# 効率的なエネルギー利用のための新規機能性材料の創製

平成 27 年度~令和元年度「私立大学戦略的研究基盤形成支援事業」

研究成果報告書

 令和2年5月
 学校法人名 学習院
 大学名 学習院大学
 研究組織名 基礎物性研究センター
 研究代表者 赤荻 正樹 (学習院大学理学部教授)

		目次	*~~	ジ
I.	はしがき	ž	1	
II.	研究プロ	コジェクトの目的・意義及び計画の概要	2	
III.	研究組織	散	2	
IV.	研究施讀	没・設備等	3	
V.	研究成界	果の概要	6	
VI.	研究成長	果	21	
	稲熊	宜之	22	(156)
	赤荻	正樹	34	(171)
	大野	剛 · 村松 康行	42	(192)
	渡邉	匡人	48	(203)
	秋山	隆彦	58	(213)
	持田	邦夫	68	(225)
	草間	博之	72	(231)
	狩野	直和	80	(240)
	岩田	耕一	85	(244)
	河野	淳也	99	(275)
	齊藤	結花	108	(289)
	石井	菊次郎	113	
	荒川	一郎	118	(296)
	平野	琢也	125	(308)
	高橋	利宏	135	(318)
	町田	洋	141	(327)
	宇田	川将文	145	(342)
	田崎	晴明	151	(353)

\*カッコ内は代表的な論文(※ホームページにおける添付は省略)のページ

### I. はしがき

本冊子は、文部科学省の私立大学戦略的基盤形成支援事業の選定を受けて、平 成27年度より令和元年度まで5年間にわたって、学習院大学大学院自然科学研 究科の基礎物性研究センターに所属する物理学専攻、化学専攻の教員が推進し た研究プロジェクト「効率的なエネルギー利用のための新規機能性材料の創製」 の研究成果をまとめたものです。

本学の物理学専攻、化学専攻の教員は基礎物性研究センターを拠点として、平 成 21 年度~25 年度に私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「環境調和を指向 する基盤技術と新物質の開発」を推進しました。本プロジェクトはそれらの成果 を核として、それをさらに発展させ、効率的なエネルギー利用のための機能に焦 点を当てた様々な無機物質、有機物質の創製、省エネルギー・省資源に資する有 機合成法の開発、効率的なエネルギー利用に関わる種々の物性評価技術の開発、 さらに実験・理論の両面からのエネルギー輸送、エネルギー変換機構の解明など、 将来の応用を見据えながら、基盤的な研究を推進しました。

平成27年度から令和元年度まで実施された本プロジェクトでは、この成果報告書に収められた様々な研究成果が得られました。それらの具体的成果については、本冊子の内容をご一読いただき、ご批判を賜れば幸いに存じます。本プロジェクトで得られた成果を基盤として、今後も理学部・自然科学研究科における研究・教育のさらなる発展を目指す所存です。本プロジェクト推進にあたって、ご協力・ご支援をいただきました学習院大学の関係部署及び学外の関係する多くの方々に厚く御礼申し上げます。

1

## 令和2年5月 研究代表者 赤荻 正樹

II. 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

環境に負荷をかけない持続可能な省エネルギー社会を実現することは、我が 国にとって重要な課題である。そのためには、化石資源からのエネルギーや再生 可能エネルギーを低コストで安定的に確保し効率的に利用するための基盤技術 が必須である。エネルギーの生産、輸送、消費の各々の局面において、エネルギ ーを異なる形態(電気、光、熱、化学エネルギーなど)の間で安全かつ効率的に 変換するためには、飛躍的に高効率の新たな機能性材料の開発が望まれる。

本研究の目的は、高効率エネルギー変換材料となる新規無機機能性物質(無機 蛍光体、熱電変換材料など)の創製、および、省エネルギー・省資源に資する新 規有機合成法の開発と新規機能性高分子(導電性ポリマーなど)の創製である。 さらに、物質合成研究と並行して、これらの物質におけるエネルギー変換機構を 解明し、より高度の機能を持つ物質を創製するための基盤知識を蓄積する研究 を推進する。これらの研究の密接な連携により、効率的エネルギー利用の実現の ために、格段に優れた機能性材料の創製を目指す。

III. 研究組織

本プロジェクトは二つの研究テーマ、「1. 高効率エネルギー変換を目指す新 物質開発」及び「2. エネルギー変換機構の解明」、で構成されており、平成2 7年度に自然科学研究科物理学専攻の大部分の教員と化学専攻の全教員、合わ せて13名の参加者によって研究組織を構成した(次ページの表を参照)。平成 27年度にプロジェクトを開始後、運営委員会で理論研究者をプロジェクトに 加える必要性を議論した結果、新たに2名の理論系の教員を本プロジェクトに 加え、15名で構成されることになった。またプロジェクト期間中に4名の教 員が退職し、それぞれ新任教員に交代した。プロジェクトに参加した研究者の名 前、プロジェクトでの研究課題、プロジェクトでの役割等を、次ページの表に示 す。

プロジェクトの運営は、基礎物性研究センターの下に研究代表者と4名の運 営委員による運営委員会を設置し、研究代表者が全体を統括した。運営委員会で は基本方針を審議すると共に、進捗状況を適宜チェックし、必要な意見を述べた。 予算配分と日常的な連絡調整は、両専攻の教室会議を通じて行った。各研究室所 属の助教(27名)、大学院生(189名)、PD(1名)、RA(8名)の全員が本プロ ジェクトに参加し、重要な貢献をした。

研究テーマ1「高効率エネルギー変換を目指す新物質開発」と研究テーマ2 「エネルギー変換機構の解明」の二グループの間の共同研究や、各グループ内で の共同研究を奨励し、多くの実績が上げられた。研究支援体制として、実験装置 の製作は長年実績のある理学部工作工場の協力を得ており、プロジェクトに関わる事務は理学部事務室が担当した。学外共同研究機関等との連携は、研究室ごとに多くの実績を上げた。主要な学外の研究機関は、SPring-8、Sacla、物質・材料研究機構、分子科学研究所、東京大学物性研究所、東京工業大学化学生命科学研究所、宇宙航空研究開発機構、ドイツ航空宇宙センター等である。

## IV. 研究施設·設備等

本プロジェクトの関わる研究施設は南7号館と南4号館であり、研究施設面 積、研究室数、使用者数は、南7号館が面積2,523m<sup>2</sup>、11研究室、202名、南4 号館が492m<sup>2</sup>、4研究室、35名である。平成27年度に新規の研究設備をすべて 設置した。整備した研究設備の名称と使用時間(h)を次に示す。卓上顕微鏡分析 システム(2,160h)、マイクロスコープ一体型マイクロマニピュレーター(136h)、 ピコ秒蛍光寿命測定装置(3,660h)、紫外光パラメトリック発生器(2,641h)、ガ ス循環精製装置付きパージ式グローブボックス(35,760h)、超高圧プレス用ガイ ドブロック(9,940h)、核磁気共鳴装置(17,840h)。これらの多くが研究室間で共 同利用されている機器であり、プロジェクトの期間中、極めて有効に活用された。

# 研究組織

プロジェクトに参加する主な研究者

研究テ	研究者名	所属·職名	プロジェクトでの研究	プロジェクトでの
ーマ			課題	役割
1	赤荻 正樹	自然科学研究科・ 教授	高圧力高温を用いた新 規無機機能性酸化物の 創製	高圧高温技術の開 発による高効率エ ネルギー変換無機 機能性材料の創製
1	稲熊 宜之	自然科学研究科• 教授	新規無機極性化合物、 無機蛍光体の創製	高効率エネルギー 変換材料としての強 誘電・圧電性酸化 物、蛍光体の開発
1	村松 康行	自然科学研究科・ 教授	微量分析法の開発と新 規機能性材料への応用	微量分析、微小領 域分析による新規 無機機能性材料の 評価
1	渡邉 匡人	自然科学研究科• 教授	新規熱電変換物質の創 製	高効率エネルギー 変換のための新規 熱電材料の開発
1	秋山 隆彦	自然科学研究科• 教授	高効率的不斉分子触媒 の開発と新規有機機能 性物質の創製	触媒回転効率の高 い分子触媒の開発 による新規有機機 能性材料創製
1	草間 博之	自然科学研究科• 教授	光エネルギーを活用す る高効率分子変換手法 の開発	光と触媒を用いる高 効率エネルギー変 換有機機能性材料 の創製
1	持田 邦夫	自然科学研究科• 教授	特異な機能を持つ新規 有機典型金属化合物の 創製	高効率エネルギー 変換のための新規 有機機能性材料の 創製
2	高橋 利宏	自然科学研究科• 教授	固体 NMR 法を用いた機 能性酸化物における原 子の動的挙動の解明	エネルギー変換材 料の物性評価と機 能の解明
2	岩田 耕一	自然科学研究科・ 教授	高速分光測定法の開発 と化学反応機構の解析	機能性物質におけ る化学反応機構解 析による電荷移動・ エネルギー変換機構の 解明
2	河野 淳也	自然科学研究科・ 教授	微小液滴を用いる触媒 微粒子の合成と触媒性 能の評価	迅速な触媒性能評 価法の開発による 機能性材料創製の 効率化
2	荒川 一郎	自然科学研究科• 教授	水素分子の表面結合エ ネルギーと付着確率の 測定と制御	固体表面−気体分 子間のエネルギー 交換過程の解明
2	平野 琢也	自然科学研究科• 教授	原子気体凝縮体におけ る緩和過程の解明	人工的に高度に制 御された物質系に おけるエネルギー 変換機構の解明
2	石井 菊次 郎	自然科学研究科 • 教授	高密度分子性ガラスの 生成機構の解明	分子性非晶質物質 の緩和過程の詳細 な解明

## 研究者の変更状況

旧

プロジェクトでの研究課	所属·職名	研究者氏	プロジェクトでの役割		
題		名			
微量分析法の開発と新 規機能性材料への応用	学習院大学大学院自然 科学研究科 化学専攻· 教授	村松 康行	微量分析、微小領域分析 による新規無機能性材料 の評価		
高密度分子性ガラスの 生成機構の解明	学習院大学大学院自然 科学研究科 化学専攻· 教授	石井 菊次 郎	分子性非晶質物質の緩和 過程の詳細な解明		
特異な機能を持つ新規 有機典型金属化合物の 創製	学習院大学大学院自然 科学研究科 化学専攻· 教授	持田 邦夫	高効率エネルギー変換の ための新規有機機能性材 料の創製		
固体 NMR 法を用いた機 能性酸化物における原 子の動的挙動の解明	学習院大学大学院自然 科学研究科 物理学専 攻·教授	高橋 利宏	エネルギー変換材料の物 性評価と機能の解明		
(変更の時期:平成 28 年 4 月 1 日 2 名変更)					
(本王の叶期 平片 07 年 7 日 1 日 1 名 泊 加)					

(変更の時期:平成 27 年 7 月 1 日 1名追加)
(変更の時期:平成 28 年 12 月 1 日 1名追加)
(変更の時期:平成 30 年 4 月 1 日 2 名変更)

-		L	
		/	
	<u> </u>		

新

変 更 前 の 所 属•職名	変更(就任)後の所 属•職名	研究者氏名	研 究 テーマ	プロジェクトでの役割
学習院大学理学 部化学科·助教	学習院大学大学院自 然科学研究科 化学 専攻·准教授	大野 剛	1	微量分析、微小領域分析 による新規無機能性材料 の評価
大阪大学大学院 エ学研究科・准 教授	学習院大学大学院自 然科学研究科 化学 専攻·教授	齊藤 結花	2	光電子変換プロセスにお ける表面形状効果の解明
東京大学大学院 エ学研究科・助 教	学習院大学大学院自 然科学研究科 物理 学専攻·准教授	宇田川 将 文	2	新規機能性物質における エネルギー変換機構の理 論的解明
学習院大学大学 院自然科学研究 科·教授	学習院大学大学院 自然科学研究科 物 理学専攻·教授	田崎 晴明	2	エネルギー変換機構の理 論的解明
東京大学大学院 理学系研究科化 学専攻·准教授	学習院大学大学院自 然科学研究科 化学 専攻·教授	狩野 直和	1	高効率エネルギー貯蔵の ための新規有機機能性材 料の創製
東京工業大学理 学院物理学系・ 助教	学習院大学大学院自 然科学研究科 物理 学専攻·准教授	町田洋	2	正常散乱過程に立脚した フォノン熱輸送機構の解明 とエネルギー変換技術へ の応用

### V. 研究成果の概要

稲熊はエネルギー変換効率の高い無機機能性材料の創製を目的とし、次の研 究を展開した。(1)強誘電性、圧電性および非線形光学材料としての極性化合物 の探索を行い、様々な新規リチウムニオベート(LN)型及びペロブスカイト型化 合物の高圧合成に成功し、結晶構造、相転移挙動、誘電性を解明した。(2)水銀を 含まない紫外蛍光ランプ、EL 素子を念頭において、紫外光発光蛍光体の探索を 行うと共に、希土類イオン賦活可視光蛍光体の賦活イオンの占有サイトと発光 特性の関係を調べた。これまで得られた新規極性化合物の中で、LN 型酸化物 LiSbO<sub>3</sub>および A サイト秩序ペロブスカイト型酸化物 CaZnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>において、電場 下で分極反転が観測され、これらの化合物が強誘電体であることを明らかにし た。そして、新規 UV 発光蛍光体の候補物質として Ag<sup>+</sup>イオンを賦活したリン 酸塩に着目し、合成および発光特性に関する研究を行った。さらに、可視光応答 型水分解光触媒 TaON について、固体窒素源を利用した新規合成方法の開発に 成功した。

赤荻は新物質探索のための高圧実験技術の開発を行い、最高 35GPa、2500℃までの圧力温度の発生を達成した。この技術を用い、ペロブスカイト型 ZnTiO3、 MgTiO3、FeTiO3を高温高圧下で合成し、それらが減圧時に LN 型へ転移するこ とと、各 LN 型相の合成圧力温度範囲を確定した。LN 型 MgTiO3の精密構造解 析から、この相が LiNbO3 や LN 型 ZnTiO3 を上回る自発分極を持つ極性化合物 であることを明らかにした。また様々なポストスピネル型 AB2O4 化合物の探索・ 合成を進め、高圧相関係を決定し、結晶構造解析を行った。その結果、A、B イ オンのイオン半径値により CaTi2O4型と CaFe2O4型に安定相が分けられることを 示した。これはポストスピネル型イオン伝導体等の高圧合成の際に指針となる。

大野と村松は誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS/MS)にレーザーアブレー ション試料導入法(LA)を組み合わせ、数μmの微小領域を全元素 ppb レベルで 分析可能な分析法の開発に取り組み、従来分析が難しかったスカンジウムや重 希土類元素の分析を可能にした。これらの分析法を用いて、リチウムイオン電池 の正極材料として期待されている LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に n-BuLi 溶液を用いてリチウム挿 入を行った試料について、リチウムの空間分布変化を明らかにした。Li/Fe モル 比の空間分布から Li イオンの挿入は鉄の還元反応に伴って進行することが示唆 され、Li/Fe 比は 2 倍程度大きくなることが明らかとなった。また、大型加速器 質量分析施設で分析されてきた微量放射性同位体を迅速多量分析が可能である ICP-MS を用いて分析できる方法を開発した。

渡邉は新規熱電材料の創製を目指したプロセス開発を進め、微小重力を利用 した無容器浮遊法による金属と酸化物によるコア・シェル構造の形成と、加水分 解反応を利用した半導体 Cu<sub>2</sub>O 膜の室温での形成に成功した。また液中プラズマ 法によるナノサイズ微粒子形成プロセスにより、NiCu 合金微粒子およびダイヤ モンド微粒子の作成に成功した。

秋山はキラルリン酸を用いた不斉触媒反応の研究で大きな実績を持っている が、さらなる展開を目指した研究を強力に推進し、1)軸性不斉を有するキラル ビアリールの不斉合成、2)インドリンの速度論的光学分割、3)トリフルオロメ チル基の置換したケトイミンに対するインドールの求核付加反応、4)インドー ルとニトロアルケンとの Friedel-Crafts アルキル化反応等、高い不斉収率で進行 する効率的な不斉触媒反応を見出した。さらに、ベンゾチアゾリンを還元剤とし て用いて、インドリルアルコールの脱ヒドロキシ水素化反応により、キラルなイ ンドール誘導体が光学純度よく得られることを見出した。また、光還元触媒を用 いた、アルキル基の移動反応も開発し、電子不足アルケンに対するベンジル基の 付加反応が効率よく進行することを見出した。

持田はゲルマニウム―酸素結合を骨格とする有機ゲルマニウム化合物の特異 な反応性と生理活性を明らかにした。

草間は光エネルギーを有機ケイ素化合物の反応に活用する研究を展開し、ア シルシランが適切な条件下で可視光を照射するだけで高反応性のカルベンを生 成し、各種求電子剤との反応が効率良く進行することを明らかにした。また、光 異性化で生じたカルベン種が求核剤とも反応することも見出し、その反応機構 を解明した。さらに、このカルベン種と適切な金属塩との反応により、金属—カ ルベン錯体の生成を示唆する結果を得ることにも成功した。一方、ケイ素置換イ ミン類の光反応特性を利用する研究を展開し、光誘起電子移動に基づく新規な 炭素ラジカル生成法の開拓にも成功した。この手法を2つのケイ素置換基を持 つイミンに適用すると、イミン炭素上にラジカルを2度発生させることが可能 となり、連続的な炭素—炭素結合形成を実現できることを明らかにした。

狩野は新たな水素貯蔵材料のモデル化合物として5配位リン-4配位ホウ素 結合を有する化合物の合成に取り組み、安定な化合物として単離するとともに、 各種試剤との反応性や酸化還元挙動を解明した。反応性を解明する研究の過程 でリン-ホウ素結合化合物が可逆的に二酸化炭素を取り込めることを見出し、水 素以外の気体の貯蔵にも利用できる可能性を見出した。脱水素過程で得られる 化合物の構造と反応性も明らかにし、リン-アルミニウム結合を持つ化合物を合 成することにも成功した。

エネルギー変換機構の解明には、物性評価技術の開発が重要である。岩田は各 種の高速分光法を開発し、化学反応機構の解明を行った。具体的には、ピコ秒時 間分解けい光分光法、ピコ秒時間分解ラマン分光法、フェムト秒時間分解近赤外 分光法を用い、生化学反応の場である脂質二重膜を対象にし、一から三成分の脂 質から構成される人工脂質二重膜と HeLa 細胞の細胞膜の粘度をそれぞれ測定 した。その結果から膜の面内方向に粗密の不均一性が存在することを明示した。 これらの実験の結果はすべて、膜中に粘度が異なる複数のドメインが存在する ことを示した。近赤外のラマンポンプ光と白色プローブ光を用いたフェムト秒 時間分解非線形ラマン分光法を開発した。この分光法を用いて電子および振動 励起されたカロテノイドや導電性高分子の緩和過程の詳細を実測することに成 功した。ランタノイド原子に配位する有機発色団のエチル基をメチル基に変え ると発色団からランタノイドへの励起エネルギー移動の効率が 100 倍以上変化 する「スイッチング」現象を見出した。

河野は触媒の性能をハイスループットに測定する新しい技術として、液滴原料から粉末触媒の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定する装置を開発した。触媒原料として四塩化チタン、塩化金酸、クエン酸ナトリウムを含む液滴を静電トラップ内に捕捉し、CO2レーザーを照射することで、触媒となる金担持二酸化チタン微粒子を焼成した。二酸化チタン微粒子の生成は、ラマンスペクトルの測定により確認した。また、アンチストークスラマンスペクトルの測定により、粒子焼成温度を478Kと見積もることができた。合成した単一粒子触媒による CO 酸化反応の反応性を、反応熱により増加する赤外放射を用いて観測した。CO と O2 の比率を変化させながら粒子温度を測定したところ、CO/O2 比率が1 の時に最も温度上昇が大きいことが分かった。これは、金担持二酸化チタン上のCO 酸化反応の速度式から説明することができた。

齊藤は光電子変換材料としてのワイドギャップ半導体光触媒、光電子変換効率を飛躍的に増大させるプラズモニクス材料の研究を展開するため、可視~紫外域でレーリー散乱スペクトルを測定する顕微分光装置を新規に作製し、光触媒材料である三酸化タングステンの単一ナノ粒子の紫外共鳴レーリー散乱分光を行うことに成功した。レーリー散乱分光により光励起過程の情報を得るのみならず、励起子発光プロセスの測定を可能にするために、紫外 CW レーザーを導入して測定システムを拡張した。拡張したシステムを用いて、酸化亜鉛の単一ナノ粒子のフォトルミネッセンスについても測定に成功した。エキシトン発光と欠陥発光の強度に違いがみられるなど、粒子の個性を評価することができた。

石井は分子性ガラスの安定性と秩序構造形成過程を理解するため、蒸着法で 作製したトルエン薄膜ガラスの緩和過程を、偏光解析による膜厚と屈折率の温 度変化から明らかにした。

実用可能なエネルギー変換材料におけるエネルギー移動・変換機構の理解の 基盤を築くため、人工的に高度に制御された単純な物質系として、極高真空下で の吸着現象や原子気体のボーズ・アインシュタイン凝縮体の研究を行い、次に示 す成果を得た。荒川は到達圧力が10<sup>-10</sup>Paの極高真空装置を開発し、水素圧力10<sup>-10</sup>~10<sup>6</sup>Pa、表面温度4~10Kでの銅表面への水素分子、重水素分子の物理吸着特 性を調べた。吸着平衡状態での温度、吸着密度、平衡圧力の静的な相関関数の実 測と平衡が破れた状態から平衡に向かう過渡状態での吸着密度の時間変化の測 定を行い、それぞれ吸着等温線と平均滞在時間を明らかにした。それらを基に吸 着エネルギー、付着確率を導いた。

平野はルビジウム原子気体のスピン自由度を持つ量子凝縮体を生成し、非平 衡状態の二成分凝縮体の緩和において、非混和な場合にドメインが形成される とスピン流が流れにくくなること、衝突のような非平衡性の強い現象では、平衡 状態で定義される混和性だけでは、衝突後の緩和現象を説明できないことを解 明した。またスピンの大きさの異なる混合系を初めて実験的に実現し、相互作用 により磁気的な基底状態が変わることを明らかにした。さらに、散逸の大きい初 期状態から出発して自発的にコヒーレンスが形成されることにより、散逸の少 ない状態に時間発展する現象を見出した。量子流体の混和-非混和転移に関する 研究については、散逸の少ないスピン1の<sup>87</sup>Rbに対して、ラビ結合により実効 的な相互作用を変調できることを示し、密度分布の時間発展がラビ結合によっ て変化することを観測し、外部制御による相転移を実現した。

高橋は固体 NMR 法を用いて、種々の有機分子性導体の電荷秩序相転移機構の 解析を行い、そこで開発された手法が新規機能性酸化物の電子状態の微視的解 析や格子系ダイナミクスの解析に有効であることを、Cu<sub>2</sub>O を例にして示した。

町田は 2 次元層状構造をもつ黒リンおよびグラファイトにおいて、フォノン の流体的挙動を熱伝導率測定から見出した。両物質とも化学的・結晶学的純良性 を有せず、特殊なフォノンの分散関係に依拠した、これまでとは異なる機構によ ってフォノン流体が実現していることを明らかにした。またグラファイトにお いて、試料の厚さを薄くしてフォノンの流体的性質を顕在化させることにより、 熱伝導率がダイヤモンドを凌ぐ程に非常に大きくなることを見出した。

絶対零度まで磁気秩序を示さない絶縁体(量子スピン液体)には、高いエネル ギー移動効率を持つ機能性物質の候補となる絶縁体がある。宇田川は量子スピ ン液体の典型的な理論模型としてキタエフ模型と量子スピンアイス模型を例に とり、そのダイナミクスを定量的に記述する微視的理論を構築した。また、量子 スピン液体の原型であるカゴメ格子古典スピン液体を理論的に研究し、新しい タイプの古典スピン液体を見出すと共に、このスピン液体相が中性子散乱等に よって実験的に同定可能であることを示した。

田崎と白石は統計力学と量子ダイナミクスを用いて熱力学第二法則を厳密に 導出する研究を行った。さらに、非平衡統計力学を用いて、マルコフ過程の枠組 みの中で、一般的な熱機関(外部熱源を用いる)の効率と仕事率の問題を扱い、

「効率が最大になる熱エンジンの仕事率は必ずゼロになる」という歴史的な予 想が正しいことを厳密に理論的に証明した。また、田崎は次世代の新素材のため の基礎研究として注目されるトポロジカル物質についての研究を進め、量子ス ピン鎖における「対称性に守られたトポロジカル相」に関わる相転移があること を初めて証明した。

<優れた成果が上がった点>

研究テーマ1(物質創製)では、稲熊が新規LN型酸化物LiSbO3および陽イ オンが秩序した新規ペロブスカイト型酸化物CaZnTi2O6の高圧合成に成功し、電 場下で分極反転が観測され、これらの化合物が強誘電体であることを明らかに した。また、Ag<sup>+</sup>イオンを賦活したリン酸塩をはじめ真空紫外光励起により紫外 発光を示す新たな蛍光体を見出した。さらに可視光応答型水分解光触媒TaONに ついて、固体窒素源を利用した新規合成方法の開発に成功した。そして赤荻研究 室との共同研究により、高圧合成が高密度相に限らず準安定相の安定化にも有 用であることを明らかにした。

赤荻は従来の物質科学研究での高圧合成実験の圧力限界を3倍程度にまで高 めることに成功し、新規物質の探索範囲を大幅に拡大した。ペロブスカイト型高 圧相が減圧過程で転移し生成する準安定なLN型MgTiO3が極めて高い自発分極 を持つことを明らかにした。またイオン伝導体候補物質であるCaTi<sub>2</sub>O4型高圧相 とCaFe<sub>2</sub>O4型高圧相を分別して合成する指針を見出した。

