。我々のグループでは新規で特徴的な骨格をもつ  $\pi$  共役化合物を合成し、その機能を探索する。

## II 新規立体選択的有機合成反応の開発

### Development of Highly Selective Reactions

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

有機化合物を修飾した固体触媒を用いた不斉水素化還元反応、超原子価ヨウ素を用いた酸化反応、および有機分子触媒を用いた極性反応による新規炭素-炭素結合生成反応など、新規合成反応の開発を行っている。酸化・還元・極性反応と、すべての反応様式を網羅して立体選択的な反応開発を行うことで、医薬品原料や生理活性天然物のなどの合成への応用研究を展開している。

## III キラル有機分子触媒を用いた不斉反応の開発

### Development of Asymmetric Synthesis Using Chiral Organocatalyst

下垣 実央  
Shimogaki, M.

有機分子触媒は金属を使用しないため、環境負荷やコスト面で優れており、近年注目を集めている。簡便に入手できる不斉源からキラル有機分子触媒を合成するとともに、それを用いた不斉反応の開発を行っている。この新規不斉反応を鍵反応とした生理活性物質の合成も検討中である。

## 発表論文 List of Publications

- I-1. T. Nakazato (名大), H. Takekoshi (名大), T. Sakurai (名大), H. Shinokubo (名大), Y. Miyake: Synthesis and Characterization of 16 $\pi$  Antiaromatic 2,7-Dihydrodiazapyrenes: Antiaromatic Polycyclic Hydrocarbons with Embedded Nitrogen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 13877-13881 (2021).
- I-2. S. Akahori (名大), T. Sasamori (筑波大), H. Shinokubo (名大), Y. Miyake: Quadruply BN-Fused Tetrathia[8]circulenes with Flexible Frameworks: Synthesis, Structures and Properties, *Chem. Eur. J.* **27**, 8178-8184 (2021).
- II-1. M. Nakatsuji, T. Kubota, M. Fujita, Y. Okamoto, T. Sugimura: Effect of Methyl-substitution of the Quinoline Ring of Cinchona Alkaloids on the Performance as a Modifier for the Enantioselective Hydrogenation of (*E*)-2,3-di(4-methoxyphenyl)propenoic acid over Pd/C: Kinetic Analysis, *Catal. Lett.* **151**, 863-874 (2021).
- II-2. 前 光結・水上佳彦・下垣実央・藤田守文：オキセタン中間体を經由するアルドール/芳香族求電子置換一連続反応の置換基効果、日本化学会第 102 回春季年会 (2022)
- II-3. 水上佳彦・下垣実央・藤田守文：シンナミルアルデヒドと 3-フェニルプロピルケトンとの二重環化：ヘキサヒドロアセナフタレンの立体選択的合成反応、日本化学会第 102 回春季年会 (2022)
- II-4. 水上佳彦・藤田守文：アルドール反応を經由する新規有機合成反応におけるアルミニウム触媒の効果、地域企業連携型大学院研究発表 (2022)
- III-1. 松林祐希：新規不斉ジカルボン酸触媒の開発と脱芳香族フッ素化への応用、第 3 回技術・人材マッチング交流会 (2021)

## 大学院理学研究科

### 博士後期課程

水上 佳彦：2,7-ジアザピレンを基盤とする機能性材料の創成

### 博士前期課程

西本 直也：キラル二級アミン触媒と超原子価ヨウ素試薬を用いたアルデヒド $\alpha$ 位の不斉アシル化反応

松林 祐希：新規キラルジカルボキシレート触媒を用いたフェノール類の脱芳香族的な不斉フッ素化反応

大前 皓平：シンコナルカロイド由来新規不斉触媒の開発と高立体選択脱芳香族的臭素化反応

福永 陸斗：オキセタン中間体を經由するアルドール反応における環化/脱離反応の選択性の切り替え

堀木 郁里：新規キラルジカルボン酸触媒を用いたオキシインドールの不斉フッ素化

## 科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金 基盤研究 B、2020-2023 年  
研究課題 水を酸素源とするアルカンの触媒的酸化反応の開発  
研究代表者 三宅 由寛
- 2 科学研究費補助金 新学術領域(研究領域提案型)、2020-2022 年  
研究課題 曲面 $\pi$ 共役分子の配座制御に基づく発光性ソフトクリスタルの開拓  
研究代表者 三宅 由寛
- 3 地域企業連携型・大学院研究 2021 年度  
研究課題 アルドール反応を経由する新規有機合成反応におけるアルミニウム触媒の効果  
研究代表者 藤田 守文  
共同研究者 水上 佳彦
- 4 公益財団法人兵庫県立大学科学技術後援財団 教育研究助成 2021 年度  
研究課題 アルドール連続環化反応における立体選択的ヘキサヒドロアセナフタレン類の合成  
研究代表者 藤田 守文  
共同研究者 下垣 実央