大野と村松は LA-ICP-MS/MS を用いた微小領域・微量元素分析法を開発し、 リチウムイオン電池正極材料中のリチウムの空間分布変化を調べる方法を確立 した。また、ICP-MS/MS を用いてイオン気相反応により妨害イオン除去が可能 であることを示し、放射性同位体などの微量同位体を迅速分析できる測定法を 開発した。さらに、これらの分析法を用いて天然物試料に応用可能であることを 明らかにした。

渡邉は、無容器浮遊法による金属と酸化物によるコア・シェル構造形成の研究 成果が評価され、この課題が国際宇宙ステーションにおける無重力下での実験 に正式採用され、現在実験を実施中である。

秋山は、軸性不斉を有するキラルビアリールの不斉合成反応で、動的な速度論 的光学分割が効率よく進行することを見出した。さらに、触媒を適宜選択するこ とにより、両方のエナンチオマーを光学純度良く得ることに成功した。また、イ ンドリンの光学分割、インドールの Friedel-Crafts アルキル化反応、インドリル アルコールの脱ヒドロキシヒドロ化反応等、様々な種類の不斉触媒反応におい て、キラルリン酸がキラルブレンステッド酸として優れた不斉触媒能を示すこ とを明らかにした。また、キラルリン酸金属塩も効率的なルイス酸触媒として機 能する事も見出した。このように、触媒的な不斉合成反応の研究分野の発展に貢 献することができた。

草間の可視光によるアシルシランのカルベン異性化の手法の開発により、副 反応を起こしやすい紫外光を用いることなく、高効率で各種求電子剤とのカッ プリング反応が実現可能になり、広範な有機分子に適用可能な分子変換手法が 確立された。また、このカルベン生成法と遷移金属種の反応特性を組み合わせ用 いることにより、光と金属との協同作用に基づく独創的分子変換の実現が可能 であることを示した。さらに、ケイ素置換イミン類を用いた光反応により、新規 なラジカル生成手法の開拓に成功した。

狩野は5配位リン-4配位ホウ素結合を有する化合物を安定な化合物として 合成し、可逆的に二酸化炭素を取り込めることを見いだし、水素以外の気体の小 分子を貯蔵できる可能性を見いだした。

研究テーマ2(機構解明)では、岩田が東京工業大学グループとの共同研究で、

リポソーム脂質二重膜内の一定の深さにおける粘度や熱拡散定数を評価するた めの実験方法を確立した。京都大学との共同研究では、HeLa 細胞の細胞膜の粘 度を評価することに成功した。バラナシ・ヒンズー大学との共同研究で、ランタ ノイド原子に配位する有機発色団のエチル基をメチル基に変えると発色団から ランタノイドへの励起エネルギー移動の効率が 100 倍以上変化する「スイッチ ング」現象を見出した。近赤外領域での時間分解吸収および非線形ラマン分光計 を開発して、電子および振動励起されたカロテノイドや導電性高分子の緩和過 程の詳細を実測することに成功した。

河野は触媒のハイスループット合成・評価技術として、液滴原料から粉末触媒 の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定する装置を開発した。単一液滴か ら触媒単一粒子を合成できることを示し、さらにその触媒の反応性を、反応熱に より増加する赤外放射を用いて観測できることを示した。

齊藤は、散乱強度が弱い半導体ナノ粒子『一個』について、レーリー散乱とフ オトルミネッセンス分光を行うことができる高感度紫外顕微分光装置を開発し た。これまで集団測定で評価されてきた粒子について光励起過程と発光過程を 評価し、個々の粒子の電子状態の違いを明らかにすることができた。

荒川は極高真空下における水素の低温表面吸着現象について、過渡状態の測定から吸着の平均滞在時間を直接求める方法により、水素の二次元凝縮近傍での振る舞いを明らかにした。重水素(D2)を試料に用いることにより、超高真空中および試料表面上に残留する水素(H2、 H)の信号を分離して、平衡圧力10<sup>-10</sup> Pa、被覆率 10<sup>-3</sup> に達する領域の吸着等温線を初めて明らかにすることに成功した。低圧に測定範囲を拡げたことにより、従来報告されていた、低温における水素の吸着平衡の異常な温度依存性が測定の不備等で現れるものでなく、本質的なものであることを明らかにした。

平野は、極低温原子集団から原子が選択的に失われるときに、量子状態の位相 が揃い、強磁性状態が形成される現象を発見した。これは、自然にある散逸によ り物質の量子状態の位相が揃うことを初めて実証した研究成果である。一般に 量子状態の位相は、環境との相互作用により簡単に乱れ、この乱れやすさが、量 子現象の観測や量子技術の実現を困難にしている大きな要因の一つである。本 研究では、多数の原子から成る量子系と環境との結合が位相を乱すのではなく、 むしろ自然に秩序が生み出されるという新奇な現象を世界で初めて観測した。

町田は、グラファイト試料の c 軸方向の厚さを薄くしていくと、フォノンの流体的挙動が顕在化すると共に、室温付近の熱伝導率が飛躍的に増加し、既存のどのバルク物質よりも大きな値に達することを明らかにした。この知見をもとに、現在エレクトロニクスデバイス等の熱負荷を軽減するために求められている高い熱伝導率をもつ材料の開発に新たな指針を与えることができた。

11

宇田川は量子スピン液体の典型的な理論模型のひとつである Kitaev 模型のダ イナミクスを記述する厳密解を得ることに成功した。また、別種の量子スピン液 体相である、量子スピンアイスの素励起ダイナミクスを記述する一般的な方法 論を構築し、その状態密度に系の有効次元低下が引き起こす、強められた van-Hove 特異性が生じることを見出した。これらは従来、現象論レベルの記述に留 まっていた量子スピン液体の励起状態の記述を一新する興味深い成果であり、 今後の実験研究との詳細な比較が期待される。特に量子スピンアイスの素励起 についての成果は Physical Review Letters 誌の"Featured in Physics"及び"Editors' suggestion"に選出され、解説記事(Synopsis)のページにおいて紹介された。

田崎は、一般的な熱機関における効率と仕事率の間に、「効率を高めようとす ると、仕事率が不可避的に小さくなる」ことを示す原理的な関係式を導き出した。 この原理は、熱エンジンの性能評価の基準や開発の指針として有用である。この 田崎の研究は、二百年以上の歴史を持つ熱力学の分野に新たな原理を付け加え た業績として高く評価され、"Nature Index 2018 Japan"で学習院大学が日本一に なったことを受けた Nature 誌の記事でも紹介された。また、田崎は 2016 年の ノーベル物理学賞の公式解説でも大きく取り上げられた Affleck-Kennedy-Lieb-Tasaki (AKLT) 模型の提唱者として知られているが、今回、AKLT 模型が非自明 な「対称性に守られたトポロジカル相」にあるという積年の予想を裏付ける厳密 な定理を初めて証明した。

<課題となった点>

稲熊の研究では、新規LN型酸化物の秩序・無秩序強誘電相転移が示唆された が、構造変化の詳細は不明であり、今後高温結晶構造解析を行う共に、高電場下 での絶縁性が不十分であるため、ドーピング等による絶縁性の改善を図る。また、 紫外蛍光体の真空紫外光励起による発光強度は実用化には不十分でありかつ量 子収率の測定等による定量化ができていない。前者については、得られた知見を もとに探索を続ける。後者について研究テーマ2のグループと協力して、量子収 率の測定方法を確立し、そのデータをもとにして高発光強度を示す紫外蛍光体 の探索にフィードバックする。さらに、固体窒素源を用いて合成した酸窒化物 TaONの触媒活性は、従来のアンモニア窒化法で合成したTaONよりも低く、そ の原因を突き止め、活性の向上を目指す。

大野の研究では、様々な機能性材料に含まれる ppb レベルの元素を分析する 際、主成分元素など共存元素の妨害起源となりうるシグナルの低減化が必要と なる。特にLA法で試料導入する場合、化学分離した溶液を測定する場合と異な り、共存元素由来の妨害信号に注意が必要となる。高度化を進めるためには、イ オン気相反応を用いて効果的にシグナル/ノイズ比を改良する方法を検討する必 要がある。

渡邉の研究では、作成した物質の熱電変換効率を求めるため、高精度のゼーベ ック係数と熱伝導率を研究テーマ2のグループと共同で手法を開発し測定予定 であったが、材料作成プロセスの最適化に時間がかかり、プロジェクト期間内に 測定ができなかった。しかし、試料作成はできておりプロジェクト終了後も引き 続き研究を継続し、測定をおこなう計画である。

秋山の研究では、キラルリン酸を用いた不斉触媒反応の実用化を目指すには、 より少ない触媒量で進行する触媒反応の開発が必要である。そのため、より触媒 活性用高い優れたキラルブレンステッド酸の開発を目指す。

草間の研究では、アシルシランの光異性化で発生するカルベン種が短寿命で あり、また反応性も必ずしも高くないため、さらに多様で実用的な分子変換法を 実現するためには、遷移金属種の特徴的反応性をさらに積極的に活用する必要 がある。これにより、光と金属の協同作用により初めて実現可能となる独創的な 分子変換手法を構築する。

狩野の研究では、リンーホウ素結合化合物のホウ素をアルミニウムに置き換 えた場合の生成機構や反応性について未解明の点があるため、理論計算により 生成機構を解明するとともに、各種試薬との反応を行うことで基本的性質を解 明する。

岩田の研究においては、生体膜における生化学反応のより一般的描像を得る ために、多様なリン脂質から成る人工脂質二重膜や HeLa 細胞の細胞膜以外の生 体膜の物理化学特性を先端的分光計測によって評価する。近赤外領域での時間 分解吸収分光法および時間分解非線形ラマン分光法の測定対象を拡張して、よ り多くの化学反応中間体の特性を明らかにするとともに化学反応の機構への理 解を深める。

河野の研究では、液滴を100%の確率でトラップすることが現在はできないの で、この問題の克服のため、今後予備トラップを設ける装置改良を行う。

齊藤の研究では、半導体単一ナノ粒子の光励起と発光過程を同じシステムで 計測することができるが、粒子のサイズ評価については別の場所に設置された 原子間力顕微鏡システムに移行して行なっていた。今後はサイズ評価を一つの システム内で行うために、新たに走査プローブ顕微鏡を導入する。

荒川の研究では、従来から指摘されている水素の吸着平衡の異常な温度依存 性を再確認しその精密な測定を行ったものの、その原因についてはまだ明らか になっていない。平均滞在時間の測定から、付着係数、吸着エネルギーと吸着状 態の指標となる τ<sub>0</sub> を分離することができ、水素の二次元凝縮との関わりを示唆 する結果を得たので、それを手がかりに更なる研究を進める。

平野の研究では、スピン自由度を持つ量子凝縮原子気体の時間発展を調べる

ために、磁場の変動を小さくし、純粋な初期状態を生成するという課題があった。 レーザー電源用の精密電流源を用いて磁場を発生し、余分な状態の原子をレー ザーにより除去する手法を開発して、問題を克服しつつある。

町田の研究では、グラファイトの熱伝導率がなぜ厚さ依存性をもつのか完全 に明らかではない。試料として用いた高配向熱分解グラファイトは微結晶の集 合体であるが、結晶の配向性の指標であるモザイシティが鍵となっている可能 性がある。今後はモザイシティの異なる試料を測定し、グラファイトの熱伝導率 に厚さ依存性をもたらす起源を明らかにする必要がある。

宇田川の研究では、量子スピン液体の素励起のエネルギー構造/状態密度については信頼できる結果が得られたものの、運動量分解した情報が得られない、という点で課題が残った。この点に関しては多体摂動論の技術を援用することにより、問題を克服しつつある。

田崎と白石らによる熱機関の効率と仕事率のトレードオフの関係は現代的な 非平衡統計物理学の方法をマクロな系の熱力学に応用した珍しい例だった。残 念ながら、その後、この仕事に匹敵する研究はなかなか進んでいない。より視点 を広げ、予期せぬ応用にもつながる結果が得られるよう研究を進めたい。

<自己評価の実施結果と対応状況>

研究代表者を中心とする運営委員会でプロジェクトの進捗状況を適宜調査し て自己評価を行い、必要に応じて意見を述べてきた。運営委員会で、プロジェク トの一層の進展には理論研究者の参加が必要であると認識した結果、物性理論 と数理物理の研究者計2名を平成27、28年度からプロジェクトに加えた。また、 全研究室が合同で「基礎物性シンポジウム」を開催し進捗状況を報告することに より自己評価を行った。自然科学系大学院生による「M1シンポジウム」、「D1・ D2シンポジウム」を毎年度開催し、物理学・化学・生命科学の全教員、助教が 出席して、研究室間の情報交換と相互評価を行った。

2020年3月5日に予定されていた最終報告会は新型コロナウイルス感染症拡 大防止の要請を受けて中止され、その代わりに、3月初めまでに準備された暫定 的な研究成果報告書を全プロジェクトメンバーが読むことにより自己評価を実 施した。その結果、本プロジェクトにより各研究室が高い水準の研究を行い、応 用研究の基盤となる様々な成果が得られ、基礎学術に対して重要な貢献がなさ れたと判断された。具体的には、1)様々な合成法を駆使して、効率的なエネル ギー利用のための材料の候補となる多くの新規無機及び有機物質を見出した。 2)物質の新規分析技術の開発、反応機構解明のための測定法の開発に成功した。 3)実験的及び理論的研究によりエネルギー輸送及びエネルギー変換機構の解 明につながる基礎的知見が得られた。4)「13.研究発表の状況」の論文(計 202本)、図書(計22件)、学会発表(計824件)のリストに示すように、配分 された研究費に対して十分な成果を上げた。一方、研究グループ間の共同研究が 一定程度進められたが、5年間ではやや不十分であったことが挙げられる。今後 は、これまでの研究成果についてグループ間で議論を重ね、今まで以上に個々の 研究の融合を意識して研究を継続することを目指す。学習院大学で2019年度に 開始された学長裁量枠事業「文理融合による学習院大学の特色ある SDGsの検 討と試行」(<研究期間終了後の展望>を参照)に本戦略プロジェクトの主要メ ンバーが参加しており、そこで研究を継続する。

<外部(第三者)評価の実施結果と対応状況>

三名の外部評価委員(伊藤満 東京工業大学教授、河田聡 大阪大学名誉教授、 川島隆幸 東京大学名誉教授)に本プロジェクトの外部評価を委嘱し、2018年3 月9日の中間報告会で、三名の評価委員の出席の下に、全研究室の研究成果を 報告した。その結果、全委員から概ね高い評価を受けることができた。物理学専 攻と化学専攻の教員が、個々の研究室の特色を生かしながら、相互に連携を取り、 プロジェクトの意義に沿った研究が行われていると、外部評価委員から評価さ れた。

2020年3月5日に最終報告会を計画したが、新型コロナウイルス感染症拡大防止の要請を受け、報告会を中止した。その代わりに、3月初めまでに準備された暫定的な研究成果報告書を外部評価委員に送り、その資料に基づいて、評価書を電子メールで3月末までに送っていただくことで、外部評価を実施した。その結果、どの委員からも高い評価を受けることができた。主要な意見を下記にまとめる。

河田聡先生「結晶や薄膜など、学習院大学の物性・物質科学研究の伝統・独自 性を活かして、機能性材料の開発および新材料の機能解明のための計測技術の 開発に主眼が置かれている。戦略的研究支援事業として成功していると考える。 研究は物質創成・解明において具体的にかつ多岐に亘っており、各研究室が精力 的に研究を推進している。比較的小規模の研究室が多い中、著名な学術誌に研究 論文発表をしているグループや多くの論文発表をしているグループも多い。」

伊藤満先生「理学的な立場から材料と機能に関してそれぞれの立ち位置から 思慮されていることに感銘を受けた。将来の応用を見据えて研究を進められて いることが印象的である。本資料では機能にフォーカスし物質・材料の探索研 究が多く見受けられる。登場する物質は多様であり、対象とする機能も広がり があり、物理と化学をバックグラウンドにする構成員からなるグループの知識 を展開し活かす成果となっている。各成果は分野の最先端であり、もっと組織 の大きな他大学なら個別研究のオムニバスになりがちな研究が有機的に結びつ いていると想像される。常に各研究者の顔が見えている学習院大学ならではの 成果があがっていると評価する。科研費の評価・審査ではないが、評価点(S、 A、B、C)を求められるとすればSにする。」

川島隆幸先生「全体的に研究目的に沿った研究が行われており、成果と考察も おおむね妥当であると考える。未発表の成果は今後論文掲載されるものと期待 する。また、事業参加者の受賞・表彰の数と内容は、事業参加者のアクテイビテ ィーの高さを示すものであり、大いに評価できる。」なお、暫定的な研究成果報 告書の個々の点に関する川島先生からの指摘に応え、本研究成果報告書で修正 を施した。

<研究期間終了後の展望>

学習院大学では、持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals、 SDGs) の取り組みとして、学長裁量枠事業「文理融合による学習院大学の特色ある SDGs の検討と試行」を 2019 年度に開始し、本戦略プロジェクトの主要メンバ ーがそれに参加している。この事業では本戦略プロジェクトの大きな成果を生 かし、環境に負荷をかけない持続可能な省エネルギー社会の実現に寄与するた め、戦略プロジェクトで整備された研究装置、設備を活用し、効率的なエネルギ 一利用のために新規材料開発を目指す研究を継続する。2020年度以降の各研究 グループの主要な目標を以下に示す。渡邉は、本戦略プロジェクト期間内に実施 できなかった高精度ゼーベック係数測定と熱伝導率測定を、研究テーマ2の町 田グループと共同で手法を開発し測定する。この測定後にプロジェクト期間で 開発した材料作成プロセスのさらなる最適化を行い、より変換効率の高い熱電 材料の創製を目指す。大野は、従来十分に測定ができなかった10-8レベルの微量 同位体比について、近年利用できるようになった MS/MS の高いアバンダンス感 度を活かし、さらに微量同位体分析を可能にするため、コリジョン・リアクショ ンセル内でのイオン気相反応を用いて共存元素起源の妨害イオンを低減化する 方法を開発する。迅速分析が可能である ICP-MS の利点を活かした分析法が機能 性材料の開発を含む様々な研究分野に応用されることが期待される。草間の本 プロジェクトの研究により、光の作用を利用して発生させた高反応性化学種(カ ルベン・ラジカル)の反応性が、適切な金属種を用いることで制御可能であるこ とが明らかになった。この知見を礎に更なる研究展開を図ることで、既存の合成 反応にはない特徴を持つ、新規分子変換法の開発が可能と期待される。狩野の研 究では、縮合環骨格に複数の典型元素が組み込まれた化合物の合成方法が見い だされたため、その手法を活用して他の典型元素を含む縮合環化合物の合成へ 利用するとともに、それらを配位子としてもつ遷移金属錯体触媒を利用する有 機合成反応の開発へ展開する研究を行う。 齊藤の研究では、 光触媒材料等に応用

が期待されているワイドギャップ半導体ナノ粒子について、単一測定による平 均化を排除した物性測定が可能である。この特徴を生かして、単一測定が特に求 められている半導体ナノハイブリッド材料(複合材料)の観測に、研究を展開す る。荒川は低温における水素、重水素の吸着平衡に現れる異常な温度依存性の原 因の解明を目標として、より正確かつ広範囲の測定を継続する。町田は、モザイ シティの異なる試料を測定し、グラファイトの熱伝導率に厚さ依存性をもたら す起源を明らかにする。また熱伝導率の厚さ依存性がどの程度高温まで現れる かを明らかにするために、本研究で採用した定常法に比べ輻射による熱損失の 割合が格段に小さい交流熱を用いた熱伝導率の測定法により、室温以上の熱伝 導率測定を実施する計画である。平野は、本戦略プロジェクトで得た極低温量子 流体におけるスピンの振る舞いに関する知見を活用し、量子流体スピンを用い た磁力計の研究を進める計画である。原子気体のスピンは、高感度かつ高空間分 解のプローブとして応用も活発化しつつあり、量子状態の制御により感度及び 分解能の限界を明らかにしていく方針である。

<研究成果の副次的効果>

稲熊は、当グループで見出したペロブスカイト型酸化物強誘電体 CaMnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の研究を基に、米国テキサス大オースチン校の J. Zhou 教授グループとの共同研 究へ発展させた。渡邉による無容器浮遊法を用いた金属と酸化物によるコア・シ ェル構造形成に関する実験課題が、国際宇宙ステーション実験に正式採用され た。荒川は低温における水素の吸着平衡の異常な温度依存性を明確に示した。そ の原因は未解明であるが、クライオポンプの低温面温度を設定するための経験 的なデータとして活用できる。宇田川のカゴメ格子模型における古典スピン液 体の研究は、フランス・ボルドー大学の L. Jaubert 氏との共同研究に発展し、応 用性の広い新しい数値計算のアルゴリズムを開発した。このアルゴリズムは一 般のアイス模型や vertex 模型を代表とする、強い局所相関をもつ系の解析に広 く応用できると期待される。

<研究成果の公開状況>(雑誌論文、図書、学会発表以外)

1. インターネットでの公開状況等

https://www.sci.gakushuin.ac.jp/about/project/cm\_project.html

- 2. シンポジウム・学会等の実施状況、
- 1) 基礎物性研究センターが主催したシンポジウム
  - ・2016 年度基礎物性シンポジウム(2017 年 1 月 14 日、学習院大学南 3 号館)
  - ・戦略プロジェクト中間報告会(2017年度基礎物性シンポジウムを兼ねる)
  - (2018年3月9日、学習院大学南7号館)

・2018 年度基礎物性シンポジウム(2019 年 3 月 9 日、学習院大学南 7 号館) ・戦略プロジェクト最終報告会(2020 年 3 月 5 日に開催予定であったが、 新型コロナウイルス感染症拡大防止の要請を受けて中止した。最終報告会の 代わりに、報告書を基にした自己評価、外部(第三者)評価を 3 月中に実施し た)

2)本プロジェクトメンバーが主催者または共同主催者として開催したシンポ ジウム・学会等

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015),
 Symp. "Recent Development of Advanced Linear and Non-Linear Vibrational
 Spectroscopy" (Dec. 15-16, 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii,
 USA) (岩田耕一)

・第4回統計物理学懇談会(2016年3月7-8日、学習院大学南7号館)(田 崎晴明)

• The 26<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, "Mineralogy and Mineral Physics" Theme Chair (June 26-July 1, 2016, Pacifico Yokohama Convension Center, Yokohama) (赤 荻正樹)

・第5回統計物理学懇談会(2017年3月6-7日、慶応大学日吉来往舎)
 (田崎晴明)

• The 3<sup>rd</sup> Symposium on Weak Molecular Interactions (Mar. 25-31, 2017, Opole, Poland) (岩田耕一)

・第 73 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム(2017 年 5 月 20 日、学 習院大学)(秋山隆彦、草間博之)

• SCIX-2017, Session "Frontiers of Deep and Far Ultraviolet Spectroscopy" (Oct. 8-13, 2017, Reno, Nevada, USA) (齊藤結花)

• TMS-EPiQS 2<sup>nd</sup> Alliance Workshop: Topological magnets and topological superconductors (Jan. 10-14, 2018, Maskawa Hall, Kyoto University) (宇田川将文)

・第6回統計物理学懇談会(2018年3月12~13日、学習院大学南7号館)
 (田崎晴明)

•SCIX-2018, Session "Time-resolved and non-linear Raman and IR" (Oct. 25, 2018, Atlanta, Georgia, USA) (岩田耕一)

・有機触媒シンポジウム(2018年12月2-3日、学習院大学)(秋山隆彦)

• "Mejiro Student Symposium on Weak Molecular Interaction" (2019 年 3 月 21

日、学習院大学南7号館)(岩田耕一)

3) これから実施する予定のもの

・第11回イオン液体討論会(2020年11月19~20日、学習院創立百周年記 念会館)(岩田耕一) The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2020),
Symp. "Latest Development of Vibrational Spectroscopy" (Dec. 18-20, 2020,
Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA) (岩田耕一)

 ・令和3年度日本分光学会年次講演会および Taiwan Association of Raman
 Spectroscopy (TARS) サマースクール (2021年5月18日~21日、学習院創 立百周年記念会館)(岩田耕一、河野淳也、齊藤結花)

• The 8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2021) (Sep. 5-8, 2021, Niigata, Japan) (岩田耕一)

## <その他の研究成果等>

本戦略プロジェクトが採択された 2015 年度から 2019 年度末までに、プロジェクト参加者及び参加者研究室の助教が、下記の学会賞等を受賞し、表彰を受けた。

- 1) 持田邦夫 平成 27 年度ケイ素化学協会賞(2015 年 10 月)
- 2) 赤荻正樹 2015 年度日本高圧力学会学会賞(2015 年 11 月)
- 3) 秋山隆彦 2016 年フンボルト賞 (ドイツ・フンボルト協会) (2016 年 3 月)
- 4) 秋山隆彦 2016 年アメリカ化学会賞(Arthur C. Cope Scholar Award) (2016 年 8月)
- 5) 高橋利宏 日本物理学会第22回論文賞(2017年3月)
- 6) 秋山隆彦 2017 年度有機合成化学協会賞(2018 年 2 月)
- 7) 衞藤雄二郎(平野研究室元助教、現在産業技術総合研究所) 第12回日本物理学会若手奨励賞(2018年3月)
- 8) 岩田耕一 平成 30 年度日本分光学会賞(2018 年 5 月)
- 9) 糀谷浩(赤荻研究室助教) 第19回日本鉱物科学会賞(2018年9月)
- 10)山川紘一郎(荒川研究室元助教、現日本原子力研究開発機構)
  - 平成 30 年度日本表面真空学会(真空部門)進歩賞(2018 年 10 月)

11) 平野琢也 平成 30 年度日本学術振興会審査員表彰(2019 年 7 月)

また、Nature 誌が 2018 年 3 月に出版した特別企画冊子"Nature Index 2018 Japan" によると、2012~2017 年に出版された学術論文の質の高さを、大学の規模を考 慮して定量的に評価した結果、学習院大学の自然科学系(物理、化学、数学、生 命科学)が、国内の国公私立大学の中で第一位であった。その中で、本プロジェ クトを担っている物理学専攻、化学専攻の教員の研究にも言及されている。 Nature 誌からこのように高い評価を受けたことは特筆に値する。

企業との連携については、稲熊が機能性材料の研究に関して企業との共同研 究を行った。 < 選定時及び中間評価時に付された留意事項及び対応>

・選定時に付された留意事項: 研究テーマ間の連携を密にする工夫をしていた だきたい。

・選定時」に付された留意事項への対応:

研究テーマ1(物質創製)と研究テーマ2(機構解明)の両グループ間の連携 を深める目的で、本プロジェクトに参加する全研究室が合同で「基礎物性シンポ ジウム」を各年度に開催し、研究の進捗状況を報告して最新の成果に関する情報 交換を行った。その結果、研究テーマ間、および研究室間の共同研究が着実に進 展したと考えられる。毎年度開催される自然科学系大学院生の「M1シンポジウ ム」、「D1・D2シンポジウム」も、本プロジェクトの全教員、助教が出席して 開かれ、研究成果の情報交換だけでなく、研究テーマ間の連携に有効に機能した。

・中間評価時」に付された留意事項: 該当なし

・中間評価時」に付された留意事項への対応: 該当なし

## VI. 研究成果

各研究者による研究成果の解説と業績リスト(雑誌論文、図書、学会発表)を 以下に掲載する。また2編以内の代表的な論文をURLと共に示す。P.155以降 に、各研究者の代表的な論文(※ホームページにおける添付は省略)を掲載する (目次を参照)。

### 新規無機極性化合物、無機蛍光体の創製

教授 稲熊 宜之
助教 植田紘一郎
(2017年度から)
助教 森 大輔
(2016年度まで)

#### [目的]

本研究では、エネルギー変換効率の高い機能性材料の創製を目指して新規無機機能性物 質の探索を行い、構造と物性の関係を明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)強誘 電性、圧電性および非線形光学材料を念頭においた高温高圧下での合成による新規極性化 合物の探索と極性発現機構の解明、(2)水銀を含まない紫外蛍光ランプ、EL素子を念頭にお いた蛍光体の合成と発光機構の解明、(3)可視光応答型酸窒化物光触媒 TaON の新規合成方 法開発を行った。(1)では極性構造をもつ新規リチウムナイオベート型酸化物および陽イオ ンが柱状規則配列したペロブスカイト型酸化物の高圧合成に成功し、強誘電性を示すこと を明らかにした。(2)では銀イオンを賦活したリン酸塩が真空紫外光励起により紫外光の発 光を示し、銀イオン賦活蛍光体の紫外線発光蛍光体としての新たな可能性を見出した。(3) では可視光応答型水分解光触媒 TaON について、固体窒素源を利用した新規合成方法の開 発に成功した。以下では、(1)~(3)の主な成果について述べる。

#### [結果と考察]

きた。

#### 1. 新規極性酸化物の合成と強誘電性

極性物質は、強誘電性、圧電性、焦電性、非線形光学特性等の構造の非中心対称性に由来 する機能を示し、基礎的にも応用的にも非常に重要な物質群である。BaTiO<sub>3</sub> や Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub>(PZT)をはじめ多くの極性酸化物において、d<sup>0</sup>電子配置をもつ Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>や s<sup>2</sup>電 子配置をもつ Pb<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>と酸素との結合に起因する歪みによって極性が発現している。一方、 2008 年我々のグループで d<sup>0</sup> や s<sup>2</sup>電子配置をもつ陽イオンを含まない LiNbO<sub>3</sub> (LN)型酸化 物 ZnSnO<sub>3</sub> の高圧合成に成功し、この物質が極性をもつこと(空間群: *R3c*)を明らかにした。 この研究をきっかけとして、高圧合成によりさまざまな LN 型化合物を安定化し、構成元 素、構造と極性または他の物性との関係を調べて

LN型化合物 ABX<sub>3</sub>では、図1に示すように A-B 陽イオン間の反発によって、両イオンともに対称中心位置(Aイオンでは、AX<sub>6</sub>八面体と陽イオンがない部分(Vac)との境界のアニオン層の面上、Bイオンについては BO<sub>6</sub>八面体の中心)から c 軸方向に変位し、双極子モーメントが生ずる。 B-A-Vac-B-A 配列の結果、c 軸方向の同じ向きに 変位し、c 軸方向に分極が生ずる。したがって、陽 イオン間(A-B イオン間)の反発によって双極子



図 1 LiNbO3型 ABX3の結晶構造

モーメントが生じ、B-A-Vac-B-Aの陽イオン配列の結果、結晶全体として極性が生じている。 このようにLN型構造自体が極性構造であり、この構造を安定化すれば極性酸化物を得られ る、さらに考え方を拡張し、陽イオン配列を制御することにより新しい極性化合物を創製で きるという着想に至った。

そこで、上記の考え方をもとに研究を行い、5-7.7 GPa の高圧下で d<sup>0</sup>や s<sup>2</sup> 電子配置をもつ 陽イオンを含まない新規極性 LN 型酸化物 PbZnO<sub>3</sub><sup>1</sup> および LiSbO<sub>3</sub><sup>2</sup> の合成に成功し、高圧合 成により極性 LN 型化合物を安定化できることを確認した。この中で LN 型 LiSbO<sub>3</sub> の安定 化には、屈曲した水分子における H-O-H の化学結合と同様に 140<sup>o</sup> の結合角をもつ Sb-O-Sb の化学結合における二次 Jahn-Teller 効果が重要な役割を果たしていることが示唆された。 そして、LN 型酸化物 LiSbO<sub>3</sub> において室温で電場による分極反転が観測され、この物質が 強誘電体であることが明らかになった。また、高温 X 線回折測定により 600 K 付近で格子 定数の変化に異常が確認され、さらに誘電率の異常、光第二高調波発生(SHG)信号の消失が 観測されたことから、この温度付近で二次の強誘電性構造相転移が起こっていることが明 らかになった<sup>2</sup>。

LN型酸化物に加えて Ca と Zn が c 軸方向に柱状に規則配列したペロブスカイト型酸化物 CaZnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> が 7.7 Ga の高圧下で合成できることを見出し、同構造をとる Ti 酸化物の中では CaFeTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、CaMnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>に次いで 3 例目となった。CaZnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>は室温では常誘電体であるが、 77 K で電場による分極反転が観測され、強誘電体であることが明らかになった。転移温度 が室温以下であることは実用化においてはマイナス要因であるが、c 軸方向に Ca, Zn が柱 状配列しているため、分極方向が c 軸に限定され、陽イオンの規則配列に由来した分極方向 の制御が実現したという点で意義が大きい。

#### 2. 新規紫外線発光蛍光体の探索と発光特性

紫外線は表面改質、有機物の除去・分解、空気・流水の殺菌、皮膚病治療などで広く 利用されている。この中で波長 $\lambda = 250 \text{ nm}$  付近の紫外線は殺菌効果が高いことから、 $\lambda = 254 \text{ nm}$  の紫外光を発する水銀蛍光ランプがその光源として用いられてきた。一方、環 境への配慮から無水銀化が望まれ、水銀蛍光ランプの代替としてエキシマランプ等によ る真空紫外光(VUV)励起により強い紫外線(UV)発光を示す蛍光体(UV発光蛍光体) が求められている。そこで、我々のグループでは、新規UV発光蛍光体を探索する中で、 Ag<sup>+</sup>イオンを賦活したリン酸塩に着目し、合成および発光特性に関する研究を行った。その 結果、Ag<sup>+</sup>を賦活した Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> および Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> がキセノンエキシマランプを用いた VUV 光励起( $\lambda = 172 \text{ nm}$ )によって UV発光(それぞれのピーク波長は $\lambda = 280 \text{ nm}$  および 300 nm) を示すことがわかった。この発光は Ag<sup>+</sup>の 4d<sup>9</sup>Ss<sup>1</sup>→4d<sup>10</sup>の遷移に対応することが明らかにな り、銀イオンを賦活した蛍光体が紫外線発光蛍光体の新たな候補となりうることが示唆さ れた。

#### 3. 固体窒素源を利用した可視光応答型水分解光触媒 TaON の新規合成方法の開発<sup>3</sup>

持続可能な省エネルギー社会の実現には、化石燃料の消費量低減と再生可能エネルギー の有効利用が不可欠である。本多-藤嶋効果の発見以降、光電気化学反応および光触媒反 応を利用した水分解と、この反応を利用した水素の製造が注目されてきた。 TaON をはじめとした Ta 系酸窒化物は、半導体としての性質をもち、吸収した可視光を 利用して光電気化学反応および光触媒反応を進行させることができる。特に TaON は、可 視光照射下で高い光触媒活性を示すことからその実用化が期待されている。一方で、これ ら酸窒化物の合成には大量のアンモニアガスの供給と、長時間の焼成を必要とする。これ は、酸窒化物中に含まれる窒素が、アンモニアの熱分解時に生成する窒化性のガスから供 給されていることに起因する。酸窒化物を用いた水分解による水素製造を実用化するため には、その合成方法についても省エネルギーであることが望まれる。そこで我々は、この 酸窒化物について、新規合成方法の開発を目的に研究をおこなった。以下ではアンモニア ガスの代わりに、(C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (melon)を固体窒素源とした TaON の新規合成方法について 述べる。また、本手法で合成した TaON の光触媒活性について述べる。

melon はメラミンを 793 K で加熱処理して合成した。melon と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をペレット状に成型 し、互いが接しない状態で石英ガラス管に真空封入した。このガラス管を 1023 K の温度 条件で加処理したところ TaON の単相が得られた。TaON に含まれる酸素・窒素量を分析 したところ、酸素と窒素が理論組成通りに含まれることがわかった。以上の結果から、 melon が固体窒素源として機能することが明らかになり、アンモニアガスを使用しない酸 窒化物の合成に成功した。一方で、本来黄色を呈色するはずの TaON が、本手法で合成す

ると黒色であったことから、表面に melon に由 来する有機残渣が付着していることが示唆され た。そのため、空気中でアニール処理を施し残 渣の除去を試みた。図2にアニール前後での吸 光特性の比較を示す。合成後の TaON はバンド ギャップに基づく吸収(500 nm)に加えて、吸 収端よりも長波長側に大きな吸収が見られた。 対して、アニール後のサンプルでは黄色を呈色 し、バンドギャップ吸収のみが確認され、アニ ールによって TaON 表面の残渣を除去できるこ とがわかった。続いて、これらの光触媒特性を 評価したところ、アニール前のサンプルが全く 光触媒活性を示さなかったのに対して、アニー ル後のサンプルは可視光照射時に、硝酸銀水溶 液からの酸素生成反応に活性を示し(16 µmol• h<sup>-1</sup>)、アンモニア窒化法で合成した TaON の 2/3 程度であった。



図 2 melon を用いて合成した TaON の 吸光特性

#### [まとめ]

高圧合成による新規極性化合物の探索と極性発現機構の解明に関する研究では、新規リ チウムナイオベート型酸化物 PbZnO3 および LiSbO3、また柱状規則配列したペロブスカイ ト型酸化物 CaZnTi2O6の高圧合成に成功した。これらの化合物はすべて極性構造をとり、さ らに LiSbO3 および CaZnTi2O6 が強誘電体であることが明らかになり、陽イオン配列の制御 による極性発現と極性制御の考え方が実証された。また、新規紫外線発光蛍光体の探索と発 光特性に関する研究では、Ag<sup>+</sup>を賦活した Sr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)3 および Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)2 が真空紫外光励起によ って Ag<sup>+</sup>の 4d<sup>9</sup>5s<sup>1</sup>→4d<sup>10</sup>の遷移に対応する紫外線を発光することを見出し、銀イオン賦活蛍 光体の紫外線発光蛍光体としての可能性を示した。さらに、固体窒素源を利用した可視光応 答型水分解光触媒 TaON の新規合成方法の開発に関する研究では、固体窒素源(melon)を 用いて、酸窒化物 TaON が合成可能であることを実証し、本手法で合成した TaON が光触 媒活性を示すことを明らかにした。本手法は、従来のアンモニア窒化法と比較して合成方法 が簡便であり、並列的な合成を得意とするため、今後は、物質探索に主眼を置いて研究を展 開する予定である。

## [引用文献]

- D. Mori, K. Tanaka, H. Saitoh, T. Kikegawa, Y. Inaguma (2015) Synthesis, direct formation under high pressure, structure, and electronic properties of LiNbO<sub>3</sub>-type oxide PbZnO<sub>3</sub>. Inorg. Chem., 54(23), 11405–11410.
- Yoshiyuki Inaguma, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Tetsuhiro Katsumata, Masanari Ohtake, Masanobu Nakayama, Masao Yonemura (2018) High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Ferroelectricity of LiNbO<sub>3</sub>-Type LiSbO<sub>3</sub>. Inorg. Chem., 57(24), 15462-15473.
- Koichiro Ueda, Yoshiyuki Inaguma, Yusuke Asakura, Shu Yin (2018) New Method for the Synthesis of β-TaON Oxynitride Using (C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Chem. Lett., 47, 840-842.

## [雑誌論文]

- Y. Shimizu, K. Ueda, H. Takashima, <u>Y. Inaguma</u> (2015) UV cathodoluminescence of Gd<sup>3+</sup> doped and Gd<sup>3+</sup>-Pr<sup>3+</sup> co-doped YAlO<sub>3</sub> epitaxial thin films. Physica Status Solidi (a), **212**(3), 703–706. 査読有
- T. Ishii, H. Kojitani, K. Fujino, H. Yusa, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u>, Y. Matsushita, K. Yamaura, and M. Akaogi (2015) High-pressure high-temperature transitions in MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and crystal structures of new Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and post-spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites, Am. Mineral., **100**, 59–65. 査読有
- M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, H. Kojitani, D. Mori, and <u>Y. Inaguma</u> (2015) High-pressure phase behaviors of ZnTiO<sub>3</sub>: ilmenite-perovskite transition, decomposition of perovskite into constituent oxides, and perovskite-lithium niobate transition, Phys. Chem. Minerals, **42**, 421-429. 査読有
- R. Yu, H. Hojo, T. Watanuki, M. Mizumaki, T. Mizokawa, K. Oka, H. Kim, A. Machida, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Agui, D.Mori, <u>Y. Inaguma</u>, M. Schlipf, K. Z. Rushchanskii, M. Ležaić, M. Matsuda, J. Ma, S. Calder, M. Isobe, Y. Ikuhara, M. Azuma (2015) Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb–Cr Charge Transfer in PbCrO<sub>3</sub> as the Origin of Volume Collapse. J. Am. Chem. Soc., **137** (39), 12719–12728. 査読有
- D. Mori, H. Kobayashi, T. Okumura, <u>Y. Inaguma</u> (2015) Relationship between cyclic properties and charge-discharge condition for Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub>. Electrochemistry, **83**(12), 1071-1076. 査読有

- D. Mori, K. Tanaka, H. Saitoh, T. Kikegawa, <u>Y. Inaguma</u> (2015) Synthesis, direct formation under high pressure, structure, and electronic properties of LiNbO<sub>3</sub>-type oxide PbZnO<sub>3</sub>. Inorg. Chem., **54**(23), 11405–11410. 査読有
- 7. <u>稲熊宜之</u> (2016) ペロブスカイト型 Li イオン伝導性酸化物の最近の研究動向、日本結 晶学会誌, 58, 62-72. 査読有
- A. Aimi, <u>Y. Inaguma</u>, M. Kubota, D.Mori, T. Katsumata, M. Ikeda, T. Ohno (2016) Synthesis, structure and ionic conductivities of novel Li-ion conductor *A*<sub>3</sub>Li<sub>x</sub>Ta<sub>6-x</sub>Zr<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>26</sub>(*A* = Sr and Ba). Solid State Ionics, **285**, 19–28. 査読有
- 9. D. Mori, H. Kobayashi, T. Okumura, H. Nitani, M. Ogawa, <u>Y. Inaguma</u> (2016) XRD and XAFS study on structure and cation valence state of layered ruthenium oxide electrodes, Li<sub>2</sub>RuO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ru<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub>, upon electrochemical cycling. Solid State Ionics, **285**, 66–74. 査読有
- 10. Y. Shimizu, K. Ueda, <u>Y. Inaguma</u> (2017) Photoluminescence excitation spectra of lanthanide doped YAlO<sub>3</sub> in vacuum ultraviolet region. Opt. Mater., 66, 327–331. 査読有
- M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, T. Ishii, T. Tajima, H. Kojitani, D. Mori, and <u>Y. Inaguma</u> (2017) High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600 °C, Phys. Chem. Minerals, 44, 63-73. 査読有
- 12. H. Kojitani, S. Terata, M. Ohsawa, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u>, and M. Akaogi (2017) Experimental and thermodynamic investigations on stability of Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> anhydrous phase B with relevance to Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> forsterite, wadsleyite and ringwoodite. Am. Mineral., **102**, 2032-2044. 査読有
- Y. Sakai, J. Yang, R. Yu, H. Hojo, I. Yamada, P. Miao, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, M. Ležaić, G. Bihlmayer, M. Mizumaki, J. Komiyama, T. Mizokawa, H. Yamamoto, T. Nishikubo, Y. Hattori, K. Oka, Y. Yin, J. Dai, W. Li, S. Ueda, A. Aimi, D.Mori, <u>Y. Inaguma</u>, Z. Hu, T. Uozumi, C. Jin, Y. Long, M. Azuma (2017) A-Site and B-Site Charge Orderings in an s-d Level Controlled Perovskite Oxide PbCoO<sub>3</sub> J. Am. Chem. Soc., **139**(12), 4574–4581. 査読有
- 14. H. Takashima, <u>Y. Inaguma</u> (2017) Near-infrared luminescence in perovskite BaSnO<sub>3</sub> epitaxial films. Appl. Phys. Lett., **111**, 091903. 査読有
- D. Mori, H. B. Yahia, M. Shikano, N. Imanishi, <u>Y. Inaguma</u>, I. Belharouak (2017) Low temperature synthesis, structure and magnetic properties of Mn<sub>2</sub>[VO<sub>4</sub>]F. J. Asian Ceram. Soc., 5(4), 460-465. 査読有
- 16. R. Bekarevich, K. Mitsuishi, T. Ohnishi, F. Uesugi, M. Takeguchi, <u>Y. Inaguma</u>, T. Ohno, K. Takada (2018) Two-dimensional Gaussian fitting for precise measurement of lattice constant deviation from a selected-area diffraction map. Microscopy, **67**(S1), i142-i149. 査読有
- 17. Y. Asakura, <u>Y. Inaguma</u>, K. Ueda, Y. Masubuch, S.Yin (2018) Synthesis of gallium oxynitride nanoparticles through hydrothermal reaction in the presence of acetylene black and their photocatalytic NOx decomposition. Nanoscale, **10** (4), 1837-1844. 査読有
- 18. T. Katsumata, C. Ohba, A. Tobe, A. Takeda, M. Shoji, A. Aimi, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u> (2018) Synthesis of new LiNbO<sub>3</sub>-type oxynitrides, Mn(Mn<sub>1/6</sub>Ta<sub>5/6</sub>)O<sub>2.5</sub>N<sub>0.5</sub>under high pressure and at high temperature. Chem. Lett., **47**(1), 37-39. 査読有
- Z. Li, Y. Cho, X. Li, X. Li, A. Aimi, <u>Y. Inaguma</u>, J. A. Alonso, M. T. Fernandez-Diaz, J. Yan, M. C. Downer, G. Henkelman, J. B. Goodenough, J. Zhou (2018) New Mechanism for

Ferroelectricity in the Perovskite Ca<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Synthesized by Spark Plasma Sintering. J. Am. Chem. Soc., **140**(6), 2214-2220. 査読有

- 20. T. Katsumata, N. Sawada, R. Kuraya, T. Hamagaki, A. Aimi, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u>, R. Wang (2018) Phase transitions and dielectric properties of perovskite-type oxyfluorides (1-*x*)KNbO<sub>3</sub>-*x*KMgF<sub>3</sub>. J. Fluorine Chemistry, **209**, 65-72. 査読有
- <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Koki Funayama, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Yosuke Hamasaki, Koichiro Ueda, Minoru Ikeda, Takahisa Ohno, Kazutaka Mitsuishi (2018) Effect of Lithium Isotopes on the Phase Transition in NASICON-type Lithium Ion Conductor LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Solid State Ionics, **321**, 29-33. 査読有
- 22. Koichiro Ueda, <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Yusuke Asakura, Shu Yin (2018) New Method for the Synthesis of β-TaON Oxynitride Using (C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub> Chem. Lett., **47**, 840-842. 査読有
- T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u>, Y. Matsushita, K. Yamaura, M. Akaogi (2018) High-pressure phase relations and crystal structures of new post-spinel phases in MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Crystal chemistry of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> post-spinel compounds. Inorg. Chem., **57**(11), 6648–6657. 査読有
- 24. H. Kojitani, M. Yamazaki, M. Kojima, <u>Y. Inaguma</u>, D. Mori, M. Akaogi (2018) Thermodynamic investigation of the phase equilibrium boundary between TiO<sub>2</sub>, rutile and its α-PbO<sub>2</sub>-type high-pressure polymorph. Phys. Chem. Minerals, **45**, 963–980. 査読有
- 25. <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Tetsuhiro Katsumata, Masanari Ohtake, Masanobu Nakayama, Masao Yonemura (2018) High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Ferroelectricity of LiNbO3-Type LiSbO3. Inorg. Chem., **57(24)**, 15462-15473. 査読有
- 26. 勝又 哲裕, <u>稲熊宜之</u>, 森 大輔, 相見 晃久 (2018) 高圧力を利用したペロフスカイト型 構造を持つ酸フッ化物の合成と結晶構造. 高圧力の科学と技術, **28**(3), 193-205. 査読有
- 27. Hiroshi Takashima, <u>Yoshiyuki Inaguma</u> (2019) Preparation and luminescence properties of Pr, Al doped SrTiO<sub>3</sub> thin films. Ferroelectrics, **539(1)**, 153-158.
- <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Koichiro Ueda, Tetsuhiro Katsumata, Yasuto Noda (2019) Low-temperature formation of Pb<sub>2</sub>OF<sub>2</sub> with O/F anion ordering by solid state reaction.
   J. Solid State Chem., 277, 363-367. 査読有
- Tetsuhiro Katsumata, Ryo Suzuki, Naoto Satoh, Shunpei Suzuki, Mamoru Nakashima, <u>Yoshiyuki</u> <u>Inaguma</u>, Daisuke Mori, Akihisa Aimi, Yasutoshi Yoneda (2019) Synthesis of new perovskitetype oxyfluorides, BaInO<sub>2</sub>F and comparison of the structure among perovskite-type oxyfluorides. J. Solid State Chem., **279**, 120919. 查読有

## [図書]

- Y. Inaguma (2017) High-Pressure Perovskite: Synthesis, Structure, and Phase Relation, "Hand Book of Solid State Chemistry" edited by R. Dronskowski, S. Kikkawa, and A. Stein, Wiley VCH, Volume 2 Synthesis, Chapter 3, pp.49-106.
- <u>稲熊宜之(2019)</u>.ペロブスカイト型リチウムイオン固体電解質 "全固体リチウム電池の 開発動向と応用展望"シーエムシー出版(分担執筆)、pp. 32-40

[学会発表]

- 1. 森大輔、小林弘典、奥村豊旗、<u>稲熊宜之</u> Li<sub>2</sub>Mn<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3</sub>の充放電反応に伴う構造と電 子状態の変化 粉体粉末治金協会 平成27年度春季大会、2015年5月26日-28日、東京
- 森大輔、田中樹恵、<u>稲熊宜之</u>新規 LiNbO<sub>3</sub> 型酸化物 PbZnO<sub>3</sub>の高圧合成および相変化挙動、構造、電気伝導性 日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム、 2015年9月16日-18日、富山
- 3. <u>稲熊宜之</u>、相見晃久、森大輔、勝又哲裕、中山将伸 極性構造をもつペロブスカイ ト関連化合物の探索—陽イオン配列と元素選択— 日本セラミックス協会 第28回 秋季シンポジウム、2015年9月16日-18日、富山、招待講演
- 4. 森大輔、小林弘典、奥村豊旗、<u>稲熊宜之</u> Li<sub>2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Ru<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> の合成,構造および電気 化学特性 第56回電池討論会、2015年11月11日-13日、愛知
- 5. <u>稲熊宜之</u>、佐々木修平、森大輔 プラセオジムを賦活したペロブスカイト型酸化物 SrTiO<sub>3</sub>:Prにおける異種イオン添加による赤色発光増大についての再考 日本化学 会第96春季年会、2016年3月24日-27日、京都
- 6. 勝又哲裕、乙部嵯稀、植田紘一郎、佐山暁久、森大輔、<u>稲熊宜之</u>、相見晃久 リチ ウムナイオベート型酸化物固溶体、(1-x)LiTaO<sub>3</sub>-xMn(Mn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の構造と相転移、 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016年9月7日-9日、広島
- 森大輔、赤間洋平、相見晃久、<u>稲熊宜之</u> A サイト秩序型二重ペロブスカイト酸化物 CaMn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の高圧合成、構造、誘電性 日本セラミックス協会 第29回秋季 シンポジウム、2016年9月7日-9日、広島
- 8. 森大輔、眞貝尚吾、<u>稲熊宜之</u> LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の構造、磁性、電気化学特性に対する Ni/Mn配列と酸素欠損の影響 第57回電池討論会、2016年11月29日-12月1日、千葉
- 9. 森大輔、山本信雄、下西裕太、佐藤吉宣、小峰重樹、<u>稲熊宜之</u>新規Liイオン導電 体Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>高圧相の合成と構造、イオン伝導性 第42回固体イオニクス討論会、2016 年12月5日-7日、愛知
- 10. <u>稲熊宜之</u>、舩山耕生、森大輔、池田稔、大野隆央、三石和貴 リチウムイオン伝導 体LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の相転移およびイオン伝導性に対するLi同位体効果 第42回固体イオ ニクス討論会、2016年12月5日-7日、愛知
- 11. 植田紘一郎、勝又哲裕、森大輔、<u>稲熊宜之</u> リチウムイオン交換した Na<sub>5</sub>GdSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>の イオン伝導特性 日本セラミックス協会 2017年年会、2017年3月17日~19日、東京
- 12. 池田稔、大野隆央、三石和貴、<u>稲熊宜之</u>、船山耕生、森大輔 固体電解質LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 中でのLi拡散経路の第一原理計算による解析 第64回応用物理学会春季学術講演 会、 2017年3月14日-17日、神奈川
- 杉本健、浜嵜容丞、植田紘一郎、森大輔、<u>稲熊宜之</u>、勝又哲裕 新規Perovskite型酸 化物TbNiO<sub>3</sub>の合成と構造および物性 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジ ウム、2017年9月19日~21日、神戸