## Analytical Chemistry

## 化学分析学

### I 誘電泳動による標的細胞の選択的操作法の開発

Development of selective manipulation with target cells by 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の開発を行っている。マウスより単離した脾臓細胞中に含まれるB細胞を標的とした。細胞集団からB細胞を簡便に識別し単離できれば、抗体医薬品の迅速な提供が期待できる。誘電泳動を誘起可能な電極デバイスを作製し、脾臓細胞を数秒で等間隔に配列させた細胞アレイを構築した。その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。

### II サイズが異なる異種細胞の電気融合法の開発

Electrofusion of cells with different diameters

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

B細胞とミエローマ細胞を融合させたハイブリドーマ細胞は、モノクロナル抗体を長期間安定に産生し抗体医薬品の開発に利用される。B細胞とミエローマ細胞を接触させ、その接触点への電場の集中により細胞融合が誘発される。しかし、B細胞と比較してミエローマ細胞のサイズが大きく、融合する前にミエローマ細胞の破裂が誘導されハイブリドーマ細胞の取得効率に課題がある。そこで、微細加工技術を活用し、ミエローマ細胞の破裂を抑制しながら細胞融合を促す電極デバイスの開発研究を行っている。

### III 非標識な単一細胞の電気特性の評価法の開発

Development of a method for characterization of electrical properties of single cells with non-labeling manner

鈴木雅登・安川智之  
Suzuki, M., Yasukawa, T.

電気回転法を用いて、細胞に対して非標識で細胞の電気特性（細胞膜容量、細胞質導電率）の評価に取り組んでいる。一度に1000個の単一細胞に対して電気回転を誘導する電極デバイスと、細胞の回転画像から回転速度を算出するアルゴリズムを開発し、非標識で網羅的に単一細胞の電気特性を評価するシステムを実現した。現在、このシステムを用いて、T細胞の活性化、分化誘導過程など細胞の動的なプロセスのモニタリングに挑戦している。

**発表論文** List of Publications

- I-1 (Best Paper Awards 2021) M. Hata, M. Suzuki, T. Yasukawa: Selective Trapping and Retrieval of Single Cells Using Microwell Array Devices Combined with Dielectrophoresis. *Anal. Sci.* 37, 803-806 (2021).
- I-2 安川智之, 鈴木雅登: 細胞精密分離技術の最前線 誘電泳動を利用した細胞の特性別分離に向けて. *分離技術*, 51, 299-307 (2021)
- I-3 M. Hata, M. Suzuki, T. Yasukawa: SELECTIVE RETRIEVAL OF SINGLE HYBRIDOMAS SECRETING TARGET ANTIBODY USING MICROWELL ARRAY DEVICES COMBINED WITH DIELECTROPHORESIS. The 25th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences. Palm Spring California (online), October 10-14 (2021).
- I-4 M. Suzuki, M. Hata, T. Yasukawa: Selective Trapping and Retrieval of Single Cells Using Microwell Array Devices Combined with Positive- and Negative- Dielectrophoresis. Dielectrophoresis Conference 2021, Flagstaff Arizona (online), July 29 (2021).
- I-5 (Invited) T. Yasukawa, M. Hata, M. Suzuki: Discrimination and Selection of Target Cells from the Cell-Based Array Based on Dielectrophoresis. 18th International Meeting on Chemical Sensors, online, May 30 – June 3rd (2021).
- I-6 酒井 健登, 鈴木 雅登, 安川 智之: 誘電泳動を用いたマイクロウェルアレイ電極への標的細胞の選択捕捉. 電気化学会第89回大会, 大阪府立大学(オンライン), 2021年3月15–17日.
- I-7 酒井 健登, 鈴木 雅登, 安川 智之: 微粒子修飾を利用した表面抗原発現細胞の誘電泳動による分離. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第44回研究会, アクリエ姫路(オンライン), 2021年11月9–11日.
- I-8 波多 美咲, 鈴木 雅登, 安川 智之: 細胞膜への分泌抗体の捕捉による抗体産生細胞の識別と誘電泳動による選択的回収. 日本分析化学会第70年会, 神戸大学(オンライン), 2021年9月22–24日.
- I-9 末澤 直之, 鈴木 雅登, 安川 智之: 先鋭化ガラスキャピラリィ先端における電気動力学現象へのキャピラリ内外の塩濃度の影響. 第81回分析化学討論会, 山形大学(オンライン), 2021年5月22–23日.
- I-10 波多 美咲, 鈴木 雅登, 安川 智之: Electroformation 法により作製したリポソームの誘電泳動挙動の評価. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第43回研究会, 東京理科大学(オンライン), 2021年5月17–18日.
- I-11 酒井 健登, 鈴木 雅登, 安川 智之: 微粒子修飾細胞の誘電泳動特性の評価と標的細胞の選択的濃縮. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第43回研究会, 東京理科大学(オンライン), 2021年5月17–18日.
- II-1 I. Onohara, M. Suzuki, Y. Isozaki (Mie Univ.), K. Tsumoto (Mie Univ.), M. Tomita (Mie Univ.), T. Yasukawa: Electrofusion of cells with different diameters by generating asymmetrical electric field in the microwell array. *Anal. Sci.* 38, 235-239 (2021).
- II-2 M. Suzuki, Y. Iwaki, K. Terao, R. Kunikata (Jpn. Aviation Electronics Ind.), Atsushi Suda(Jpn. Aviation Electronics Ind.), Kumi Y. Inoue (Univ. of Yamanashi), K. Ino (Tohoku Univ.), T. Matsue (Tohoku Univ.), T. Yasukawa (Tohoku Univ.): Simultaneous monitoring of oxygen consumption and