- 15. 山根麻衣子、浜嵜容丞、森大輔、植田紘一郎、植田和茂、阪東恭子、<u>稲熊宜之</u> SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>蛍光体におけるPr<sup>3+</sup>のサイト選択性と発光特性 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム、2017年9月19日~21日、神戸
- 16. 舩山耕生、浜嵜容丞、植田紘一郎、森大輔、<u>稲熊宜之</u>、池田稔、大野隆央、三石和 貴 異種金属イオンをドープしたLiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の相関係とリチウムイオン伝導性 日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム、2017年9月19日~21日、神戸
- 17. <u>稲熊宜之</u>、相見晃久、森大輔、勝又哲裕、濵嵜容丞、植田紘一郎 極性構造をもつ ペロブスカイト関連極性化合物の高圧合成と機能開拓 第58回高圧討論会、2017年 11月 8日~10日、名古屋、招待講演
- 18. 舩山耕生、濵嵜容丞、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、池田稔、大野隆央、三石和貴 異種 金属イオンをドープしたLiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の相関係とリチウムイオン伝導性 第43回固 体イオニクス討論会、2017年12月5日~7日、山形
- 19. <u>稲熊宜之</u> エキシマランプ(VUV)励起タイプの紫外線蛍光体 日本学術振興会 透 明酸化物光・電子材料第166委員会、2018年1月26日、東京、招待講演
- 20. 眞貝尚吾、森大輔、濵嵜 容丞、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> Ni/Mn配列と酸素欠損の異なるLiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>の充放電中の相変化 電気化学会第85回大会、2018年3月9日~11日、東京
- 21. 工藤春佳、加藤英樹、小林亮、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、垣花眞人 (K,Na)<sub>2</sub>CaPO<sub>4</sub>F の 合成および結晶構造と希土類賦活による発光特性 日本セラミックス協会 2018年 年会、 2018年3月15日~17日、宮城
- 22. 岡研吾、大石克嘉、舩山耕生、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>フッ化アパタイトA<sub>5</sub>V<sub>3</sub>O<sub>12</sub>F (A = Pb, Ba, Sr)におけるフッ素脱離吸収挙動 日本セラミックス協会 2018年年会、 2018年3月15日~17日、宮城
- 23. 高島浩、<u>稲熊宜之</u> ペロブスカイト型酸化物BaSnO<sub>3</sub>薄膜の近赤外発光 第65回応用 物理学会春季学術講演会、2018年3月17日-20日、東京
- 24. 森紘夢、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、藤井孝太郎、八島正知 Aサイト秩序型二重ペロ ブスカイトCaZnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の高圧合成、構造および誘電性 日本セラミックス協会 第31 回秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日、名古屋
- 杉本健、濱嵜容丞、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>フッ素リッチなペロブスカイト型酸フッ化物 K<sub>2</sub>MTiO<sub>x</sub>F<sub>6-x</sub> (M = Mn, Ni, x=1,2)の高圧合成 日本セラミックス協会 第31回 秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日、名古屋
- 26. 舩山耕生、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、池田稔、大野隆央、三石和貴 NASICON 型 LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>への異種金属カチオン置換による Li イオン伝導性への影響 日本セラ ミックス協会 第31回秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日、名古屋
- 27. 阿尾貴博、須藤奈保子、那須新、相場麻致子、上西勇馬、伴和音、森大輔、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> 錯体重合法を用いた LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の合成と電気化学特性 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日 名古屋
- 28. 岡研吾、大石克嘉、舩山耕生、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>フッ化物アパタイトにおけるイオン伝導 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、2018年9月5日~ 7日 名古屋

- 29. 山根麻衣子、濱嵜容丞、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、植田和茂、阪東恭子 Na を添加 した SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>の発光特性と Pr<sup>3+</sup>占有サイトの関係 日本セラミックス協会 第31 回秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日 名古屋
- 30. 朝倉裕介、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、殷澍 Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトの 窒化反応によるペロブスカイト型酸窒化物 LaTaON<sub>2</sub> の合成 日本セラミックス 協会 第31回秋季シンポジウム、2018年9月5日~7日 名古屋
- 31. 植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、朝倉裕介、殷澍 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>関連化合物を固体窒素源に用いた β-TaON の新規合成法 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム、2018年9月 5日~7日 名古屋
- 32. 塚田里夏、<u>稲熊宜之</u>、植田紘一郎 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>のリチウムイオン伝導性に及ぼす Al 置換の影響 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会、2018年9月26日~27 日 群馬
- 33. 平野優子、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> 長残光蛍光体 CaTiO<sub>3</sub>: Pr の残光特性における 支配因子 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会、2018年9月26日~27 日 群馬
- 34. 高達和、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 Li イオン伝導性酸化物 Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>および LiBO<sub>2</sub>の単結晶育成と Li イオン伝導性 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会、2018年9月26日~27日 群馬
- 35. 舩山耕生、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、奥村豊旗、竹内友成、三石和貴、大西剛、高田 和典、池田稔、大野隆央 異種金属置換した NASICON 型 Li イオン伝導体の結 晶構造とイオン伝導性 第44回固体イオニクス討論会、2018年12月5日~7日 京都
- 36. 朝倉裕介、<u>稲熊宜之</u>、植田紘一郎、殷澍 MoあるいはWを含む酸フッ化物のソル ボサーマル合成 日本セラミックス協会 2019年年会 (2019年3月24日~26日) 工 学院大学新宿キャンパス(東京)
- 37. 杉本健、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>二重ペロブスカイト型酸フッ化物 *A*2*BB*'O<sub>x</sub>F<sub>6-x</sub>(*A* = K<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, *B* = Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, *B*' = Ti<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, *x* = 1, 2, 4)の高圧合成 日本 セラミックス協会 2019年年会、2019年3月24日~26日 東京
- 38. <u>稲熊宜之</u> 高圧力を用いた電子セラミックスの合成 日本セラミックス協会 第 53回基礎科学部会セミナー、2019年7月12日~13日 山梨 招待講演
- 39. 植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、朝倉裕介、殷澍、勝又健一 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>関連化合物を固体窒素源 に用いたβ-TaONの合成と光電気化学特性 日本セラミックス協会 第35回関東支 部研究発表会、2019年9月3日~4日 茨城
- 40. 小柳萌美、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> 固体フッ素源を用いた新規LiMoF<sub>6</sub>高圧相の合成 日本セラミックス協会 第35回関東支部研究発表会、2019年9月3日~4日 茨城
- 41. 森田宗一郎、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>水分解光反応への応用を目指したAサイト欠 陥型ペロブスカイトLa<sub>0.66</sub>TaO<sub>2</sub>Nの合成 日本セラミックス協会 第35回関東支部研 究発表会、2019年9月3日~4日 茨城
- 42. 植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u>、朝倉裕介、殷澍、勝又健一 固体窒素源を用いて合成した TaON の光触媒および光電気化学特性 第123回触媒討論会、2019年9月18日〜20日 長崎

- 43. <u>稲熊宜之</u> 高圧力を用いた無機フッ化物および酸フッ化物の合成 フッ素化学セ ミナー、2019年11月20日 神戸 招待講演
- 44. 小柳萌美、植田紘一郎、<u>稲熊宜之</u> 固体フッ素源を用いたリチウム遷移金属フッ化 物の常圧および高圧合成 第42回フッ素化学討論会、2019年11月21日~22日 神戸
- 45. <u>稲熊宜之</u>、阿尾貴博、植田紘一郎、池田稔、大野隆央、三石和貴、河口彰吾 Sr ベ ースペロブスカイト型リチウムイオン伝導性酸化物における 化学結合、構造、イ オン伝導性および電気化学安定性 第45回固体イオニクス討論会、2019年11月26日 ~28日 福岡
- 46. D. Mori, HB. Yahia, M. Shikano, H. Kobayashi, <u>Y. Inaguma</u> Synthesis, Structure and Magnetic Property for High-pressure Phase of Na<sub>2</sub>Co(PO<sub>4</sub>)F STAC-9The (9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics), October 19-21, 2015, Ibaraki, Japan
- 47. <u>Y. Inaguma</u>, S. Sasaki, D. Mori Revisit to Pr-doped perovskite-type oxide phosphors LumiMat'15 (The 2nd International Workshop on Luminescent Materials 2015) December 12-13, 2015, Kyoto, Japan 招待講演
- Y. Akama, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u> High-pressure synthesis and ferroelectricity of A-site ordered double perovskite oxide CaA'Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (A': divalent cation) PACIFICHEM 2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA
- R. Hoshida, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u> Low temperature synthesis by ion exchange method and electrical conductivity of MgM<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M = Mn, Ti, M' = Nb, Ta, Ru, Zr) PACIFICHEM 2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA
- D. Mori, K. Tanaka, <u>Y. Inaguma</u> High-pressure synthesis, formation behavior, structure, and electronic conductivity of PbZnO<sub>3</sub> with LiNbO<sub>3</sub>-type structure PACIFICHEM 2015 (The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA
- 51. <u>Y. Inaguma</u>, A. Aimi, D. Mori Synthesis, valence state and occupation site of Pr, and properties in Pr-containing oxides Rare Earths 2016, June 5-10, 2016, Sapporo, Hokkaido, Japan 招待講演
- S. Shingai, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u> Influence of Ni/Mn ordering and oxygen deficiency on structure, magnetic and electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> PRiME 2016 (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016), October 3-7, 2016, Honolulu, Hawaii, USA
- <u>Y. Inaguma</u>, K. Funayama, A. Aimi, Y. Hamasaki, K. Ueda, D. Mori, M. Ikeda, T. Ohno, K. Mitsuishi Effect of Li isotope on phase transition and ionic conductivity of NASICON-type lithium ion conductors, 21th International Conference on Solid State Ionics, June 18-23, 2017, Padua, Italy.
- 54. <u>Y. Inaguma</u>, K. Sugimoto, A. Ichihara, D. Mori, K. Ueda, T. Katsumata High-pressure synthesis, structure, and properties of perovskite-related transition-metal oxides, fluorides, and mixed-anion compounds International Union of Materials Research Society-15th

International Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM) 2017, August 27-September 1, 2017 Kyoto, Japan. 招待講演

- 55. <u>Y. Inaguma</u>, K. Funayama, D. Mori, Y. Hamasaki, K. Ueda, T. Katsumata, M. Ikeda, T. Ohno, K. Mitsuishi Second-order Jahn-Teller effect in lithium ion-conducting oxides: NASICON, perovskite, and garnet, 1st World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors, September 6-9, 2017, Pondicherry, India 招待講演
- Y. Inaguma, K. Sugimoto, N. Suzuki, M. Yamane, Y. Hamasaki, K. Ueda, T. Katsumata Synthesis of some inorganic oxide-fluorides, The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, September 27-29, 2017 Kanazawa, Japan.
- 57. T. Katsumata, R. Suzuki, N. Satoh, M. Nakashima, <u>Y. Inaguma</u>, D. Mori, A. Aimi, Y. Yoneda Synthesis and structure of perovskite-type oxyfluorides, The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, September 27-29, 2017, Kanazawa, Japan.
- 58. <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Ken Sugimoto, Maiko Yamane, Koichiro Ueda, Tetsuhiro Katsumata Synthesis and Characterization of Some Inorganic Oxide-Fluorides, 22<sup>nd</sup> International Symposium on Fluorine Chemistry, July 22-27, 2018, Oxford Univ., Oxford, UK
- K. Funayama, Y. Hamasaki, K. Ueda, <u>Y. Inaguma</u>, M. Ikeda, T. Ohno, K. Mitsuishi Li-ion conductivity in Ca-doped LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 16th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2018), August 5-9, 2018, Tonji Univ., Shanghai, China
- 60. Maiko Yamane, Yosuke Hamasaki, Koichiro Ueda, Kazushige Ueda, Kyoko Bando, <u>Yoshiyuki Inaguma</u> Site selectivity of Pr<sup>3+</sup> and photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> phosphors 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science & Technology of Emissive Display and Lighting, September 11-13, 2018, Meiji Univ., Tokyo, Japan
- 61. <u>Yoshiyuki Inaguma</u> High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Ferroelectricity of LiNbO<sub>3</sub> Type LiSbO<sub>3</sub> Joint International Workshop of WFF&WFSM The 8th Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2019 & The 6th Workshop on Functional and Smart Materials 2019, March 2-4,2019, Jozankeiveiw hotel, Hokkaido, 招待講演
- 62. <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Yosuke Hamasaki, Koichiro Ueda, Minoru Ikeda, Takahisa Ohno, Kazutaka Mitsuishi Second-Order Jahn-Teller Effect in Perovskitetype Lithium IonConducting Oxides 22<sup>nd</sup> International Symposium on Solid State Ionics, June 16-21,2019, Pyeong Chang, South Korea
- 63. Takahiro Ao, Nahoko Suto, Arata Nasu, Machiko Aiba, Yuma Kaminishi, Kazune Ban, Daisuke Mori, Koichiro Ueda and <u>Yoshiyuki Inaguma</u> Synthesis of LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by polymerized complex method and the electrochemical properties The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, July 9-11, 2019, Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL), Tsukuba, Japan
- 64. <u>Y. Inaguma</u> Structures, Ionic Conductivities and Electrochemical Stabilities of Sr-based Perovskite-type Li-ion Conducting Oxides 2<sup>nd</sup> World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications : Garnets and Competitors, September 24-27,2019, Shizuoka Convention & Arts Center "GRANSHIP", Shizuoka, Japan 招待講演

- 65. K. Ueda, R. Tsukada, and <u>Y. Inaguma</u> Synthesis and Lithium-ion Conductivity of Li<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 2<sup>nd</sup> World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications : Garnets and Competitors, September 24-27,2019, Shizuoka Convention & Arts Center "GRANSHIP", Shizuoka, Japan
- 66. Koichiro Ueda, <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Yusuke Asakura, Shu Yin, and Ken-ichi Katsumata Effect of Annealing on the Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties for TaON Oxynitride Prepared by (C<sub>6</sub>N<sub>9</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub> nanoGe Fall meeting 2019, November 4-8, 2019, Berlin, Germany

## [代表的な論文]

- <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Tetsuhiro Katsumata, Masanari Ohtake, Masanobu Nakayama, Masao Yonemura (2018) High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Ferroelectricity of LiNbO<sub>3</sub>-Type LiSbO<sub>3</sub>. Inorg. Chem., 57(24), 15462-15473. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02767
- 2. Koichiro Ueda, <u>Yoshiyuki Inaguma</u>, Yusuke Asakura, Shu Yin (2018) New Method for the Synthesis of  $\beta$ -TaON Oxynitride Using  $(C_6N_9H_3)_n$ . Chem. Lett., **47**, 840-842. https://doi.org/10.1246/cl.180265

## 高圧力高温を用いた新規無機機能性酸化物の創製

教授 赤荻 正樹

助教 糀谷 浩

#### [目的]

高圧力高温を利用した合成法は、様々な新規無機化合物を創製するための有力な手段で ある。例えば、LiNbO3型 ABO3 化合物は圧電性、非線形光学特性などの性質を持つ極性化 合物であるが、常圧合成だけでなく、高温高圧を用いた探索、合成、物性測定が最近進めら れている。また、高圧高温下で安定な AB2O4 化合物の内、"ポストスピネル型構造"と呼ば れる、BO6 八面体二重鎖に囲まれたトンネル状空間に A イオンを収容する高密度の構造を 持つ化合物では、イオン伝導性を持つ酸化物が知られている。しかしポストスピネル型構造 を持つ化合物の研究例は今までに少なく、その結晶化学的知識は限られていた。筆者らは、 新規無機機能性酸化物の創製を目指すための基礎的研究として、1)高圧高温実験技術の開発、 2)新規 LiNbO3 型酸化物の高圧合成、結晶構造解析、安定領域の決定、3)新規ポストスピネ ル型酸化物高圧相の探索、高圧相の結晶構造解析、ポストスピネル型酸化物の結晶化学など を明らかにすることを目的として研究を進めてきた。以下にこれまで得られた結果をまと め、考察を述べる。

#### [結果と考察]

1. 高温高圧実験技術の開発

通常の超硬合金アンビルは炭化タングステン粉体に5~10wt%のコバルトを添加して焼結 し、製造される。最近、コバルト量がより少ない超硬合金アンビルが開発され、それは従来 の超硬合金アンビルよりも高い硬度を持っている。その高硬度超硬合金アンビルを用い 700 トン一軸圧縮2 段式6-8 型マルチアンビル高圧発生装置を使用して、最高35 て、 GPa、2500℃までの圧力温度を発生させる技術を開発した<sup>1)</sup>。物質科学分野では一段式六方押 し型高圧装置が新物質合成のために広く使用されているが、発生圧力の上限は7~10GPa で ある。この一段式高圧装置に掛ける 500~700 トンの荷重と同程度の荷重を、高硬度超硬合 金アンビルを組み込んだ上記の 2 段式マルチアンビル装置にかけることによって、最高 35GPa という従来の合成圧力より 3 倍程度高い圧力を発生させることに成功した。また、高 圧下での高温発生に従来から広く使われてきたグラファイトや白金の発熱体の代わり に、LaCrO<sub>3</sub>を発熱体に用い、28GPa までの高圧下で長時間 2200℃を、短時間では 2500℃の 高温を発生させる技術を開発した <sup>2)</sup>。これらの高圧発生・高温発生の技術によって、新物質 探索の圧力温度領域を大きく拡大することが可能になり、それにより探索できる元素の種 類を広げることができた。これらの技術を生かして、新規ニオブ酸リチウム型チタン酸塩お よび新規ポストスピネル型酸化物に関する研究を中心に行い、以下に述べる成果を得た。

2. ニオブ酸リチウム型チタン酸塩の高温高圧合成、結晶構造解析、安定領域の決定

ニオブ酸リチウム型構造を持つ ZnTiO<sub>3</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、MgTiO<sub>3</sub>に関する研究を行い、次の結果 を得た。ZnTiO<sub>3</sub>では、16GPa、1200℃の高圧高温条件から常圧に回収されたニオブ酸リチウ ム型 ZnTiO<sub>3</sub>が2次 Jahn-Teller 効果に起因する TiO<sub>6</sub> 八面体の大きな歪を持つ極性化合物であ
ることが示されていた<sup>3)</sup>。今回、その場観察実験により、高圧下で安定な直方晶系ペロブス カイト型 ZnTiO<sub>3</sub> が減圧過程で転移しニオブ酸リチウム型相が生成することを明らかにした。 ZnTiO<sub>3</sub> ペロブスカイト相は 1000~1400℃、10~22GPa で安定であり、それ以上の圧力では 岩塩型 ZnO と baddeleyite 型 TiO<sub>2</sub> に分解することが示された<sup>4)</sup>。

マルチフェロイック物質として最近関心を持たれているニオブ酸リチウム型 FeTiO<sub>3</sub> に関 する研究では、直方晶系ペロブスカイト型 FeTiO<sub>3</sub> が 600~1600°C、15~28GPa で安定であ ること、それが減圧によりニオブ酸リチウム型 FeTiO<sub>3</sub> に転移することを明らかにした<sup>1)</sup>。 さらに、FeTiO<sub>3</sub> ペロブスカイト相が 28GPa 以上では、ポストスピネル型(下記の CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型)Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+TiO<sub>2</sub>、またはポストスピネル型 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>+直方晶系 FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 新規相に分解し、 33GPa 以上で FeO+TiO<sub>2</sub>になることを明らかにし、ニオブ酸リチウム型 FeTiO<sub>3</sub>の合成には 15~28GPa が必要であることを示した<sup>1)</sup>。

MgTiO<sub>3</sub>に関しては、15~22GPa で安定な直方晶系ペロブスカイト相が減圧により転移し ニオブ酸リチウム型相が生成することが示された。ニオブ酸リチウム型 MgTiO<sub>3</sub>は光第二次 高調波発生と構造解析により、極性化合物であることが示された。粉末 X 線回折データの リートベルト解析により、TiO<sub>6</sub> 八面体が大きな歪を持つこと、イオンモデルによる自発分 極が 87µC/cm<sup>2</sup>を示し、LiNbO<sub>3</sub> やニオブ酸リチウム型 ZnTiO<sub>3</sub>の値を上回ることが明らかに なった。

高圧下でペロブスカイト型が安定であり減圧時にニオブ酸リチウム型に転移する多くの ABO<sub>3</sub>化合物では、その tolerance factor がほぼ0.77~0.85の範囲にある。今回研究した ZnTiO<sub>3</sub>、 FeTiO<sub>3</sub>、 MgTiO<sub>3</sub>の tolerance factor は 0.81~0.82 であり、他の ABO<sub>3</sub> 化合物の相転移の挙動 と一致する。

3. 新規ポストスピネル型相の高温高圧合成、安定関係、結晶構造解析、結晶化学

スピネル型 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 化合物の高圧相はポストスピネル相と呼ばれる。このポストスピネル 相には、CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CF)型構造、CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CT)型構造、CaMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CM)型構造を取る高圧相が知ら れている。これらの構造はいずれも、一つの結晶軸方向に伸びる BO<sub>6</sub> 八面体二重鎖に囲ま れたトンネル状の空間に A イオンを収容する一次元的構造であり、A イオンの配位数は 6 ~8 である。CM型は、八面体位置の遷移金属 B イオンによるヤーン・テラー効果のために CT型から歪んだ構造と考えられるため、ポストスピネル構造は基本的に、CF型と CT型に 大きく分けられる。今回初めて、スピネル型 MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のすべ てが CT型高圧相に転移すること<sup>5),6</sup>、スピネル型 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が CF型に転移することを見出 した<sup>6)</sup>。これらの CT型、CF型高圧相を高温高圧下で合成して回収し、粉末 X 線回折デー タから各相の構造を精密化すると共に、それぞれの相の安定領域を決定した。この内、 MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、スピネル相が二相に分解した後、10~20GPa で CT型に 転移したが、ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ではスピネル相が 10GPa 付近で直接 CT型または CF型に 転移した。

これらの結果と、従来から知られている CT 型、CF 型高圧相のデータを組み合わせて、 CT 型と CF 型が安定な結晶化学的条件を考察した。その結果、CT 型高圧相に比べて、CF 型高圧相では A イオンの収容されるサイトが大きく、配位数が 8 配位であり、様々なイオ ン半径の A イオンを収容できること、一方 CT 型高圧相では A イオンが実質的に 6 配位で あり、A、B イオンの両方がそれぞれ狭いイオン半径の範囲(8 配位の A イオン半径が 0.900.95Å、6 配位の B イオン半径が 0.60-0.65 Å) にある場合、CT 型が安定になることが示された<sup>6</sup>。ポストスピネル型高圧相 AMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Li, Na, Mg)の第一原理計算<sup>7</sup>によると、A イオンの移動の energy barrier は CF 型の方が CT 型より小さいことが示されており、今回の新規CT 型相、CF 型相の構造解析の結果と調和的である。

スピネル構造の名称の元になっている MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルは、26GPa 以上の圧力で 2000℃ 以下では CF 型、さらに高圧下で CT 型に転移するが、2000℃以上では新規構造の相が常圧 に回収されることが知られていた<sup>8)、9)</sup>。一方でその場観察実験からは、2000℃以上で 26GPa 以上でも CF 相しか見出されないことが分かっていた<sup>8)</sup>。今回、27GPa、2500℃から常圧に 回収された相の単結晶構造解析を行った。その結果、この相は CF 型に類似する構造を持つ が、Mg<sup>2+</sup>が 5 配位、Al<sup>3+</sup>が 4~6 配位の新規構造を持つ低密度相であることが明らかになっ た。この新規相は、CF 型または CT 型が常圧に凍結できずに構造緩和を起こした結果とし て生じた相であると考えられる。

#### [まとめ]

本研究によって、荷重 700 トンまでの高圧装置を用いて、最高 35GPa、2500℃までの圧力 温度を発生させることが可能になった。それを用いて、高温高圧で合成されるニオブ酸リチ ウム型チタン酸塩とポストスピネル型酸化物に関する研究を行った。ZnTiO3、FeTiO3、 MgTiO3 について、ニオブ酸リチウム型相の合成される圧力温度領域を確定した。またニオ ブ酸リチウム型 MgTiO3が ZnTiO3を上回る自発分極を持つことが明らかになった。また CT 型構造、CF 型構造を持つ多数の AB2O4 ポストスピネル相を高温高圧下で合成し、構造解析 を行い、A、B イオンのイオン半径によって安定な相が CT 型と CF 型に分けられることを 示した。このことは、ポストスピネル型のイオン伝導体等の合成に対して指針を与えると考 えられる。また、高圧から一気圧への減圧によって、高圧下で安定なペロブスカイト型構造 から転移するニオブ酸リチウム型相や、CF 型または CT 型 MgAl2O4 から転移したと考えら れる新規構造の相のように、常圧でも高圧でも本来安定ではない相が高温高圧実験によっ て合成されることがしばしば見られ、それらの相が有用な性質を持つ可能性を検討するこ とは今後の興味ある課題である。

## [引用文献]

- M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, T. Ishii, T. Tajima, H. Kojitani, D. Mori, and Y. Inaguma (2017) High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600 °C, *Phys. Chem. Minerals*, 44, 63-73.
- T. Ishii, H. Kojitani, M. Akaogi (2018) Phase relations and mineral chemistry in pyrolitic mantle at 1600-2200°C under pressures up to the uppermost lower mantle: Phase transitions around the 660-km discontinuity and dynamics of upwelling hot plumes, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 274, 127-137.
- 3. Y. Inaguma, A. Aimi, Y. Shirako, D. Sakurai, D. Mori, H. Kojitani, M. Akaogi, M. Nakayama (2014) High-pressure synthesis, crystal structure, and phase stability relations of a LiNbO<sub>3</sub>-type polar titanate ZnTiO<sub>3</sub> and its reinforced polarity by the second-order Jahn-Teller effect, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2748-2756.

- 4. M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma (2015) High-pressure phase behaviors of ZnTiO<sub>3</sub>: ilmenite–perovskite transition, decomposition of perovskite into constituent oxides, and perovskite–lithium niobate transition, *Phys. Chem. Minerals*, **42**, 421-429.
- T. Ishii, H. Kojitani, K. Fujino, H. Yusa, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, and M. Akaogi (2015) High-pressure high-temperature transitions in MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and crystal structures of new Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and post-spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites, *Am. Mineral.*, **100**, 59–65.
- T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, M. Akaogi (2018) High-pressure phase relations and crystal structures of new post-spinel phases in MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Crystal chemistry of *AB*<sub>2</sub>O<sub>4</sub> post-spinel compounds. *Inorg. Chem.*, 57, 6648-6657.
- 7. C. Ling, F.Mizuno (2013) Phase stability of post-spinel compound  $AMn_2O_4$  (A = Li, Na or Mg) and its application as rechargeable battery cathode. *Chem. Mater.*, **25**, 3062-3071.
- 8. A. Enomoto, H. Kojitani, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa (2009) High-pressure transitions in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and a new high-pressure phase of Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Solid State Chem.*, **182**, 389-395.
- H. Kojitani, A. Enomoto, S. Tsukamoto, M. Akaogi, H. Miura, H. Yusa (2010) High pressure high temperature phase relations in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *J. Phys: Conf. Ser.*, **215**, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012098.

### [雑誌論文]

- T. Ishii, H. Kojitani, K. Fujino, H. Yusa, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, and <u>M. Akaogi</u> (2015) High-pressure high-temperature transitions in MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and crystal structures of new Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and post-spinel MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases with implications for ultra-high pressure chromitites in ophiolites, Am. Mineral., **100**, 59–65. 査読有
- 2. <u>M. Akaogi</u>, K. Abe, H. Yusa, H. Kojitani, D. Mori, and Y. Inaguma (2015) High-pressure phase behaviors of ZnTiO<sub>3</sub>: ilmenite-perovskite transition, decomposition of perovskite into constituent oxides, and perovskite-lithium niobate transition, Phys. Chem. Minerals, **42**, 421-429. 査読有
- 3. H. Kojitani, T. Inoue, and <u>M. Akaogi</u> (2016) Precise measurements of enthalpy of post-spinel transition in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and application to the phase boundary calculation, J. Geophys. Res., **121**, 729-742. 査読有
- 4. <u>赤荻正樹</u> (2016), 高圧実験と熱測定による地球内部物質の相転移および高圧結晶化学に 関する研究, 高圧力の科学と技術, 26 巻, 2 号, p.167-177, 2016.(高圧力学会賞受賞記 念解説) 査読有
- 5. <u>M. Akaogi</u>, K. Abe, H. Yusa, T. Ishii, T. Tajima, H. Kojitani, D. Mori, and Y. Inaguma (2017) High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600 °C, Phys. Chem. Minerals, **44**, 63-73. 査読有
- 6. K. Soda, T. Mizui, M. Komabuchi, M. Kato, T. Terabe, K. Suzuki, K. Niwa, Y. Shirako, M. Hasegawa, <u>M. Akaogi</u>, H. Kojitani, and E. Ikenaga (2017) Micro-beam hard X-ray photoemission study on platinum-group metal pernitrides, J. Phys. Soc. Japan, **86**, 064804 1~5. 査読有
- H. Kojitani, S. Terata, M. Ohsawa, D. Mori, Y. Inaguma, and <u>M. Akaogi</u> (2017) Experimental and thermodynamic investigations on stability of Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> anhydrous phase B with relevance to Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> forsterite, wadsleyite and ringwoodite. Am. Mineral., **102**, 2032-2044. 査読有
- 8. T. Ishii, N. Tsujino, H. Arii, K. Fujino, N. Miyajima, H. Kojitani, T. Kunimoto, and <u>M. Akaogi</u> (2017). A shallow origin of so-called ultrahigh-pressure chromatites, based on single crystal X-ray structure analysis of the high-pressure Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase, with modified ludwigite-type structure, Am. Mineral., **102**, 2113-2118. 査読有
- 9. <u>M. Akaogi</u>, A. Kawahara, H. Kojitani, K. Yoshida, Y. Anegawa, and T. Ishii (2018) High-pressure phase transitions in MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> composition: Reactions between olivine and chromite with implications for ultrahigh-pressure chromitites, Am. Mineral., **103**, 161-170. 査読有

- 10. T. Ishii, H. Kojitani, and <u>M. Akaogi</u> (2018) Phase relations and mineral chemistry in pyrolitic mantle at 1600-2200°C under pressures up to the uppermost lower mantle: Phase transitions around the 660-km discontinuity and dynamics of upwelling hot plumes, Phys. Earth Planet. Inter., **274**, 127-137. 査読有
- K. Soda, D. Kobayashi, T. Mizui, M. Kato, Y. Shirako, K. Niwa, M. Hasegawa, <u>M. Akaogi</u>, H. Kojitani, E. Ikenaga, and T. Muro (2018) Valence-band electronic structures of high-pressure-phase PdF<sub>2</sub>-type platinum-group-metal dioxides MO<sub>2</sub> (M = Ru, Rh, Ir, Pt), J. Phys. Soc. Japan, **87**, 044701 1-5. 査読有
- 12. <u>M. Akaogi</u>, S. Hashimoto, H. Kojitani (2018) Thermodynamic properties of ZrSiO<sub>4</sub> zircon and reidite and of cotunnite-type ZrO<sub>2</sub> with application to high-pressure high-temperature phase relations in ZrSiO<sub>4</sub>, Phys. Earth Planet. Inter., 281, 1-7.
- 13. T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, Y. Matsushita, K. Yamaura, <u>M. Akaogi</u> (2018) High-pressure phase relations and crystal structures of new post-spinel phases in MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Crystal chemistry of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> post-spinel compounds, Inorg. Chem., 57, 6648-6657. 査読有
- 14. H. Kojitani, M. Yamazaki, M. Kojima, Y. Inaguma, D. Mori, <u>M. Akaogi</u> (2018) Thermodynamic investigation of the phase equilibrium boundary between TiO<sub>2</sub> rutile and its α-PbO<sub>2</sub>-type high-pressure polymorph, Phys. Chem. Minerals, 45, 963–980. 査読有
- 15. Z. Liu, <u>M. Akaogi</u>, T. Katsura (2019) Increase of the oxygen vacancy component in bridgmanite with temperature, Earth Planet. Sci. Lett., 505, 141-151. 査読有
- 16. T. Ishii, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u> (2019) Phase relations of harzburgite and MORB up to the uppermost lower mantle conditions: Precise comparison with pyrolite by multi-sample cell high-pressure experiments with implication to dynamics of subducted slabs, J. Geophys. Res., 124. DOI: 10.1029/2018JB016749. 査読有
- 17. M. Tokuda, A. Yoshiasa, H. Kojitani, S. Hashimoto, S. Uehara, T. Mashimo, T. Tobase, <u>M. Akaogi</u> (2019) The importance of cation-cation repulsion in the zircon-reidite phase transition and radiation damaged zircon. Mineral. Mag., 83, 561-567. 査読有
- M. Akaogi, T. Tajima, M. Okano, H. Kojitani (2019) High-pressure and high-temperature phase transitions in Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> with implications to titanomagnetite inclusions in superdeep diamonds. Minerals, Special Issue: Mineral Physics – In Memory of Orson Anderson, 9, 614; doi.org/10.3390/min9100614. 査読有

# [図書]

- 1. <u>M. Akaogi</u> (2017) Calorimetry. In: W.M. White (Ed.), Encyclopedia of Geochemistry, Earth Science Series, Springer, DOI 10.1007/978-3-319-39193-9\_300-1.
- 2. <u>M. Akaogi</u> (2017) Clapeyron's equation. In: W.M. White (Ed.), Encyclopedia of Geochemistry, Earth Science Series, Springer, DOI 10.1007/978-3-319-39193-9\_301-1.
- 3. <u>赤荻正樹</u>,相関係と熱力学,鳥海光弘他編「図説 地球科学の事典」,朝倉書店, p.62-63, 2018.
- 4. <u>赤荻正樹</u>, 糀谷浩, 他のマントル鉱物の高圧相転移,「鉱物・宝石の科学事典」, 朝倉書 店, p.118-121, 2019.
- 5. 赤荻正樹, 高圧実験材料, 『化学便覧 基礎編 改訂6版』18章, 丸善, 印刷中, 2020.
- 6. 赤荻正樹, カルベ型熱量計, 熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」第3版, 丸善, 印刷中, 2020.
- 7. <u>赤荻正樹</u>,高圧鉱物のエンタルピー測定,熱測定学会編「熱量測定・熱分析ハンドブック」第3版,丸善,印刷中,2020.

# [学会発表]

 <u>M. Akaogi</u>, K. Abe, T. Ishii, H. Kojitani, H. Yusa, High-pressure decomposition of FeTiO<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub> and ZnTiO<sub>3</sub> perovskites, Japan Geoscience Union Meeting 2015, May 25, 2015, Makuhari, Chiba.

- Y. Shirako, Y. Shi, J. Zhou, K. Yamaura, M. Hasegawa, <u>M. Akaogi</u>, Crystal chemistry of postperovskite-type AMX<sub>3</sub> compounds, The 29<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, August 24, 2015, Rovinj, Croatia. 招待講演
- 3. 曽田一雄、小林大地、水井達也、加藤政彦、白子雄一、丹羽健、長谷川正、<u>赤荻正樹</u>、 糀谷浩、高圧相PdF2型白金族酸化物MO<sub>2</sub>(M=Ru, Rh, Ir, Pt)の電子構造、日本物理学会2015 年秋季大会、2015年9月18日、大阪
- 4. 藤野清志、石井貴之、國本健広、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、高圧相Mg<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の回収に伴う超構 造、日本鉱物科学会2015年度年会、2015年9月25日、東京
- 5. <u>赤荻正樹</u>、阿部航平、遊佐斉、石井貴之、糀谷浩、FeTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトの高圧分解反 応: 35GPaまでの高温高圧相関係、日本鉱物科学会2015年度年会、2015年9月27日、東京
- 6. 糀谷浩、小島芽子、<u>赤荻正樹</u>、α-PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>の定圧熱容量測定、日本鉱物科学会2015年 度年会、2015年9月27日、東京
- 7. 北島友実、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、α,γ-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の高温熱容量測定と FeO-SiO<sub>2</sub>系相境界の熱 力学計算、第56回高圧討論会、2015年11月10日、広島
- 8. 田島太亮、糀谷浩、遊佐斉、<u>赤荻正樹</u>、Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>とFeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の高圧相転移、第56回高圧討論 会、2015年11月10日、広島
- 9. <u>赤荻正樹</u>、高圧実験と熱測定による地球内部物質の相転移および高圧結晶化学に関する 研究、第56回高圧討論会、2015年11月11日、広島(高圧力学会賞受賞記念講演)招待講 演
- 10. 濱田隆宏、糀谷浩、赤荻正樹、カルシウムフェライト型 NaAlSiO4の高温高圧合成と低 温熱容量測定、第56回高圧討論会、2015年11月11日、広島
- 11. 糀谷浩、山崎萌波、<u>赤荻正樹</u>、α-PbO<sub>2</sub>型 TiO<sub>2</sub>の非調和性に関する研究、第56回高圧討 論会、2015年11月12日、広島
- 12. 白子雄一、李翔、李宗肴、石友国、丹羽健、糀谷浩、山浦一成、<u>赤荻正樹</u>、周建十、長谷川正、CaOsO3の高圧相転移、第56回高圧討論会、2015年11月12日、広島
- 13. <u>M. Akaogi</u>, T. Ishii, H. Kojitani, Precise comparison of phase relations in pyrolite, MORB and harzburgite up to 28 GPa and 1800-2200 °C using multi-sample cell technique. Am. Geophys. Union, Fall Meeting, Dec. 14, 2015, San Francisco, USA.
- T. Kitajima, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, Enthalpy and heat capacity measurements of high-pressure Fe(II)-silicates and thermodynamic calculation of phase diagrams of Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and FeSiO<sub>3</sub>, 2105 Intern. Chem. Congress of Pacific Basin Soc. (PacifiChem 2015), Dec. 18, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.
- Y. Shirako, K. Kobayashi, K. Niwa, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, M. Ozawa, M. Hasegawa, Oxygen storage capacities of BaRuO<sub>3</sub> polytypes, 2105 Intern. Chem. Congress of Pacific Basin Soc. (PacifiChem 2015), Dec. 20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA.
- M. Akaogi, Y. Anegawa, A. Kawahara, T. Ishii, H. Kojitani, High-pressure phase relations in the system MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> with implications to ultra-high pressure chromitites in ophiolites, Japan Geoscience Union Meeting 2016, May 22, 2016, Makuhari, Chiba.
- 17. 糀谷浩、大澤真希、寺田早希、<u>赤荻正樹</u>、 Mg<sub>14</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>24</sub> anhydrous phase Bの低温熱容量と 標準エントロピーの決定, Japan Geoscience Union Meeting 2016, May 25, 2016, Makuhari, Chiba.
- H. Kojitani, T. Inoue, <u>M. Akaogi</u>, Thermodynamic Calculation of Post-Spinel Phase Boundary of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, The 26<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, June 28, 2016, Yokohama.
- 19. <u>M. Akaogi</u>, K. Abe, H. Yusa, T. Tajima, T. Ishii, H. Kojitani, High-Pressure Phase Transitions in FeTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, The 26<sup>th</sup> Goldschmidt Conference, June 30, 2016, Yokohama.
- 20. <u>赤荻正樹</u>、河原愛理、姉川由輝、石井貴之、糀谷浩、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>系の高圧相転移 と超高圧クロミタイトへの応用、日本鉱物科学会2016年年会、2016年9月25日、石川
- 21. 糀谷浩、井上徹、野田昌道、赤荻正樹、落下溶解熱量測定によるMgSiO3アキモトアイトのエンタルピーの再決定、日本鉱物科学会2016年年会、2016年9月25日、石川

- 22. 濱田隆宏、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、カルシウムフェライト型 NaAlSiO<sub>4</sub> の熱容量測定による エントロピー の決定および結晶構造精密化、第57回高圧討論会、2016年10月26日、茨 城
- 23. 赤荻正樹、橋本紗季、糀谷浩、ZrSiO4 ジルコンの高圧相転移:熱力学データに基づく相 平衡関係、第57回高圧討論会、2016年10月28日、茨城
- 24. 糀谷浩、井上徹、野田昌道、赤荻正樹、熱力学的手法による MgSiO<sub>3</sub> アキモトアイトーブリッジマナイト相転移境界の再検討、第57回高圧討論会、2016年10月28日、茨城
- 25. <u>M. Akaogi</u>, A. Kawahara, H. Kojitani, K. Yoshida, Y. Anegawa, T. Ishii, Reactions of chromite with olivine at high pressures with implications for ultrahigh pressure chromitites, Joint-Meeting of Japan Geoscience Union and American Geophysical Union 2017, May 22, 2017, Makuhari, Chiba.
- 26. H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, Thermodynamic calculations of high-pressure phase relations in the systems Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and MgSiO<sub>3</sub>, Joint-Meeting of Japan Geoscience Union and American Geophysical Union 2017, May 22, 2017, Makuhari, Chiba.
- 27. 赤荻正樹、橋本紗季、糀谷浩、熱力学データに基づくZrSiO4ジルコンの高圧相平衡関係、 日本鉱物科学会2017年年会、2017年9月14日、愛媛
- 28. 糀谷浩、小島芽子、山崎萌波、濱田隆宏、<u>赤荻正樹</u>、α-PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>の熱力学的安定性、 日本鉱物科学会2017年年会、2017年9月14日、愛媛
- K. Soda, D. Kato, D. Kobayashi, M. Komabuchi, T. Terabe, M. Kato, Y. Shirako, K. Niwa, M. Hasegawa, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, E. Ikenaga, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy of Late Transition Metal Dioxides and Pernitrides, The 7<sup>th</sup> Intern. Conf. Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES 2017), Sept. 11-15, 2017, Berkeley, California, U.S.A.
- 30. <u>赤荻正樹</u>、無機化合物高圧相の熱力学諸量の測定と状態図の熱力学計算、日本学術振興 会合金状態図第172委員会、2017年10月20日、神奈川、招待講演
- 31. <u>赤荻正樹</u>、酒井翼、石井貴之、糀谷浩、スピネル型MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の高圧相転移、第 58回高圧討論会、2017年11月8日、愛知
- 32. 糀谷浩、小島芽子、山崎萌波、濱田隆宏、赤荻正樹、ルチルーα-PbO<sub>2</sub>型TiO<sub>2</sub>相転移境界 線の熱力学計算、第58回高圧討論会、2017年11月8日、愛知
- 33. 吉田和存、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系の高温高圧相関係、第 58 回高圧討 論会、2017 年 11 月 8 日、愛知
- M. Akaogi, S. Hashimoto, H. Kojitani, High-Pressure phase transitions of zircon: phase relations based on thermodynamic measurements and application to the mantle, Japan Geoscience Union Meeting 2018, May 21, 2016, Makuhari, Chiba.
- 35. 糀谷浩、野田昌道、井上徹、赤荻正樹、MgSiO3メジャライトの低温熱容量測定、日本地 球惑星科学連合 2018 年大会、2018 年 5 月 24 日、幕張 千葉
- 36. 赤荻正樹、今野元気、轟隼人、曽根達也、糀谷浩、六方晶ペロブスカイト関連構造酸化物の高圧相転移、日本鉱物科学会 2018 年会、2018 年 9 月 21 日、山形大学、山形
- 37. 糀谷浩、野田昌道、井上徹、赤荻正樹、MgSiO3メージャライトの熱容量測定、日本鉱物 科学会 2018 年会、2018 年 9 月 21 日、山形大学、山形
- F. Kimura, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, High-pressure high-temperature phase relations in the system KAlSiO<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Stability field of hexagonal aluminous phase. 2018 National Chiao Tung Univ. – Gakushuin Univ. 4<sup>th</sup> Student Symposium, October 20, 2018, Tokyo.
- 39. 糀谷浩、野田昌道、井上徹、<u>赤荻正樹</u>、MgSiO<sub>3</sub>メージャライトの定圧熱容量測定、第54 回熱測定討論会、2018年10月31日、東京工業大学、神奈川
- 40. 赤荻正樹、橋本紗季、糀谷浩、シェーライト型 ZrSiO<sub>4</sub>、コチュナイト型 ZrO<sub>2</sub>のエンタルピー・低温熱容量測定と高圧相平衡関係、第54回熱測定討論会、2018年10月31日、 東京工業大学、神奈川
- 41. 赤荻正樹、曽根達也、今野元気、轟隼人、糀谷浩、六方晶ペロブスカイト関連構造を持 つアルカリ土類金属酸化物の高圧相転移、第59回高圧討論会、2018年11月26日、岡 山理科大学 岡山
- 42. 糀谷浩、野田昌道、井上徹、赤荻正樹、MgSiO3メージャライトの高温熱容量測定、第59

回高圧討論会、2018年11月26日、岡山理科大学岡山

- 43. 木村文哉、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、KAlSiO<sub>4</sub> MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 系の高温高圧相転移~Hexagonal aluminous phase の安定領域~、第 59 回高圧討論会、2018 年 11 月 26 日、岡山理科大学 岡山
- 44. 佐藤百花、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、高温高圧実験と熱容量測定による CaSiO<sub>3</sub>の相転移境界 の再検討、第 59 回高圧討論会、2018 年 11 月 26 日、岡山理科大学 岡山
- 45. 吉田和存、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>系および MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>系の高 温高圧相関係、第 59 回高圧討論会、2018 年 11 月 26 日、岡山理科大学 岡山
- 46. 徳田誠、糀谷浩、真下茂、吉朝朗、橋本紗季、<u>赤荻正樹</u>、高圧合成した Reidite ZrSiO4単 結晶の精密構造解析と相転移機構、第 59回高圧討論会、2018 年 11 月 26 日、岡山理科 大学 岡山
- 47. <u>M. Akaogi</u>, High-pressure phase transitions of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels and related minerals. 4<sup>th</sup> International HiPeR symposium, March 4, 2019, Hiroshima 招待講演
- 48. 赤荻正樹、藤村哲也、荒井駿人、岡野雅樹、糀谷浩、MgO-TiO2系鉱物の高圧相転移、日本地球惑星科学連合 2019 年大会、2019 年 5 月 29 日、幕張 千葉
- 49. 糀谷浩、野田昌道、井上徹、赤荻正樹、MgSiO3メージャライトの落下溶解エンタルピー 測定、日本地球惑星科学連合 2019 年大会、2019 年 5 月 29 日、幕張 千葉
- 50. 糀谷浩、恒川有希、赤荻正樹、Mg2SiO4 ワズレアイトの高温熱容量測定、日本鉱物科学会 2019 年会、2019 年 9月22 日、九州大学伊都キャンパス 福岡
- 51. 吉田和存、糀谷浩、赤荻正樹、クロムスピネルを含むケイ酸塩鉱物系の高圧相関係、日本鉱物科学会 2019 年会、2019 年 9月22 日、九州大学伊都キャンパス 福岡
- 52. 木村文哉、<u>赤荻正樹</u>、糀谷浩、CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系の高温高圧相転移、第60回高圧討論 会、2019年10月23日、札幌北海道
- 53. 佐藤百花、糀谷浩、<u>赤荻正樹</u>、CaSiO<sub>3</sub> 高圧相の熱力学的性質と高圧相平衡関係、第 60 回高圧討論会、2019 年 10 月 23 日、札幌 北海道
- 54. Z. Liu, T. Ishii, H. Rong, T. Boffa Ballaran, D. Frost, <u>M. Akaogi</u>, T. Katsura, Pressure, temperature and bulk composition dependence of the oxygen vacancy component in aluminous bridgmanite, 第 60 回高圧討論会、2019 年 10 月 25 日、札幌 北海道
- 55. <u>赤荻正樹</u>、藤村哲也、荒井俊人、岡野雅樹、糀谷浩、Mg2TiO4, MgTiO3, MgTi<sub>2</sub>O5の高圧 相転移、第 60 回高圧討論会、2019 年 10 月 25 日、札幌 北海道
- 56. 糀谷浩、恒川有希、赤荻正樹、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ワズレアイトの高温熱容量測定と熱弾性パラメ ータの再評価、第60回高圧討論会、2019年10月25日、札幌北海道
- 57. M. Sato, H. Kojitani, <u>M. Akaogi</u>, Thermodynamic properties and high-pressure phase equilibrium relations of CaSiO<sub>3</sub> high-pressure phases, 2019 Gakushuin National Chiao Tung Univ. Symposium, Nov. 1, 2019, Hsinchu, Taiwan.
- C. Vennari, F. Lin, M. Kunz, <u>M. Akaogi</u>, L. Miyagi, Q. Williams, Slip in, and strength of, natural pyropic and majoritic garnets at high pressures, Am. Geophys. Union, Fall Meeting 2019, Dec. 9, 2019, San Francisco, U.S.A.