- movement of zebrafish embryos based on an lsi-based electrochemical multiple-biosensor. *Bunseki Kagaku* 70, 535-540 (2021).
- II-3 I. Onohara, M. Suzuki, Y. Isozaki (Mie Univ.), K. Tsumoto (Mie Univ.), M. Tomita (Mie Univ.), T. Yasukawa: Electrofusion of Cells with Different Sizes by Forming the Asymmetric Electric Fields. Materials Research Meeting 2021, Yokohama Japan, December 13 (2021).
- II-4 I. Onohara, M. Suzuki, Y. Isozaki (Mie Univ.), K. Tsumoto (Mie Univ.), M. Tomita (Mie Univ.), T. Yasukawa: ELECTROFUSION OF CELLS WITH DIFFERENT SIZES BY FORMING THE ASYMMETRIC ELECTRIC FIELDS. The 25th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Palm Spring California (online), October 10-14 (2021).
- II-5 林 雄貴, 鈴木 雅登, 安川 智之: 微粒子表面に固定化したATPアダプターの鎖長が誘電泳動挙動に及ぼす影響の評価. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第44回研究会, アクリエ姫路 (オンライン), 2021年11月9-11日.
- II-6 (ポスター賞) 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: マイクロウェルデバイス内での異種細胞の電氣的融合に向けた電極レイアウトの最適化. 日本分析化学会第70年会, 神戸大学 (オンライン), 2021年9月22-24日.
- II-7 松本 惇希, 鈴木 雅登, 安川 智之: 分子量の異なる生体分子を固定化した微粒子の誘電泳動特性の評価. 2021年 電気化学会秋季大会, 北海道大学 (オンライン), 2021年9月8-9日.
- II-8 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: 非対称な電場形成を利用したサイズの異なる異種細胞の融合. 2021年 電気化学会秋季大会, 北海道大学 (オンライン), 2021年9月8-9日.
- II-9 松本 惇希, 鈴木 雅登, 安川 智之: VHH抗体修飾微粒子の誘電泳動挙動の評価と抗原検出への応用. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第43回研究会, 東京理科大学 (オンライン), 2021年5月17-18日.
- III-1 M. Aoki (Kanagwa Inst. Tech.), M. Hoshino (Juntendo Univ. Hosp.), M. Suzuki, H. Okayama (Univ. of Tsukuba): Distinction between women with premenstrual syndrome or premenstrual dysphoric disorder and healthy women based on clustering Profile of Mood States 2nd Edition scores in the follicular phase. *J. Nurs. Sci. Eng.* 9, 108-116 (2021).
- III-2 (Invited) M. Suzuki, S. Kawai, R. Takeuchi, T. Yasukawa : Development of a Simultaneous Electrorotation Device for Monitoring Dielectric Properties of Single-Cells. Materials Research Meeting 2021, Yokohama Japan, December 13 (2021).
- III-3 M. Aoki (Kanagwa Inst. Tech.), M. Suzuki, H. Okayama (Univ. of Tsukuba): Characterization of cognitive function in female classified as premenstrual syndrome by mood scores. 14th European Society of Gynecology, Venice Italy (online), November 10-13 (2021).
- III-4 M. Suzuki, S. Kawai, T. Yasukawa: A SIMULTANEOUS ELECTROROTATION TO MONITOR DIELECTRIC PROPERTIES OF CELLS STIMULATED BY IONOPHORE. The 25th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Palm Spring