### [代表的な論文]

- <u>M. Akaogi</u>, K. Abe, H. Yusa, T. Ishii, T. Tajima, H. Kojitani, D. Mori, and <u>Y. Inaguma</u> (2017) Highpressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600 °C, Phys. Chem. Minerals, 44, 63-73. <u>https://doi.org/10.1007/s00269-016-0836-3</u>
- T. Ishii, T. Sakai, H. Kojitani, D. Mori, <u>Y. Inaguma</u>, Y. Matsushita, K. Yamaura, <u>M. Akaogi</u> (2018) High-pressure phase relations and crystal structures of new post-spinel phases in MgV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Crystal chemistry of *AB*<sub>2</sub>O<sub>4</sub> post-spinel compounds. Inorg. Chem., **57**, 6648-6657.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00810

微小領域・微量元素分析法の開発と新規機能性材料及び環境試料への応用

准教授 大野 剛 教授 村松康行 (2015 年度) 助教 坂田 周平 (2018 年度まで) 助教 深海 雄介 (2019 年度から)

### [目的]

微小領域・微量元素分析法の開発は物質科学的研究を進めていく上で、共通の基盤技術と なる。本研究課題において、微小領域分析については、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS/MS)にレーザーアブレーション試料導入法(LA)を組み合わせ、数 μm の微小領域を全元 素 ppb レベルで分析可能な分析法の開発を行い、リチウムイオン電池の電極材料に応用す ることを目的とした。これは、リチウムは蛍光 X 線分析が困難であるため、微小領域分析 で一般的に用いられている SEM-EDS などを用いた元素マッピングができないためである。 本研究では、高いイオン化能を持つ ICP-MS に LA 法を用いることによりリチウムイオン電 池の電極材料の空間分布を調べることに応用可能か検討した。

また、微量元素分析法の開発については、主同位体に対し10<sup>8</sup>以下の極微量同位体を分析 する方法の開発を目的とした。例えば、安定同位体が多量に存在する中で、極微量放射性同 位体を測定する場合、このアバンダンス感度が重要になってくる<sup>1-3</sup>。通常の ICP-MS のアバ ンダンス感度は 10<sup>6</sup> 程度であるため、ICP-MS を用いて極微量放射性同位体を測定する際、 安定同位体をあまり含まない試料に限られていた。通常の ICP-MS のアバンダンス感度は 10<sup>6</sup> 程度であるため、ICP-MS を用いて極微量放射性同位体を測定する際、安定同位体をあ まり含まない試料に限られていた。近年開発されたトリプル四重極型 ICP-MS(ICP-MS/MS) は一般的なコリジョン・リアクションセル(collision/reaction cell, CRC)を備えた四重極型 ICP-MS の前段にもう一つの四重極をもつ。ICP-MS/MS は四重極を二つ持つため、理論上アバン ダンス感度は掛け合わされ、MS/MS のアバンダンス感度は 10<sup>-12</sup> まで改善されることにな る。また、分析計内に取り込んだイオンを前段の四重極で質量選別した後、CRC でガスと 衝突させ、そこで得られたイオンを後段の四重極を用いてさらに質量選別できるため、妨害 イオン除去能の向上も期待できる。

#### [結果と考察]

1. 微小領域分析法のリチウムイオン電池電極材料(LiFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)への応用

現在、リチウムイオン電池の高容量化・低コスト化や安全性の向上など様々な観点から電 極材料の検討が行われている。電極物質のリチウム局所構造解析は開発を進める上で、重要 な研究基盤となりうる。本研究では、リチウムイオン電池の正極材料として期待されている LiFeSi2O6 に高容量化を目的とした n-BuLi 溶液を用いたリチウム挿入を行った試料につい て、リチウムの空間分布変化を調べた。

Li の挿入を行った LiFeSi2O6 の LA-ICP-MS/MS による分析結果を図 1(図 2: ライン プロファイル)に示す。図中の赤色、緑色、 青色はそれぞれ Li、Fe、Si の分布であり、 色が濃いほど存在量が多いことを示してい る。Fe、Siの分布が測定範囲全域で均一で あるのに対して、Li の分布は偏りが生じて いる。これらのことから n-BuLi 溶液に接し ているバルク表面から反応が進行したこと が明らかとなり、最も反応が進行していた 表面部分は Li/Fe 比が 1.9 となっていた。 また、試料が薄橙色から黒色に変化したこ とから、試料中の Fe が3 価から2 価に還元 されたが示唆された。このことから n-BuLi によるLi挿入は鉄の還元反応に伴って進行 すると考えることができる。本研究課題に おいて、Li イオン電池正極材料中の Li 局所 濃度分布を調べることが可能となった。





2. 微量元素分析法の開発と放射性ストロンチウム同位体分析への応用<sup>3</sup>

放射性セシウム・ヨウ素と同様に主要な核分裂生成核種である放射性ストロンチウムの 福島原発事故に関する報告例は少ない。これは放射性ストロンチウムの場合、化学分離を必 要とし、娘核種であるイットリウム 90 のβ線を測定するため、その操作に2週間程度必要 となり分析に時間がかかるためである。ICP-MS 法は原発周辺の汚染土壌や汚染水など濃度 の高い試料の測定に有効な迅速分析法と考えられる。ICP-MS 法を用いる場合、分析上問題 になるのはジルコニウム 90 のスペクトル干渉と安定ストロンチウム 88 起源の干渉である。 ジルコニウム 90 のスペクトル干渉については、セルガスの酸素を用いることで低減化する 方法が報告されている。一方、安定ストロンチム 88 起源の妨害がストロンチウム 90 の測 定に影響する割合は 3×10<sup>-9</sup>(質量数 90 の妨害信号/<sup>88</sup>Sr 比)との報告がある。一般に、土壌 試料には安定 Sr が多量に含まれるため、多くの試料が <sup>90</sup>Sr/<sup>88</sup>Sr 比で 10<sup>-9</sup> を下回ると考えら れる。そこで、高いアバンダンス感度をもつ ICP-MS/MS を用いることにより安定ストロン チウムのテーリングによる問題が解決できると考え、ストロンチウム 90 測定法の検討をお こなった。

放射性ストロンチウムを含まない安定ストロンチウム溶液を用いて、質量数 90 の妨害信 号/<sup>88</sup>Sr 比を測定したところ、5×10<sup>-12</sup> の値が得られた。これは土壌中に安定ストロンチウム を含んでいても通常の ICP-MS 法に比べ影響が少ないことを意味している。また、ICP-MS/MS は二つの四重極の間にリアクションセルを持つため、前段の四重極を用いてリアク ションセルに導入させるイオンを質量数 90 のみにすることができる。ICP-MS 法と同様に リアクションガスに酸素を用いることにより同重体であるジルコニウム 90 を酸化物として マスシフトさせ、一方で ICP-MS/MS の前段の四重極で酸化物として質量数 90 に干渉する 可能性のあるイオンを除去することができるため、バックグラウンドノイズを効果的に低 減することが可能となった。分析法の妥当性を評価するため、チェルノブイリ原発事故の影響を受けた土壤標準試料(IAEA 375  $^{90}$ Sr: 59 ±3 Bq/kg, 2016/12/1 に減衰補正)を 1 g 用いて試料溶液を測定した結果、 $^{90}$ Sr/ $^{88}$ Sr が 2.4×10<sup>-10</sup> の値が得られ、ストロンチウム 90 は 53±8 Bq/kg (2016/12/1 に減衰補正;  $\sigma$ , n=3)となり、保証値と矛盾のない値が得られた。福島第一原発より 5 km の表層土壌試料について分析を行った結果、 $^{90}$ Sr/ $^{88}$ Sr が 2.0×10<sup>-10</sup> となりストロンチウム 90 は 38±16 Bq/kg の値が得られた。ICP-MS/MS を用いることにより  $^{90}$ Sr/ $^{88}$ Sr が 10<sup>-10</sup> レベルの試料について測定することが可能になり、ICP-MS に比べ 2 桁ほど改善することが期待できた。

#### [まとめ]

ICP-MS はほとんどの元素について、高いイオン化効率が得られることから微量元素・同 位体分析の分野において重要な分析法となっており、LA-ICP-MS を用いた微小領域微量元 素分析法は物質科学研究全般において強力な研究ツールとなりうる。特に、リチウムの空間 分布を高感度に調べる方法は十分確立していなかった。そこで本研究では、学習院大学に設 置されている LA-ICP-MS/MS を用いて数 µm の微小領域分析法の開発とフェムトグラムレ ベルの微量元素・同位体分析法を開発し、リチウムイオン電池電極材料中のリチウム局所構 造解析に応用した。これらの分析法はリチウムに限らず、希土類元素など機能性材料に含ま れる微量成分の測定にも応用可能である。

また、ICP-MSの分析において、従来十分に測定ができなかった10<sup>-8</sup>レベルの微量同位体 比について、近年利用できるようになった MS/MSの高いアバンダンス感度を活かし、さら に微量同位体分析を可能にするため、コリジョン・リアクションセル内でのイオン気相反応 を用いて共存元素起源の妨害イオンを低減化する方法を開発した。これらの分析法は、従 来、大型加速器質量分析施設で分析されてきた微量放射性同位体などの天然物を扱う自然 科学の分野へ応用することが可能である。迅速多量分析が可能である ICP-MS の利点を活か した分析法が様々な研究分野に応用され、新たなブレイクスルーを生み出すことが期待さ れる。

#### [引用文献]

- T. Ohno, Y. Muramatsu, Y. Shikamori, C. Toyama, N. Okabe, H. Matsuzaki (2013) Determination of ultratrace <sup>129</sup>I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples. J. Anal. Atom. Spectrom. 28, 1283-1287
- T. Ohno, Y. Muramatsu (2014) Determination of radioactive cesium isotope ratios by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. J. Anal. Atom. Spectrom. 29, 347-351.
- T. Ohno, M. Hirono, S. Kakuta, S. Sakata (2018) Determination of strontium 90 in environmental samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, J. Anal. Atom. Spectrom., 33, 1081-1085.

### [雑誌論文]

- S. Fujimura, <u>Y. Muramatsu</u>, <u>T. Ohno</u>, M. Saitou, Y. Suzuki, T. Kobayashi, Y. Ueda, K. Yoshioka (2015) Accumulation of <sup>137</sup>Cs by rice grown in four types of soil contaminated by Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in 2011 and 2012, J. Environ. Radioact., **140**, 59-64. 査読有
- Y. Muramatsu, H. Matsuzaki, C. Toyama, <u>T. Ohno</u> (2015) Analysis of <sup>129</sup>I in the soils of Fukushima Prefecture: Preliminary reconstruction of <sup>131</sup>I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi nuclear power plant, J. Environ. Radioact., **139**, 344-350. 査読有
- T. Maruoka, T. Kawamuto, <u>T. Ohno, Y. Muramatsu</u>, H. Matsuzaki, T. Matsumoto, P. Aggarwal (2017) Tritium and iodine-129 concentrations in precipitation at Tsukuba, Japan, after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident Geochem. J., **51**, 449-455. 査読有
- K. Fukushi, Y. Suzuki, J. Kawano, <u>T. Ohno</u>, M. Ogawa, T. Yaji, Y. Takahashi (2017) Speciation of magnesium in monohydrocalcite: XANES, ab initio and geochemical modeling, Geochim. Cosmochim. Acta, **213**, 457-474. 査読有
- 5. Y. Ijichi, <u>T. Ohno</u>, S. Sakata (2018) Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: effects of pH and desorption, Geochem. J., **52**, e1-e6. 査読有
- <u>T. Ohno</u>, M. Hirono, S. Kakuta, S. Sakata (2018) Determination of strontium 90 in environmental samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, J. Anal. Atom. Spectrom., 33, 1081-1085. 査読有
- Z. Lan, Y. Sano, T. Yahagi, K. Tanaka, K. Shirai, D. Papineau, Y. Sawaki, <u>T. Ohno</u>, M. Abe, H. Yang (2019) An integrated chemostratigraphic (δ<sup>13</sup>C-δ<sup>18</sup>O-<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr-δ<sup>15</sup>N) study of the Doushantuo Formation in western Hubei Province, South China, Precambrian Research, 320, 232-252. 査読有

### [学会発表]

- 1. <u>T. Ohno</u>, T. Ishibashi, Development of an analytical method for stable isotope geochemistry of rare earth elements, Goldschmidt Conference 2016 (26 June-1 July 2016, Yokohama).
- S. Sakata, H. Saitoh, <u>T. Ohno</u>, Evaluation of coupling LA-ICP-MS/MS and collision/reaction cell technique for in-situ zircon analysis, Goldschmidt Conference 2016 (26 June-1 July 2016, Yokohama)
- 3. <u>大野剛</u>、赤嶺暁、佐藤直輝、角田紳一郎、坂田周平 ICP-MS/MSによる高感度極微 量放射性同位体分析法の開発と福島環境放射能研究への応用、2016年度日本地球化学 会第63回年会、2016年9月14-16日、大阪
- 大谷朋子、坂田周平、大野剛 炭酸塩鉱物の結晶構造が炭酸塩鉱物沈澱反応における ホウ素分配係数及び同位体分別係数に与える影響、2016年度日本地球化学会第63回年 会、2016年9月14-16日、大阪

- 5. 柵木彩花、肆矢俊浩、<u>大野剛</u>、小川雅裕、福士圭介、山川庸芝明、高橋嘉夫 炭酸塩 鉱物沈澱反応におけるマグネシウム同位体分別の結晶構造依存性 2016年度日本地球 化学会第63回年会、2016年9月14-16日、大阪
- 6. 伊地知雄太、<u>大野剛</u>バーネサイトおよびバーナダイト吸着時のモリブデン同位体分別係数の比較、2016年度日本地球化学会第63回年会、2016年9月14-16日、大阪
- 7. 岡部宣章、大谷朋子、肆矢俊浩、大野剛、炭酸塩鉱物の結晶構造とヨウ素の化学形態 が炭酸塩鉱物へのヨウ素の取り込みに与える影響 2016年度日本地球化学会第63回年 会、2016年9月14-16日、大阪
- 8. 齋藤 陽介、<u>大野剛</u> ICP-MS/MSによる放射性セシウム同位体分析法の開発と土壌試 料への応用、2016年度日本地球化学会第63回年会、2016年9月14-16日、大阪
- 9. <u>大野剛</u>、柵木彩花、大谷朋子、坂田周平、高橋嘉夫、小川雅裕 炭酸塩鉱物沈澱反応 におけるマグネシウム同位体分別の結晶構造依存性、第16回同位体科学会、2017年3 月10日、東京
- 10. <u>大野剛</u>、ICP-MS/MSを用いた環境放射能研究、第65回質量分析総合討論会、2017年5 月17-19日、茨城、招待講演
- 11. <u>大野剛</u>、坂田周平 ICP-MS/MSを用いた極微量放射性ヨウ素129測定法の開発、第26 回環境化学会、2017年6月7-9日、茨城
- 12. <u>T. Ohno,</u> C. Toyama, S. Sakata, Determination of Ultratrace Radioiodine I-129 and Halogen Isotopes by ICP-MS/MS, (13-18 August 2017, Paris, France).
- 13. Y. Ijichi, <u>T. Ohno</u>, S. Sakata, Copper isotope fractionation during adsorption onto manganese oxides, Goldschmidt Conference 2017, (13-18 August 2017, Paris, France).
- 14. T. Ohtani, <u>T. Ohno</u>, S. Sakata, Boron isotopic fractionation during carbonate precipitation, Goldschmidt Conference 2017, (13-18 August 2017, Paris, France).
- 15. 伊地知雄太、大野剛、坂田周平 鉄マンガン酸化物吸着反応における銅の同位体効果、2017年度日本地球化学会第64回年会、2017年9月13-15日、東京
- 16. 大谷朋子、大野剛、坂田周平 炭酸塩鉱物沈澱反応におけるホウ素同位体分別のpH 及び結晶構造依存性、2017年度日本地球化学会第64回年会、2017年9月13-15日、東京
- 17. <u>T. Ohno</u>, S. Sakata, S. Kakuta, Determination of ultratrace <sup>129</sup>I in environmental samples by ICP-MS/MS and its application to Fukushima soil samples, 7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectorochemistry (12-17 November 2017, Matsue). 招待講演。
- Y. Ijichi, <u>T. Ohno</u>, S. Sakata, Copper isotopic fractionation during adsorption of Cu<sup>2+</sup> ions on ferromanganese oxides.7th Asia-Pacific Winter Conference on Plasma Spectorochemistry, (12-17 November 2017, Matsue)
- 19. 永井悠太郎、大野剛、坂田周平、鵜野光 食物連鎖によるマグネシウム・ストロンチ ウム同位体分別機構の解明と古生物学への応用、2018 年度日本地球化学会第65回年 会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 20. 佐藤翔一、柵木彩花、坂田周平、大野剛、炭酸カルシウム沈殿反応におけるストロン チウム同位体分別の結晶構造及び pH 依存性、2018 年度日本地球化学会第 65 回年 会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 21. 武井祐太、上田修裕、澤木佑介、坂田周平、<u>大野剛</u>、海底熱水系における水一岩石反応によるマグネシウム・ストロンチウムの同位体比変動、2018 年度日本地球化学会第 65 回年会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 22. 伊地知雄太、<u>大野剛</u>、坂田周平、柵木彩花、高橋嘉夫、炭酸塩鉱物の結晶多形選択に 寄与する微量共沈銅の局所構造、2018 年度日本地球化学会第 65 回年会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 23. 中林賢一、坂田周平、大野剛、水銀同位体を用いた魚に含まれる水銀の濃縮経路推定 と水銀同位体分別の波長依存性、2018 年度日本地球化学会第 65 回年会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 24. 佐藤妃奈、<u>大野剛</u>、坂田周平、ICP-MS/MS を用いた高感度放射性ヨウ素分析法の開発 と環境放射能研究への応用、2018 年度日本地球化学会第 65 回年会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄

- 25. 坂田周平、大林秀行、山本伸次、磯崎行雄、大野剛、平田岳史、砕屑性ジルコンを用 いた冥王代火成活動変動の推定、2018 年度日本地球化学会第65回年会、2018 年9月 11-13 日、沖縄
- 26. 大野剛、伊地知雄太、柵木彩花、坂田周平、家路豊成、小川雅裕、福士圭介、高橋嘉 夫、炭酸塩鉱物沈殿時の結晶構造がマグネシウムの同位体分別に与える影響につい て、2018 年度日本地球化学会第 65 回年会、2018 年 9 月 11-13 日、沖縄
- 27. 大野剛、坂田周平、伊地知雄太、中林賢一、深海雄介、澤木祐介、山本伸次、地球メ タロミクス研究を推進するための新規分析手法の開発、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 28. 永井悠太郎、大野剛、深海雄介、鵜野光、平山簾、生体試料におけるマグネシウム・ ストロンチウム同位体分別と化石試料への応用、2019 年度日本地球化学会第 66 回年 会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 29. 飾森順子、<u>大野剛</u>、深海雄介、五十嵐康人、大気降下物及び東京湾海底堆積物中の 236U/238U 経年変化からみる環境中のウラン起源の変遷、2019 年度日本地球化学会 第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 30. 佐藤妃奈、深海雄介、<u>大野剛</u>、ICP-MS/MS を用いた酸化気化導入法による高感度放射 性ヨウ素分析法の開発及び環境放射能研究への応用、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 31. 小川龍三、<u>大野剛</u>、深海雄介、鈴木勝彦、結晶成長速度とホウ素同位体分別の関係性 評価のための炭酸塩沈殿実験法の開発、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 32. 中林賢一、大野剛、深海雄介、光還元反応における水銀同位体分別の pH 依存性と環 境中での水銀循環経路の推定、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 33. 星野友里、大野剛、深海雄介、キレート樹脂を用いた微量水銀濃縮法の検討と同位体 分析への応用、2019年度日本地球化学会第66回年会、2019年9月17-19日、東京
- 34. 上田修裕、澤木佑介、武井壮太、<u>大野剛</u>、渋谷岳造、二酸化炭素に富んだ蛇紋岩熱水 系の熱水 Mg 同位体比、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 35. 武井祐太、澤木佑介、上田修裕、大野剛、海底熱水系における水―岩石反応によるマグ ネシウム・ストロンチウムの同位体比変動、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、 2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 36. 佐藤翔一、柵木彩花、大野剛、深海雄介、炭酸カルシウム沈殿反応におけるストロンチ ウム同位体分別の pH 及び沈殿速度依存性、2019 年度日本地球化学会第 66 回年会、 2019 年 9 月 17-19 日、東京
- 37. 伊地知雄太、<u>大野剛</u>、高橋嘉夫、炭酸カルシウムの結晶多形を制御する微量共沈二価 金属イオンに対する XAFS 法を用いた局所構造解析、2019年度日本地球化学会第66 回年会、2019年9月17-19日、東京

### [代表的な論文]

 <u>T. Ohno</u>, M. Hirono, S. Kakuta, S. Sakata (2018) Determination of strontium 90 in environmental samples by triple quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples, J. Anal. Atom. Spectrom., 33, 1081-1085.

https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ja/c8ja00017d#!divAbstract

 Y. Ijichi, <u>T. Ohno</u>, S. Sakata (2018) Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: effects of pH and desorption, Geochem. J., **52**, e1-e6. <u>https://www.terrapub.co.jp/journals/GJ/pdf/2018e/520200e1.pdf</u>

### 新規熱電変換物質の創製

教授 渡邉 匡人
助教 水野 章敏
(2015年度まで)
助教 坪田 雅功
(2016年度から)

### [目的]

熱電変換のエネルギー変換効率は、性能指数 Z と温度を掛けた ZT を使って表される. 性能指数 Z は $Z = S^2 \sigma / \kappa$  (S:ゼーベック係数, $\sigma$ :電気伝導率, $\kappa$ :熱伝導率)であり、変 換効率の向上には物質の熱伝導率と電気伝導率制御が重要である. 我々は、結晶構造制御 による変換効率向上を目指し準安定相析出を無容器浮遊法を用いておこなってきた.本 プロジ ェクトでは、さらに結晶形態制御とサイズ制御を目指し、加水分解反応を利用した 室温での金属酸化物膜形成プロセス、遷移金属カルコゲナイドの気相輸送法による結晶成 長と形態制御、液中プラズマ法によるナノサイズ微粒子形成プロセス技術の開発を進め、新 規熱電変換材料の創製を目指した. プロジェクト期間の後半は、電気伝導について結晶の次 元性を制御して熱電特性への影響を調べることを中心に研究を行った.

#### [結果と考察]

1. 無容器浮遊法による金属と酸化物によるコア・シェル構造の形成

物質界面が存在することで、熱伝導が変化し熱電特性を制御できると期待される.しかし、 安定な界面を形成するには界面自由エネルギーを知らなければならない.しかし,界面自由 エネルギーの測定は困難な場合が多く、正確に測定することが難しい、そこで、我々は本プ ロジェクトにおいて、界面自由エネルギーの標準データとなるべき、Fe 融体と種々の溶融 酸化間の界面自由エネルギーの精密計測を国際宇宙ステーションにおいて実験をおこなっ ている. 現在, この実験は進行中であり界面自由エネルギーの算出はこれからであるが, 不 混和の物質がコア・シェル構造を形成する条件を得ることができた.表面張力と界面張力は 単位面積当たりの自由エネルギーなので,液滴形状の違いを全界面自由エネルギーから考 察した.液滴を完全球と仮定し Fe 融体溶融酸化物の露出している部分の表面積,それぞれ の表面張力,2相関の界面積と界面張力を用いて溶融酸化物に Fe 融体がどの程度入り込ん だ形状かをパラメータにして系全体の界面(表面)自由エネルギーを求めた.この結合,酸 化物の組成を変え表面張力と界面張力を変え、コア・シェル液滴になる条件を求めた.この 結果について, 航空機に電磁浮遊装置を搭載し短時間微小重力実験をおこない, 酸化物融体 と溶融鉄によるコア・シェル液滴の形状観察から確認した.この結果では、酸化物量により コア・シェル液滴形成過程の様子が異なることがわかった<sup>1)</sup>.酸化物量の少ない場合では, 最初に小さな溶融酸化物滴が溶融鉄表面に現れ、時間とともにそれぞれが合体しながら Fe 融体を覆い尽くしコア・シェル液滴を形成する. 一方, 酸化物量が多い場合には, 一瞬で溶 融酸化物が Fe 融体を覆い尽くしコア・シェル液滴を形成することもわかった.

2. 加水分解反応を利用した半導体 Cu<sub>2</sub>O 膜の室温形成

Cu<sub>2</sub>O はバンドギャップ 2.2eV の半導体であり、地上に豊富に存在し安価に入手可能なCu

を原材料とするため熱電変換材料だけでなく太陽電池材料としても注目されている.酸化 銅 Cu<sub>2</sub>O は、銅を 1000℃ 以上の熱酸化で容易に形成でき、熱酸化法が Cu<sub>2</sub>O 作成には一 般的に使用されている.しかし、1000℃ 以下では CuO と Cu<sub>2</sub>O の混合物が形成されてし まい、精密な温度コントロールが重要である.また高温熱酸化での Cu<sub>2</sub>O 作成は環境負担が 大きく、再生可能エネルギーのための材料作成には向かない.このため、環境負荷の低い 低温プロセスでの Cu<sub>2</sub>O 結晶成長方法が検討されており、我々は室温での Cu<sub>2</sub>O 結晶膜の 形成方法を本プロジェクトにおいて新たに見出した.Cu 基板を塩酸でエッチング処理をし ていたところ、Cu 基板上に Cu<sub>2</sub>O 結晶が成長していることを見つけ、そのプロセスを詳細 に調べたところ、Cu と塩酸の反応により生成した CuCl の加水分解反応 <sup>3</sup>により Cu<sub>2</sub>O が 生成されることを明らかにした.さらにこの反応を利用して Cu 基板上に Cu<sub>2</sub>O 膜を形成 するためには温度制御が重要なことも見出し、Cu 基板上に 10µm 程度の Cu<sub>2</sub>O 膜を形成 できるようになった.また、形成した Cu<sub>2</sub>O 膜は均質な構造でなくポーラス状であることも の確認した.ポーラスの空隙率は成膜時間に依存し、成膜時間制御により膜厚と空隙率を最 適することで、熱伝導率を変化させ性能指数を向上できると期待される.

#### 3. 液中プラズマ法によるナノサイズ微粒子形成プロセスによる合金微粒子

物質のサイズをナノサイズ程度まで小さくすることで、バルクと異なる物性発現が期待 される.また,合金では組成比や構造によって物性を変えることができるため、ナノサイズ の合金を作成することで新規材料の創成が可能である.このため本プロジェクトにおいて 簡便な装置でナノサイズ粒子の形成が可能な液中プラズマ法を用いて合金ナノ粒子の生成 と液中プラズ法でのナノ粒子形成メカニズムの検討をおこなった.液中プラズマ法は、電解 液中に挿入した電極に電圧を印加し、電極周り発生した気泡内部に局所的な高密度プラズ マを発生させることでナノ粒子を生成する<sup>3)</sup>. 電解液に 0.1mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 を使用し、正極を Pt とし負極にナノ粒子の原料となる CuNi 合金を用い、ナノ粒子生成を おこなった. CuNi 合金原料は,電磁浮遊装置を用いて Cu と Ni を 1:1 に混合溶融した球状 にした試料を用いた. この球形試料にガラスで被覆した W ワイヤーを接続し電流を流せる ようにし、電解液中に設置した.この方法で CuNi 合金の異なる 5 組成のナノ粒子の生成に 成功した.また、Niのみの負極で同様の方法で実験をおこない、反応後の電極表面を観察 したところ,生成した粒子と同程度の直径の穴ができていた.穴の直径,深さと面密度から 穴の体積を算出し生成した粒子質量と比較したところ同程度の体積であることがわかった. この結果より、Ni のような高融点金属の場合、液中プラズマ法で局所的に発生した高密度 プラズマ中の放電で,局所的に融点以上に温度が上昇し溶融液滴が水溶液中に放射,冷却さ れてナノ粒子が形成したことがわかった.一方,Znのような低融点の金属では沸点以上に 温度が上昇し蒸発したガスが水溶液中で冷却・凝集し、ナノ粒子が形成されることもわかっ た.