- California (online), October 10-14 (2021).
- III-5 M. Suzuki, S. Kawai, R. Takeuchi, T. Yasukawa: Simultaneous electrorotation systems to determine the membrane capacitance and cytoplasm conductivity of cells. Dielectrophoresis Conference 2021, Flagstaff Arizona (online), July 29 (2021).
- III-6 M. Suzuki, S. Kawai, T. Yasukawa: Monitoring of the Electrorotation of Cells Stimulated by the Ionophore. 18th International Meeting on Chemical Sensors, online, May 30 – June 3<sup>rd</sup> (2021).
- III-7 藤本萌, 鈴木雅登, 安川智之: 3次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転によるT細胞の免疫活性化の評価. 電気化学会第89回大会, 大阪府立大学 (オンライン), 2021年3月15–17日.
- III-8 藤本萌, 鈴木雅登, 安川智之: 一括電気回転による膜タンパク質発現細胞の活性化の評価. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第44回研究会, アクリエ姫路 (オンライン), 2021年11月9–11日.
- III-9 青木真希子 (神奈川工大), 鈴木雅登, 伊藤駿 (神奈川工大), 鈴木聡 (神奈川工大), 高尾秀伸 (神奈川工大), 岡山久代 (筑波大): NIRSによる認知機能計測と質問紙による月経前症候群の特徴. 第9回看護理工学会学術集会, 札幌市立大学 (オンライン), 2021年10月22-23日.
- III-10 青木真希子 (神奈川工大), 鈴木雅登, 鈴木聡 (神奈川工大), 高尾秀伸 (神奈川工大), 伊藤駿 (神奈川工大), 安西凌真 (神奈川工大), 岡山久代 (筑波大): 黄体期にある性成熟期女性におけるN-back課題遂行時の前額部のNIRS計測. 第60回日本生体医工学会大会, 京都大学 (オンライン), 2021年6月15–17日.
- III-11 鈴木雅登, 竹内梨乃, 安川智之: 細胞の電気回転速度を指標とした分化誘導剤の評価. 第60回日本生体医工学会大会, 京都大学 (オンライン), 2021年6月15–17日.
- III-12 藤本萌, 河合志希保, 鈴木雅登, 安川智之: 3次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転による膜タンパク質を発現させた細胞の電気特性評価. 第81回分析化学討論会, 山形大学 (オンライン), 2021年5月22–23日.
- III-13 鈴木雅登, 安川智之: 個々の細胞を並べて, 評価して, 回収して利活用する電極デバイス. イノベーションジャパン2021, 2021年8月23日–9月17日.

## 大学院物質理学研究科

### 博士後期課程

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

小野原郁海 : 細胞アレイを用いたサイズの異なる異種細胞の電気融合法の開発

末澤直之 : 先鋭化したガラスキャピラリー先端における電気力学減少を用いた微粒子の操作

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

酒井健登 : 細胞群から標的細胞のみを選択的に濃縮しアレイ化する方法の構築

藤本 萌 : 一括電気回転を利用した活性化したT細胞の非標識識別法の開発

松本惇希 : 免疫複合体形成に伴う微粒子表面導電率の変化を利用した免疫分析法の開発

## 科学研究費補助金等

1. 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
2. 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
3. 研究成果最適展開支援プログラム(A-step) (令和2年～令和3年度) トライアウト  
研究課題 体内導入用の細胞の品質評価を目指した、非染色な細胞の機能評価技術の創製  
研究代表者 鈴木雅登
4. 京阪神スタートアップ アカデミア・コアリション SCORE-GAPファンド (令和2年～令和3年度)  
研究課題 標識不要な単一高機能化細胞の評価・単離回収装置の開発  
研究代表者 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3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 誘電泳動を利用した機能性細胞の選択的なアレイ化  
研究代表者 安川智之