4. 気相輸送法による遷移金属カルコゲナイドの結晶成長と形態制御

遷移金属トリカルコゲナイド(MX3, M:遷移金属, X: Se, Te などのカルコゲン)である TaSe<sub>3</sub>, NbSe<sub>3</sub>は擬一次元物質で,針状結晶となり易い物質である.しかし NbSe<sub>3</sub>結晶は針状 結晶だけでなく,リング,ディスク,チューブ形状や,π回転,2π回転したメビウスの輪 や8の字形状の結晶など様々な形態の結晶となることが確認されている<sup>4)</sup>.これら形態の異

なる NbSe<sub>3</sub>の結晶の形成メカニズムは明らかではない. そこで本プロジェクトにおいて, NbSe3の結晶合成条件を探索し、結晶合成炉のその場観察装置を設計・作製し結晶成長過程 のその場観察をおこない結晶成長メカニズムの解明を目指した.また、低次元導体の電気伝 導特性は、低次元系に特徴的な電荷密度波(CDW)が発生するが、完全に一次元化すると ゆらぎが増大し有限温度で CDW 状態に転移しないことがわかっている. NbSe3 は伝導軸 である b 軸方向が歪んで生じる CDW 転移温度と三軸方向の歪みによる転移温度の 2 つの 転移温度を示すことが知られており 5, NbSe:結晶の厚さを減少することで CDW 転移が起 きなくなるかを検討した. NbSe3 結晶合成には、化学気相輸送(Chemical Vapor Transport Growth, CVT) 法を用い, 石英管の一端に原料を入れて真空封入したアンプルを用いてアン プル内の原料側が高温、反対側の端が低温側となるような温度勾配をもつ管状電気炉を設 計作製し、この炉内で結晶合成をおこなった.低温側付近が 700-730℃程度になるよう設定 し低温側で NbSe3の結晶が析出した.この中に NbSe3 リング結晶が確認できた.このリング 結晶は、その場観察の結果、Se 液滴の周りで形成していることから、Se 液滴からの溶液成 長で最初のリングが発生し、そのリングの周りに NbSe3 結晶が巻きついていくモデルを提 案した. このモデルについて現在でも検討を継続しおこなっている. 一方, 合成化学気相輸 送法を用いて合成した厚さ 0.1-10µm、幅 1-102µm、長さ 102-105µm の針状の NbSe3 結晶を イオンビームスパッタリングにより薄片化し,SEM で結晶の厚さを計測した.500nm まで 薄片化した NbSe3 結晶試料の電気伝導度の温度変化を薄片化前と比較すると、転移温度の 変化があるが CDW 転移温度が観測された.この結果より、物質の低次元化と CDW 転移に ついて考察し、現在 CDW 転移が生じない試料の大きさを検討している.この結論により、 物質のサイズによる電気伝導の制御が将来的に可能となると期待している.

[まとめ]

熱電変換効率の高い物質の創製を目指した,物質作成プロセスの開発をおこなった.結晶 形態制御とサイズ制御を目指し,以下のプロセスの開発をおこなった.

- ・加水分解反応を利用した室温での金属酸化物膜形成プロセス
- ・液中プラズマ法によるナノサイズ微粒子形成プロセス技術
- ・遷移金属カルコゲナイドの気相輸送法による結晶成長と形態の低次元化
- また、界面自由エネルギーの標準データ取得のために以下の研究もおこなった.

・無容器浮遊法による金属と酸化物によるコア・シェル構造の形成

以上のプロセスを開発したことで高熱電変換効率物質の作成が可能となった.

#### [引用文献]

- 1. M. Watanabe, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno, Int. J. Microgravity Appl., 32(2015)320102.
- H. Liu, Y. Zhou, S. A. Kulinich, J. J. Li, L. L. Han, S. Z. Qiao and X. W. Du, J. Mater. Chem. A,307(2013) 302.
- 3. N. Saito, M. A. Bratescu and K. Hashimi, Jpn. J. Appl. Phys. 57(2018) 0102A4
- 4. M. Tsubota, K. Inagaki, T. Matsuura and S. Tanda, Europhys. Lett., 97 (2012) 57011.
- 5. D. Sakabe, Z. Liu, K. Suenaga, K. Nakatsugawa and S. Tanda, npj Quant. Mater. 2 (2017)22.

### [雑誌論文]

- <u>M. Watanabe</u>, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru and A. Mizuno, Study on Interfacial Phenomena High Temperature Liquids by Electrostatic Levitation Furnace in ISS Interfacial Tension between Molten Oxides and Molten Steel, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 32 (2015) 320102-1~6. (査読有)
- T. Ishikawa, J. Okada, P.-F. Paradis, Y. Watanabe and <u>M. Watanabe</u>, Surface Tension and Viscosity Measurement of Highly Viscous Melts using a Sample Rotation, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 32 (2015) 320106-1~7. (査読有)
- S. Ueno, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugioka, <u>M. Watanabe</u>, Numerical investigation for measuring molten slag/molten iron interfacial tension by an oscillating drop technique in the International Space Station, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 32 (2015) 320408-1~8. (査読有)
- 4. K. Onodera, A. Nakamura, S. Hakamada, <u>M. Watanabe</u> and F. Kargl, Thermophysical Property Measurements of Molten Slag and Welding Flux by Aerodynamic Levitator, Proceedings of 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (May, 2016, Seattle, U.S.A.) (査読 有)
- 5. K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, S. Ueno, T. Tsukada, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides, Proceedings of 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (May, 2016, Seattle, U.S.A.) (査読 有)
- M. Watanabe, K. Onodera, K. Tanaka, S. Taguchi, R. Serizawa, S. Hakamada, A. Nakamura, A. Mizuno, S. Ueno, T. Tsukada, H. Goto, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides -Fundamental Research of Steel Processing using Electrostatic Levitation Furnace (ELF)-, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 33 (2016) 330212-1~8. (査読有)
- K. Onodera, K. Tanaka, Y. Ishi, Y. Yamada, S. Nishikoori, H. Goto, <u>M. Watanabe</u>, A. Mizuno and T. Tanaka, Observation of compound drop formation of molten metal and oxide under microgravity conditions by parabolic flight experiments, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 33 (2016) 330218-1~ 8. (査読有)
- 8. D. M. Matson, <u>M. Watanabe</u>, G. Pottlacher, G. W. Lee and H. J. Fecht, Thermophysical Property Measurement: A Call to Action, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 33 (2016) 330304-1~7. (査読 有)
- S. Hakamada, A. Nakamura, <u>M. Watanabe</u> and F. Kargl, Surface Oscillation Phenomena of Aerodynamically Levitated Molten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 34 (2017) 340403-1~ 6. (査読有)
- 10. A. Nakamura, S. Hakamada, A. Mizuno and <u>M. Watanabe</u>, Density Measurement of Molten Oxides of SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System by Aerodynamic Levitated Technique, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 34 (2017) 340404 -1~6. (査読有)
- 11.D. Siafakas, T. Matsushita, S. Hakamada, K. Onodera, F. Kargl, A.E.W. Jarfors and <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Viscosity of SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag in Wide Temperature Range by Aerodynamic Levitation and Rotating Bob Methods and Sources of Systematic Error, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 35 (2018) 350204 -1~7. (査読有)
- 12.D. Siafakas, T. Matsushita, A. E. W. Jarfors, S. Hakamada and <u>M. Watanabe</u>, Viscosity of SiO<sub>2</sub>--CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slag with Low Silica – Influence of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio, ISIJ International, 58 (2018) 2801~7. (査読有)
- 13.<u>渡邉匡人</u>, 微小重力環境を利用した高温融体熱物性の計測, 日本 AEM 学会誌, 26 (2018) 487-493.

- 14.E. Shoji, R. Takahashi, N. Ito, M. Kubo, T. Tsukada and <u>M. Watanabe</u>, Numerical Evaluation for Measurement Conditions of Interfacial Tension between Molten Slag and Molten Iron by Oscillating Drop Technique in ISS, Int. J. Microgravity Sci. Appl., 36 (2019) 360207 -1~7. (査 読有)
- 15.<u>渡邉匡人</u>,国際宇宙ステーションにおける溶融金属/酸化物間の界面張力,まてりあ,58 (2019) 657-663.

### [学会発表]

- 1. <u>渡邉匡人</u>、小澤俊平、水野章敏、田中敏宏、塚田隆夫、福山博之、田川俊夫、日比谷孟 俊 微小重力下での酸素分圧制御による金属性融体の表面張力測定、第15回宇宙科学 シンポジウム、2015年1月6-7日、相模原
- <u>渡邉匡人</u>、小野寺健太、水野章敏、田中敏宏、中本将嗣、上野翔也、塚田隆夫、石川毅 彦、田丸晴香 高温融体の界面現象-静電浮遊法を用いた鉄鋼精錬プロセスの基礎研究
   -、第29回宇宙環境利用シンポジウム、2015年1月24-25日、相模原
- 3. <u>渡邉匡人</u>、小澤俊平、水野章敏、石川毅彦、田川俊夫、塚田隆夫、福山博之、田中敏宏、 景山大郎、H. J. Fecht, R. Wunderlich, E.Ricci, E. Arato 微小重力下での酸素分圧制御に よる金属性融体の表面張力測定、第29回宇宙環境利用シンポジウム、2015年1月24-25日、 相模原
- S. Suzuki, Y. Hashimoto, T. Osada, M. Tomaru, Y. Mori, Y. Inatomi, T. Masaki, <u>M. Watanabe</u>, A. Mizuno, I. Ueno, T. Yamane, T. Itami, Y. Nakamura, M. Katsuta, Y. Ito, H. Ohkuma, T. Shimaoka, T. Sone, "Soret -Facet" Experiments Aboard the ISS -JEM, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- 5. K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, F. Kargl, Thermophysical Property Measurements of Molten Oxide by Aerodynamic Levitator, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年 9月14-18日、京都
- 6. J. Lee, <u>M. Watanabe</u>, R. W. Hyers, Numerical Simulation of Oscillating Molten Metal Droplets, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- 7. <u>M. Watanabe</u>, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides Fundamental Research of Steel Processing Using Electrostatic Levitation Furnace (ELF) -, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- 8. <u>M. Watanabe</u>, S. Ozawa, J. Brillo, Thermophysical Properties of Liquid Alloys under Oxygen Influence (OXYTHERM Project), 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- M. Watanabe, H. J, Fecht, Thermophysical Properties Measurements Under Microgravity in ISS (ThermoLab-ISS Project), 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年 9月14-18日、京都
- 10. K. Tanaka, <u>M. Watanabe</u>, Observation of Liquid Phase Separation of Molten Iron and Oxides, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- 11. K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, Observation of Oscillating Phenomena of Core-Shell Droplet by Oxide and Metal Liquid under Short Time Microgravity Conditions by the Parabolic Flight, 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2015年9月14-18日、京都
- 12. 青島大地、水野章敏、<u>渡邉匡人</u>、渡邉学、東英生、福山博之 静磁場印加型電磁浮遊装 置を用いたFe-B合金液体の密度測定、 第36 回日本熱物性シンポジウム、2015年10月 19-21日、仙台
- 13. 小野寺健太、水野章敏、<u>渡邉匡人</u>、Florian Kargl、Andreas Meyerガス浮遊法を用いた溶 融酸化物の密度および粘性測定、第36 回日本熱物性シンポジウム、2015年10月19-21日、 仙台

- 14. 上野翔也、久保正樹、塚田隆夫、杉岡健一、渡邉匡人 数値シミュレーションによるス ラグ/溶鋼界面張力測定手法の検討、第36 回日本熱物性シンポジウム、2015年10月19-21日、仙台
- 15. 後藤弘樹、錦織創太、中本将嗣、鈴木賢紀、田中敏宏、<u>渡邉匡人</u> 界面自由エネルギー 測定用溶鉄-溶融スラグ二重層液滴試料に対する被覆挙動のスラグ組成依存性、第36 回 日本熱物性シンポジウム、2015年10月19-21日、仙台
- 16. <u>渡邉匡人</u>、小野寺健太、Florian Kargl、田中敏宏、中本将嗣、後藤弘樹、塚田隆夫、上 野翔也、石川毅彦、田丸晴香 鉄・酸化物融体の界面張力と酸化物融体熱物性、日本鉄 鋼協会高温物性値フォーラム・日本熱物性学会研究分科会「高温融体物性と材料プロセ ス」研究会、2015年12月15日、仙台
- 17. 渡邉匡人、小野寺健太、田中健大、田口正二郎、芹澤瑠衣、袴田信也、中村藍莉、後藤 弘樹、田中敏宏、中本将嗣、上野翔也、塚田隆夫、石川毅彦、田丸晴香 ISS静電浮遊炉 を用いた高温融体界面現象の研究 -酸化物・鉄鋼融体の界面張力測定用試料作成-、 第30回 宇宙環境利用シンポジウム、2016年1月19-20日、相模原
- 18. <u>渡邉匡人</u>、小澤俊平、日比谷孟俊、酸素分圧制御下における 高温合金融体の熱物性計 測、第30回 宇宙環境利用シンポジウム、2016年1月19-20日、相模原
- 19. <u>渡邉匡人</u>、小野寺健太、田中健大 微小重力環境下での鉄・スラグ界面張力の測定、日本鉄鋼協会第171回春季講演大会、2016年3月23-25日、葛飾区、東京
- 20. <u>渡邉匡人</u>、小野寺健太、Florian Kragle ガス浮遊法によるスラグ融体の密度と粘性測定、 日本鉄鋼協会第171回春季講演大会、2016年3月23-25日、葛飾区、東京
- 21. <u>M. Watanabe</u>, K. Onodera, S. Ueno, T. Tsukada, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides, 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes, and Salts, 2016年5月22-26日, Seattle, U.S.A.
- 22. K. Onodera, A. Nakamura, S. Hakamada, <u>M. Watanabe</u>, and F. Kargl, Thermophysical Property Measurements of Molten Slag and Welding Flux by Aerodynamic Levitator, 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes, and Salts, 2016年5月22-26日, Seattle, U.S.A.
- 23. D. Aoshima, A. Mizuno and <u>M. Watanabe</u>, Correlation between local structure and molar volume in liquid Fe-Si alloys, 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2016年 9月4-9日, Bonn, Germany
- 24. A. Mizuno, T. Harada, D. Aoshima, <u>M. Watanabe</u>, Containerless processing of BMG forming binary alloys, 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2016年9月4-9 日, Bonn, Germany
- 25. S. Ohyama, T. Kobayashi and <u>M. Watanabe</u>, Interdiffusion of Al and Si during thermal process of back surface fields (BSF) of Si solar cell, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016年9月7-10日、名古屋
- 26. N. Fujiwara, A. Mizuno, D. Aoshima, A. Nakamura, <u>M. Watanabe</u>, Structure analysis of the liquid Ti near solid-liquid interface of melted zone by laser-heating, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016年9月7-10日、名古屋
- 27. 渡邉匡人 無容器浮遊法を用いた高温融体物性研究、日本鉄鋼協会第172回秋季講演大会、2016年9月21-23日、豊中
- 28. S. Hakamada, K. Onodera and <u>M. Watanabe</u>, Observation of Surface Oscillation and Measurement of Viscosity of Oxide Melt Droplets, 11th Asia Thermophysical Properties Conference, 2016年10月2-6日, 横浜
- 29. A. Nakamura, K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, A. Mizuno, Density measurement of liquid of CaO-Al2O3-SiO2 system using aerodynamic levitation, 11th Asia Thermophysical Properties Conference, 2016年10月2-6日, 橫浜
- 30. S. Taguchi, R. Serizawa, K. Onodera and <u>M. Watanabe</u>, Measurement of interfacial tension between molten oxide and iron from levitated droplet shape analysis under microgravity condition, 11th Asia Thermophysical Properties Conference, 2016年10月2-6日, 横浜

- 31. <u>M. Watanabe</u>, Interfacial phenomena and thermophysical properties of molten steel and oxides, 13th Korea -Japan Joint Seminar on Space Environment Utilization Research, 2016年10月25日, 札幌
- 32. <u>M. Watanabe</u>, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016年10月25-29日, 札幌
- 33. K. Tanaka, <u>M. Watanabe</u>, Effect of dissolved oxygen of surface tension of molten iron, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016年10月25-29日, 札幌
- 34. S. Hakamada, K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, F. Kargl, Surface Oscillation of Aerodynamically Levitated Molten Oxides, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016年10月25-29日, 札幌
- A. Nakamura, K. Onodera, <u>M. Watanabe</u> and A. Mizuno, Density measurement of molten oxides by using aerodynamic levitation technique, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016年10月 25-29日, 札幌
- 36. S. Taguchi, R. Serizawa, K. Tanaka, K. Onodera and <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Interfacial tension between molten oxide and iron by modified oscillating droplet method under microgravity conditions, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016年10月25-29日, 札幌
- 37. <u>渡邉匡人</u>、小澤俊平、Brillo Juergen 酸素分圧制御下における高温合金融体の熱物性計 測 活動報告、第31回 宇宙環境利用シンポジウム、2017年1月16-17日、相模原
- 38. <u>渡邉匡人</u>、田中敏宏、塚田隆夫、石川毅彦、田丸晴香 高温融体の界面エネルギー ー静 電浮遊法を用いた界面張力測定-、第31回 宇宙環境利用シンポジウム、2017年1月16-17日、相模原
- 39. 大山翔平、<u>渡邉匡人</u>、肥山卓矢、横川凌、小椋厚志 室温での加水分解反応によるCu2O 膜形成、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14-17日,横浜
- 40. 青島大地、<u>渡邉匡人</u>、水野章敏 Si系合金液体の構造解析、日本金属学会2017年春季(160 回) 講演大会、2017年3月15-17日, 八王子
- 41. 服部夏実、青島大地、田口正二郎、渡邉匡人、 水野章敏、福山博之 Fe系二元合融体 の密度と短距離秩序、日本鉄鋼協会第173回春季講演大会、2017年3月15-17日、八王子
- 42. 田中健大、<u>渡邉匡人</u> 溶融鉄の表面張力に及ぼす溶存酸素の影響、日本鉄鋼協会第173 回春季講演大会、2017年3月15-17日、八王子
- 43. 水野章敏、河内大弥、福山博之、<u>渡邉匡人</u> Si-M (M=Ge, Fe, Ni, Cu)二元系融液の原子 間相関とモル体積、日本金属学会2017年春季(160回)講演大会、2017年3月15-17日, 八王子
- 44. <u>M. Watanabe</u>, T. Tanaka, T. Tsukada, H. Tamaru, T. Ishikawa, Measurements of Interfacial Tension between Molten Oxide and Steel Melt using Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in ISS (INTERFACIAL ENERGY Project), 31st International Symposium on Space Technology and Science, 2017年6月3-9日, 松山
- 45. <u>M. Watanabe</u>, S. Ozawa, J. Brillo, Thermophysical Properties Measurements of Liquid Alloys under Oxygen Influence in ISS (OXYTHERM Project), 31st International Symposium on Space Technology and Science, 2017年6月3-9日, 松山
- 46. <u>M. Watanabe</u>, Study of thermophysical properties and structure of liquid metals and molten oxides using levitation technique, International Conference on Frontiers in Materials Processing Applications, Research & Technologies, 2017年7月9-12日, Bordeaux, France (招待講演)
- 47. <u>渡邉匡人</u>、田口正二郎、内田光輔、袴田信也 溶融鉄と酸化物融体間の界面自由エネル ギー、日本鉄鋼協会第174 回秋季講演大会、2017年9月6-8日、札幌
- 48. <u>渡邉匡人</u> 無容器浮遊法を用いた高温融体熱物性計測、日本鉄鋼協会第174回秋季講演 大会、2017年9月6-8日、札幌
- 49. 内田光輔、<u>渡邉匡人</u>ガス浮遊法を用いたFe融体の熱物性測定、日本鉄鋼協会第174回秋 季講演大会、2017年9月6-8日、札幌
- 50. <u>M. Watanabe</u>, T. Tanaka, T. Tsukada, T. Ishikawa, H. Tamaru, Interfacial phenomena and thermophysical properties of molten steel and oxides, 7th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS-7), 2017年10月2-6日, Juan-les-Pins, France (Plenary講演)

- M. Watanabe, S. Hakamada, A. Nakamura, K. Uchida, S. Taguchi, F. Kargl, J. Brillo, D. Matson, R.W. Hyers, Thermophysical Property Measurement using Levitation Technique under Microgravity and on Ground, 7th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS-7), 2017年10月2-6日, Juan-les-Pins, France
- 52. S. Hakamada, K. Uchida, K. Onodera, <u>M. Watanabe</u>, F. Kargl, Container-less Measurement Technique of Molten Oxide Viscosity and Surface Tension on Ground, 7th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS-7), 2017年10月2-6日, Juan-les-Pins, France
- 53. A. Nakamura1, K. Tajima and <u>M. Watanabe</u>, Observation of surface and interface oscillation of core-shell dropletby using aerodynamic levitation, 7th International Symposium on Physical Sciences in Space, 2017年10月2-6日, Juan-les-Pins, France
- 54. S. Taguchi, S. Hakamada, K. Uchida, H. Hasome, Y. Wada, N. Hara, <u>M. Watanabe</u>, R. Takahashi, T. Tsukada, Y. Haraguchi, S. Kurata, T. Tanaka, Observation of core-shell droplet formation by molten oxide and iron melt under microgravity condition, 7th International Symposium on Physical Sciences in Space (ISPS-7), 2017年10月2-6日, Juan-les-Pins, France
- 55. N. Fujiwara、M. Tsubota, <u>M. Watanabe</u> In situ observation of self-assembly growth of NbSe3 ring crystal, The 7th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, 2017年10月 15-18日, Changchun, China
- 56. <u>渡邉匡人</u>、袴田信也、松下泰志 無容器浮遊法を使った高温融体の粘性測定、日本マイ クログラビティー応用学会第29回学術講演会、2017年10月25-27日、習志野
- 57. 田口正二郎, 袴田信也, 内田光輔, 羽染博道, 和田祐宜, 原直樹, 渡邉匡人, 高橋龍司, 塚田隆夫, 原口祐輔, 倉田星哉, 田中敏弘 微小重力環境下における溶融酸化物と鉄の 二重液滴形成の観察、日本マイクログラビティー応用学会第29回学術講演会、2017年10 月25-27日、習志野
- 58. 高橋龍司,上野翔也,庄司衛太,久保正樹,塚田隆夫,渡邉匡人 微小重力下での溶融 スラグ/溶鋼界面張力測定に及ぼす諸因子の影響 –数値シミュレーションによる検討、 日本マイクログラビティー応用学会第29回学術講演会、2017年10月25-27日、習志野
- 59. <u>渡邉匡人</u>,田口正二郎 微小重力環境下での界面張力測定、日本マイクログラビティー 応用学会第29回学術講演会、2017年10月25-27日、習志野
- 60. 中村藍莉,田島和稀,渡邉匡人 ガスジェット浮遊法を用いたコア・シェル液滴の振動 の観察と界面張力の測定、日本マイクログラビティー応用学会第29回学術講演会、2017 年10月25-27日、習志野
- 61. 袴田信也,内田光輔,<u>渡邉匡人</u>ガスジェット浮遊法を用いた酸化物の熱物性測定、日本マイクログラビティー応用学会第29回学術講演会、2017年10月25-27日、習志野
- 62. 渡邉匡人、袴田信也、内田光輔、田口正二郎 無容器浮遊法を用いた高温融体熱物性計 測、第38 回日本熱物性シンポジウム、2017年11月7-9日、つくば
- 63. 藤原直子、坪田雅功、<u>渡邉匡人</u> NbSe<sub>3</sub>の結晶成長のその場観察、第46回結晶成長国内 会議、2017年11月27-29日、浜松
- 64. <u>渡邉匡人</u>、内田光輔、小澤俊平、Brillo Juregen 酸素分圧制御下での無容器法による高 温融体熱物性測定、第32回宇宙環境利用シンポジウム、2018年1月15-16日、相模原
- 65. <u>渡邉匡人</u>、田口正二郎、中村藍莉、袴田信也 微小重力環境下での界面張力測定、第32 回宇宙環境利用シンポジウム、2018年1月15-16日、相模原
- 66. <u>M. Watanabe</u>, S. Hakamada, D. Siafakas and T. Matsushita, Wide Temperature Range Measurements of Molten Oxide Viscosity Using a Levitation Technique and Rotating Bob Method for Understanding the Glass Transition from the Viewpoint of Fragility, 20th Symposium on Thermopysical Properties, 2018年6月24-29日, Boulder, USA
- 67. <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Interfacial Tension and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides, 20th Symposium on Thermopysical Properties, 2018年6月24-29日, Boulder, USA
- 68. K. Uchida, S. Hakamada and <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Thermophysical Properties of High Temperature Liquid Metals and Alloys by Aerodynamic Levitation Combined with a Surface Oscillation Excitation System, 20th Symposium on Thermopysical Properties, 2018年6月24-29 日, Boulder, USA

- 69. <u>M, Watanabe</u>, Current status of thermophysical properties measurements by electrostatic levitation furnace (ELF) in ISS, The 15th Korea-Japan Joint Seminar on Space Environment Utilization Research, 2018年9月20日, 仙台
- 70. <u>渡邊匡人</u>,内田光輔,高温融体粘性の温度変化,日本鉄鋼協会高温物性値フォーラム研究会,2018年9月29-30日,仙台
- 71. <u>M. Watanabe</u>, Observation of interfacial phenomena between iron melt and molten oxides under microgravity, 69th International Astronautical Congress, 2018年10月1-5日, Bremen, Germany
- 72. <u>M. Wayanabe</u>, Thermophysical property measurement using levitation technique under microgravity and on ground, 69th International Astronautical Congress, 2018年10月1-5日, Bremen, Germany
- 73. M. Tsubota and <u>M. Watanabe</u>, Origin of invasion of dislocations into ring crystals in TaS3, The 6th Japan-China on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-6), 2018年10月22日, 大阪
- 74. 羽染博道, 渡邉匡人, 石川毅彦, 田丸晴香, 小山千尋,織田裕久, 猿渡英樹, 中村裕広, 国際宇宙ステーション (ISS) における静電浮遊炉による溶融酸化物の熱物性測定,日本 マイクログラビティ応用学会, 2018年10月29-31日, 岐阜
- 75. 内田光輔, 袴田信也, 渡邉匡人, ガス浮遊法を用いた高温金属融体の熱物性測定, 日本 マイクログラビティ応用学会, 2018年10月29-31日, 岐阜
- 76. <u>渡邉匡人</u>,石川毅彦, D. Matson, R. Wunderlich, H. J. Fecht, 微小重力環境での熱物性計 測実験,日本マイクログラビティ応用学会,2018年10月29-31日,岐阜
- 77. <u>渡邉匡人</u>, 液滴振動法による高温融体界面張力測定, 日本マイクログラビティ応用学 会, 講演会, 2018年10月29-31日, 岐阜
- 78. 坪田雅功, 渡邉匡人, 直流液中プラズマ法におけるプラズマ生成過程の解明, 第47回結 晶成長国内会議, 2018年11月1-3日, 仙台
- 79. <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Interfacial Tension between Iron Melt and Molten Oxide under Microgravity using Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in ISS, 12th Asian Microgravity Symposium 2018, 2018年11月12-16日, Zhuhai, China (Invited)
- 80. <u>M. Watanabe</u>, Temperature Dependence of High-Temperature Liquids Viscosity Measured by Levitation Technique, 12th Asian Microgravity Symposium 2018, 2018年11月12-16日, Zhuhai, China
- 81. H. Hasome, K. Uchida, <u>M. Watanabe</u>, M. Tsubota, T. Ishikawa, H. Tamaru, C. Koyama, H. Oda, H. Saruwatari, Y. Nakamura, Thermophysical Properties Measurements of Molten Oxides by Electrostatic Levitation Furnace in ISS, 12th Asian Microgravity Symposium 2018, 2018年11月 12-16日, Zhuhai, China
- 82. K. Uchida, S. Hakamada and <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Thermophysical Properties of High Temperature Liquid Metals and Alloys by Aerodynamic Levitation with Surface Oscillation Excitation System, 12th Asian Microgravity Symposium 2018, 2018年11月12-16日, Zhuhai, China
- 83. <u>渡邉匡人</u>,小澤俊平, Lee Joonho, Brillo Juregen, 無容器法による酸素分圧制御下で高 温融体熱物性測定,第33回 宇宙環境利用シンポジウム,2019年1月24-25日,相模原
- 84. <u>渡邉匡人</u>, 微小重力環境下での液滴振動計測, 第33回 宇宙環境利用シンポジウム, 2019 年1月24-25日, 相模原
- 85. <u>M. Watanabe</u>, Measurement of Interfacial Tension between Molten Oxides and Iron Melts using Levitation Technique, The 12th International Workshop on Subsecond Thermophysics (IWSSTP), 2019年6月3-6日, Cologne, Germany
- 86. <u>M. Watanabe</u>, T. Matsuhita, F. Kargl, Measurement of High-Temperature Liquid Viscosity by Aerodynamic Levitation Technique, The 12th International Workshop on Subsecond Thermophysics (IWSSTP), 2019年6月3-6日, Cologne, Germany
- 87. H. Hasome, <u>M. Watanabe</u>, M. Tsubota, T. Ishikawa, H. Tamaru, C. Koyama, H. Oda, H. Saruwatari, Y. Nakamura, Thermophysical Properties Measurements of Molten Oxides by Electrostatic Levitation Furnace in ISS, The 12th International Workshop on Subsecond Thermophysics (IWSSTP), 2019年6月3-6日, Cologne, Germany

- 88. <u>M. Watanabe</u>, Current Status of INTERFACIAL ENERGY Project: Interfacial Tension Measurement between Iron Melt and Molten Oxide using Electrostatic Levitation Furnace (ELF) in ISS, The 32th International Symposium on Space Technology and Science, 2019年6月16-21 日, 松山
- 89. M. Tsubota and <u>M. Watanabe</u>, Arrangement of dislocations into ring crystal of transition metal trichalcogenides, The 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19), 2019年7月31-8月4日, Keystone, USA.
- 90. <u>M. Watanabe</u>, Interfacial tension measurements using electrostatic levitation furnace (ELF) in ISS, 26th ELGRA Biennal Symposium and General Assembly, 2019年9月 2 4-27日, Granada, Spain
- 91. <u>M. Watanabe</u>, H. Hasome, K. Uchida, Surface oscillation of viscous droplet under microgravity and on ground, 26th ELGRA Biennal Symposium and General Assembly, 2019年9月 2 4-27 日, Granada, Spain
- 92. 坪田雅功, 渡邉匡人, 遷移金属トリカルコゲナイド系における液相成長によるリング形成, 第48回結晶成長国内会議(JCCG-48), 2019年10月29-31日, 大阪.
- 93. 羽染博道,<u>渡邉匡人</u>,石川毅彦,田丸晴香,小山千尋,織田裕久,猿渡英樹,中村裕広 国際宇宙ステーション (ISS) における静電浮遊炉を用いた溶融酸化物の熱物性測定,第 32回日本マイクログラビティ応用学会講演会,2019年10月23-25日,仙台
- 94. <u>M. Watanabe</u>, Electrostatic levitation experiments in ISS for interfacial tension measurements between iron melt and molten oxide -INTERFACIAL ENERGY Project-, 35th Annual Meeting of American Society for Gravitational and Space Research, 2019年11月20-23日, Denver, USA
- 95. 羽染博道、<u>渡邉匡人</u>、坪田雅功、石川毅彦、小山千尋、田丸晴香、織田裕久、猿渡英樹、 中村裕広, ISSにおいて無容器凝固した酸化物の表面モルフォロジーと内部組織観察, 第34回宇宙環境利用シンポジウム, 2019年1月21-22日, 相模原
- 96. M. Tsubota and <u>M. Watanabe</u>, Intermittent CDW current switching on one dimensional ring crystal in TaS<sub>3</sub>, 1 & 2DM Conference and Exhibition, 2020年1月28-29日, 東京

### [代表的な論文]

 K. Onodera, K. Tanaka, Y. Ishi, Y. Yamada, S. Nishikoori, H. Goto, <u>M. Watanabe</u>, A. Mizuno and T. Tanaka, Observation of compound drop formation of molten metal and oxide under microgravity conditions by parabolic flight experiments, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 33 (2016) 330218-1~8.

https://doi:10.15011/ijmsa.33. 330218

 M. Watanabe, K. Onodera, K. Tanaka, S. Taguchi, R. Serizawa, S. Hakamada, A. Nakamura, A. Mizuno, S. Ueno, T. Tsukada, H. Goto, T. Tanaka, H. Tamaru and T. Ishikawa, Interfacial Phenomena and Thermophysical Properties of Molten Steel and Oxides -Fundamental Research of Steel Processing using Electrostatic Levitation Furnace (ELF)-, Int. J. Microgravity Sci. Appl. 33 (2016) 330212-1~8. https://doi:10.15011/jasma.33.330212

### 高効率的不斉分子触媒の開発と新規機能性物質の創製

教授 秋山 隆彦 助教 宮川 雅道 (2019年6月まで) 助教 内倉 達裕 (2019年7月から)

### [目的]

医薬品,農薬には,光学活性な化合物が数多くあり,エナンチオマー間で異なる生理活性 を示す場合がある。そのため、これらの化合物を光学純度良く得る手法の一つである、不斉 合成反応の開発は,有機合成化学の分野において最も重要な研究課題の一つである。我々 は,(*R*)-BINOL 由来の環状リン酸ジエステル 1a がキラルブレンステッド酸として,優れた 不斉触媒能を有することを 2004 年に見出し,イミンに対するシリルエノラートの求核付加 反応である Mannich 型反応がエナンチオ選択的に進行し,対応するβ-アミノエステルが良 好な収率かつ高い光学純度で得られることを報告した<sup>1,2)</sup>。キラルリン酸1は,ホスホリル 基の酸素原子が塩基性部位として機能する,二官能基性の酸触媒であることも明らかにし

た。その後、キラルリン酸は世界中で爆発的に広がり、キラルリン酸をキ ラルブレンステッド酸として用いたエナンチオ選択的な不斉触媒反応 が、世界中の多くの研究者から報告されている。我々も、引き続きキ ラルリン酸を用いた不斉触媒反応を数多く報告してきた。本研究にお いては、これまでの研究をさらに発展させ、さらに優れた不斉触媒能 を有するキラルブレンステッド酸の開発および新たな不斉触媒反応の 開発を目指した。



#### [結果と考察]

キラルリン酸およびその金属塩を用いて,以下の不斉触媒反応を開発した。 1. 窒素上無置換のトリフルオロメチルケトイミンに対するインドールの Friedel-Crafts アル キル化反応

一般に窒素上無置換のケトイミンは不安 定であるが、トリフルオロメチル基の置換 したケトイミンは比較的安定であり、蒸留 等の操作により単離精製することが可能で ある。トリフルオロメチル基の置換した窒 素上無置換のケトイミンへのインドールの Friedel-Crafts アルキル化反応を検討したと ころ、リン酸 1b を用いることにより、対応 する付加体が良好な収率かつ不斉収率で得



られることがわかった。さらに、インドールよりも反応性の低いピロールとの反応を試みた。予想に反して、リン酸 1c を用いることにより、−78 °C においても効率良く反応が進行し、対応する付加体が高い収率かつ、極めて高い光学純度で得られることがわかった<sup>3)</sup>。興味深いことに、窒素上に 4-メトキシフェニル (PMP) 基の置換したケトイミンは反応温度を

室温まで上げても全く反応しなかった。すなわち,本反応においては,窒素上無置換のケト イミンは,窒素上にアリール基の置換したケトイミンよりも高い反応性を有していること が明らかになった。

2 ニトロアルケンに対するインドールの Friedel-Crafts アルキル化反応

インドールのニトロアルケ ンに対する Friedel-Crafts アル キル化反応は,光学活性なイ ンドール誘導体を合成する優 れた反応の一つである。我々 はすでに,インドールと,ニト ロスチレンおよびメトキシカ ルボルニル基の置換したニト ロスチレンに対する Friedel-



Crafts アルキル化反応が、リン酸 1d および 1b により効率よく触媒されることを報告してい る 4)。今回、トリフルオロメチル基の置換したニトロアルケン誘導体に対するインドールの Friedel-Crafts アルキル化反応を試みた。これまでの反応においては、キラルリン酸が効率的 に機能していたが、トリフルオロメチル基の置換したケトイミンに対するインドールの Friedel-Crafts アルキル化反応は全く進行しなかった。そこで、リン酸の金属塩を検討した結 果、リン酸カルシウム塩 2 が効果的であることがわかった。すなわち、リン酸カルシウム塩 2 を用いることにより、トリフルオロメチル基の置換したニトロスチレン誘導体に対するイ ンドールの Friedel-Crafts アルキル化反応が効率よく進行し、対応する付加体が光学純度良 く得られた<sup>5)</sup>。さらに、2 は、これまで反応性が低いと考えていたアルキル基の置換したニ トロスチレン誘導体に対してもルイス酸触媒として効果的であることがわかった。本手法 により、第四級炭素骨格が高い光学純度で合成することができた。



3. [1,5]水素移動を伴う分子内酸化還元反応

これまで、[1,5]水素移動に引き続く環化反応(internal redox reaction)による環状化合物の 合成反応を報告してきた。本研究では、2回の internal redox reaction による三環性化合物の 不斉合成を目指した。すなわち、N-ジベンジルアミノ基を有するシンナミリデンマロナート に対しリン酸マグネシウム塩3を作用させると2回の internal redox reaction が進行し、対応 する三環性化合物が87% ee で得られた。さらに、N-ビス-4-ブロモベンジルアミノ基を有 するシンナミリデンマロナートを用いると、まず internal redox reaction が進行し、対応する テトラロン誘導体が得られた。続いて、Yb(OTf)3を作用すると2回目の internal redox reaction が進行し、対応する三環性化合物が96% ee で得られた。。



4. ベンゾチアゾリン誘導体を水素供与体として用いた水素移動型還元反応

PMP.

我々はベンゾチアゾリンが優れた水素供与体と して機能し、キラルリン酸存在下、ケトイミンに対 する水素移動型の還元反応が効率よく進行するこ とを見出している<sup>7)</sup>。ベンゾチアゾリンは、水素を 供与することにより、芳香環であるベンゾチアゾー ルが生成することが駆動力となって本還元反応は

進行する。また,ベンゾチ アゾリンの窒素上の水素 原子がキラルリン酸のホ スホリル基と水素結合を



形成することも,理論化学計算により明らかになっている。今回,アルキニル基の置換した ケトイミンの水素移動型還元反応が,4-ニトロフェニル基の置換したベンゾチアゾリン及び キラルリン酸 1d を用いることにより効率的に進行し,対応するプロパルギルアミン誘導体 が高い収率かつ高い光学純度で得られることを見出した<sup>8</sup>。窒素上の4-メトキシフェニル (PMP) 基は, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] (CAN)を用いることにより,酸化的に除去することが可能 である。

5.2-位置換ベンゾチアゾリンを用いたラジカル移動反応

ベンゾチアゾリンがキラルリン酸と共に用い ることにより,優れた水素供与体として機能す ることを見出したが,





2 位にアルキル基を導入したベンゾチアゾリンがアルキル移動反応剤として機能すること を見出した<sup>9</sup>。すなわち,2-ベンジル-2-フェニルベンゾチアゾリンがを光酸化還元触媒(PC) 存在下,可視光を照射することにより、ベンジリデンマロノニトリルに対するベンジル基の ラジカル移動反応が効率良く進行し、対応するベンジル体が収率よく得られることを見出 した。種々の実験により、ベンジルラジカル種を経て反応が進行していると考えられる。本 反応は、ベンジル基に加えて、ベンゾイル基の移動反応も効率良く進行した。

### [まとめ]

(*R*)-BINOL 由来のリン酸 1 およびその金属塩 2,3 を不斉触媒として用いることにより, 様々な不斉触媒反応を開発することができた。3,3'-位の置換基を選択することが必要である が,最適の 3,3'-置換基を導入したリン酸ならびにリン酸金属塩を用いることにより,高い不 斉誘起が実現した。さらに,新たな不斉触媒反応の開発が期待されるとともに,より触媒活 性の高い不斉触媒の開発が望まれる。また,ベンゾチアゾリンがラジカル反応における新た なアルキル化剤,アシル化剤と機能することも見出した。

### [引用文献]

- 1. Akiyama, T.; Itoh, J.; Yokota, K.; Fuchibe, K. (2004) Enantioselective Mannich-type Reaction Catalyzed by a Chiral Brønsted Acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 1566-1568.
- 2. Akiyama, T. (2007) Stronger Brønsted Acids. Chem. Rev. 107, 5744-5758.
- Miyagawa, M.; Yoshida, M.; Kiyota, Y.; Akiyama, T. (2019) Enantioselective Friedel–Crafts Alkylation Reaction of Heteroarenes with N-Unprotected Trifluoromethyl Ketimines by Means of Chiral Phosphoric Acid. *Chem. Eur. J.* 25, 5677-5681.
- Itoh, J.; Fuchibe, K.; Akiyama, T. Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation of Indoles with Nitroalkenes-Cooperative Effect of MS 3Å. (2008) *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 4016-4018. Mori, K.; Wakazawa, M.; Akiyama, T. (2014) Stereoselective construction of all-carbon quaternary center by means of chiral phosphoric acid: highly enantioselective Friedel–Crafts reaction of indoles with β,β-disubstituted nitroalkenes. *Chem. Sci.* 5, 1799-1803.
- Ibáñez, I.; Kaneko, M.; Kamei, Y.; Tsutsumi, R.; Yamanaka, M.; Akiyama, T. (2019) Enantioselective Friedel–Crafts Alkylation Reaction of Indoles with α-Trifluoromethylated β-Nitrostyrenes Catalyzed by Chiral BINOL Metal Phosphate. ACS Catal. 9, 6903-6909.
- Mori, K.; Isogai, R.; Kamei, Y.; Yamanaka, M.; Akiyama, T. (2018) Chiral Magnesium Bisphosphate Catalyzed Asymmetric Double C(sp<sup>3</sup>)–H Bond Functionalization Based on Sequential Hydride Shift/Cyclization Process, *J. Am. Chem. Soc.* 140, 6203-6207.
- Zhu, C.; Saito, K.; Yamanaka, M.; Akiyama, T. (2015) Benzothiazoline: Versatile Hydrogen Donor for Organocatalytic Transfer Hydrogenation, *Acc. Chem. Res.* 47, 388-398.

- 8. Miyagawa, M.; Takashima, K.; Akiyama, T. (2018) Asymmetric Reduction of Trifluoromethyl Alkynyl Ketimines by Chiral Phosphoric Acid and Benzothiazoline. *Synlett 29*, 1607-1610.
- 9. Uchikura, T.; Moriyama, K.; Toda, M.; Mouri, T.; Ibáñez, I.; Akiyama, T. (2019) Benzothiazolines as Radical Transfer Reagents: Hydroalkylation and Hydroacylation of Alkenes via Radical Generation under Photoirradiation Conditions, *Chem. Commun.* 55, 11171-11174.

# [雑誌論文]

- K. Mori, M. Kobayashi, T. Itakura, <u>T. Akiyama</u> (2015) Enantioselective Synthesis of Chiral Biaryl Chlorides/Iodides by a Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Sequential Halogenation Strategy, *Adv. Synth. Catal.* 357, 35-40. 査読有
- 2. C. Zhu, K. Saito, M. Yamanaka, <u>T. Akiyama</u> (2015) Benzothiazoline: Versatile Hydrogen Donor for Organocatalytic Transfer Hydrogenation, *Acc. Chem. Res.* 47, 388-398. 査読有
- 3. P. Bario, E. Rodriguez, K. Saito, S. Fustero, <u>T. Akiyama</u> (2015) γ-Silylboronates in the Chiral Brønsted Acid-catalyzed Allylboration of Aldehydes, *Chem. Commun.* 51, 5246-5249. 査読有
- 4. K. Mori, N. Umehara, <u>T. Akiyama</u> (2015) Synthesis of 1-Trifluoromethyl-3-Aryltetrahydroisoquinolines by Brønsted Acid Catalyzed C(sp<sup>3</sup>)–H Bond Functionalization, *Adv. Synth. Catal.* 357, 901-906. 査読有
- 5. K. Saito, Y. Moriya, <u>T. Akiyama</u> (2015) Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric Synthesis of 2-Substituted 2,3-Dihydro-4-Quinolones by Protecting Group Free Approach, *Org. Lett.* 17, 3202-3205. 査読有
- 6. K. Saito, K. Kondo, <u>T. Akiyama</u> (2015) B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Hydrodesulfurization Using Hydrosilanes–Metal-Free Reduction of Sulfides, *Org. Lett.* 17, 3366-3369. 査読有
- 7. <u>T. Akiyama</u>, K. Mori (2015) Stronger Brønsted Acids; Recent Progress, *Chem. Rev. 115*, 9277-9306. 査読有
- 8. K. Mori, A. Miyake, <u>T. Akiyama</u> (2015) Enantioselective Synthesis of Fused Heterocycles with Contiguous Stereogenic Centers by Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Symmetry Breaking, *Chem. Commun. 51*, 16107 16110. 査読有
- 9. K. Saito, H. Miyashita, <u>T. Akiyama</u> (2015) Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Oxidative Kinetic Resolution of Cyclic Secondary Amine Derivatives including Tetrahydroquinolines by Hydrogen Transfer to Imines, *Chem. Commun. 51*, 16648-16651. 査読有
- 10. T. Yamada, K. Saito, <u>T. Akiyama</u> (2016) Transformation of Trifluorotoluenes Triggered by Titanium Chloride(IV) Catalyzed Hydrodefluorination Using Hydrosilanes, *Adv. Synth. Catal.* 358, 62-22. 査読有
- 11. K.-H. Kim, <u>T. Akiyama</u>, C.-H. Cheon (2016) Why Benzothiazoline Cannot Be as Effective as Hantzsch Ester as a Hydrogen Donor in Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Reductive Amination of Ketones? *Chem. Asian J. 11*, 274-279. 査読有
- 12. K. Saito, <u>T. Akiyama</u> (2015) Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Kinetic Resolution of Indolines Based on Self-Redox Reaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 3148–3152. 査読有
- 13. <u>T. Akiyama</u> (2016) What Was Known for Chiral Phosphoric Acid Derivatives Before 2004?, *Synlett 27*, 542-545.
- 14. K. Horiguchi, E. Yamamoto, K. Saito, M. Yamanaka, <u>T. Akiyama</u> (2016) Dynamic Kinetic Resolution Approach for Asymmetric Synthesis of Tetrahydrobenzodiazepines Using Transfer Hydrogenation by Means of Chiral Phosphoric Acid, *Chem. Eur. J. 22*, 8078-8083. 査読有
- 15. K. Mori, T. Itakura, <u>T. Akiyama</u> (2016) Enantiodivergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution Strategy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 11642-11646. 査読有

- 16. T. Suga, S. Iizuka, <u>T. Akiyama</u> (2016) Versatile and Highly Efficient Oxidative C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Functionalization of Tetrahydroisoquinoline Promoted by Bifunctional Diethyl Azodicarboxylate (DEAD): Scope and Mechanistic Insights, *Org. Chem. Frontier.* 3, 1259 1264. 査読有
- 17. K. Mori, H. Kishi, <u>T. Akiyama</u> (2017) Highly Efficient Kinetic Resolution of PHANOL by Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Asymmetric Acylation, *Synthesis*, 49, 365-370. 査読有
- K. Saito, T. Umi, T. Yamada, <u>T. Akiyama</u> (2017) Niobium(V)-Catalyzed Defluorinative Triallylation of α,α,α–Trifluorotoluene Derivatives by Triple C-F Bond Activation, *Org. Biomol. Chem. 15*, 1767-1770. 査読有
- 19. M. Miyagawa, <u>T. Akiyama</u> (2018) Tishchenko Reaction Using Substoichiometric Amount of Metallic Zinc, *Chem. Lett.* 47, 78-81. 査読有
- 20. A. Cayuelas, O. Olatz Larrañaga, V. Selva, T. Nájera, <u>T. Akiyama</u>, J. M. Sansano, A. de Cózar, J. I. Miranda, F. P. Cossío, (2018) Cooperative Catalysis with Coupled Chiral Induction in 1,3-Dipolar Cycloadditions of Azomethine Ylides, *Chem. Eur. J. 24*, 8092-8097. 査読有
- 21. M. Miyagawa, K. Takashima, <u>T. Akiyama</u>, (2018) Asymmetric Reduction of Trifluoromethyl Alkynyl Ketimines by Chiral Phosphoric Acid and Benzothiazoline, *Synlett. 29*, 1607-1610 査読 有
- 22. K. Mori, R. Isogai, Y. Kamei, M. Yamanaka, <u>T. Akiyama</u>, (2018) Chiral Magnesium Bisphosphate Catalyzed Asymmetric Double C(sp<sup>3</sup>)-H Bond Functionalization Based on Sequential Hydride Shift/Cyclization Process, *J. Am. Chem. Soc. 140*, 6203-6207. 査読有
- 23. K. Mori, N. Umehara, <u>T. Akiyama</u>, (2018) Highly Diastereoselective Synthesis of Tricyclic Fused-Pyrans by Sequential Hydride Shift Mediated Double C(sp<sup>3</sup>)–H Bond Functionalization, *Chem. Sci.* 9, 7327-7331査読有
- 24. M. Miyagawa, T. Ishikawa, K. Shinkai, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Ligand-Free Trifluoromethylation of Iodoarenes by Use of 2-Aryl-2-trifluoromethylbenzimidazoline as New Trifluoromethylating Reagent, *J. Fluorine Chem. 219*, 29-31. 査読有
- 25. M. Miyagawa, R. Yamamoto, N. Kobayashi, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Reduction of Nitroarenes to Anilines with Benzothiazoline: Application to Enantioselective Synthesis of 2-Arylquinoline Derivatives, *Synlett 30*, 499-502. 査読有
- 26. R. Tamura, E. Kitamura, R. Tsutsumi, M. Yamanaka, <u>T. Akiyama</u>, K. Mori, (2019) Diastereoselective Synthesis of CF<sub>3</sub>-substituted Spiroisochromans by [1,5]-Hydride Shift/Cyclization/Intramolecular Friedel-Crafts Reaction Sequence, *Org. Lett.* 21, 2383-2387. 査 読有
- 27. M. Miyagawa, M. Yoshida, Y. Kiyota, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Heteroarenes with *N*-Unprotected Trifluoromethyl Ketimines by Means of Chiral Phosphoric Acid, *Chem. Eur. J.* 25, 5677-5681. 査読有
- 28. I. Ibáñez, M. Kaneko, Y. Kamei, R. Tsutsumi, M. Yamanaka, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indoles with α-Trifluoromethylated-βnitrostyrenes Catalyzed by Chiral BINOL Metal Phosphate, ACS Catal. 9, 6903-6909. (highlighted in Synfacts) 査読有
- 29. Y. Jin, Y. Honma, M. Miyagawa, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Enantioselective Synthesis of 1-Substituted 1,2,3,4-Tetrahydroisoquinolines *via* the 1,3-Dipolar Cycloaddition by Chiral Phosphoric Acid, *Synlett 30*, 1541-1545. 査読有
- 30. T. Uchikura, K. Moriyama, M. Toda, T. Mouri, I. Ibáñez, <u>T. Akiyama</u>, (2019) Benzothiazolines as Radical Transfer Reagents: Hydroalkylation and Hydroacylation of Alkenes via Radical Generation under Photoirradiation Conditions, *Chem. Commun. 55*, 11171-11174. (Featured in Front Cover Picture) 査読有

# [図書]

- 1. <u>秋山隆彦</u> (2017) キラルブレンステッド酸触媒を用いた水素移動型還元反応(特集 有 機分子触媒がもたらす新しい有機合成の形),ファインケミカル, CMC 出版 46(3), 6-11.
- 2. 富岡、西郷、香月、監訳、森聖司・伊藤芳雄・和田猛・<u>秋山隆彦</u>・佐々木茂貴・茶谷直 人・進藤充・杉原多公道・野崎京子・千田憲孝・伊藤忍・中谷和彦・砂塚俊明共訳(2016) ブルース 有機化学概説(第3版)、化学同人
- 3. 岩澤伸治監訳、<u>秋山隆彦</u>・市川淳士・金井求・後藤敬・豊田真司・林高史 共訳、(2017) クライン 有機化学 David R. Klein 著、東京化学同人
- 4. <u>秋山隆彦</u>監修, (2018) キラルブレンステッド酸触媒を用いた不斉触媒反応, 有機分子 触媒の開発と工業利用, CMC 出版.
- 5. <u>秋山隆彦</u> (2019) キラルブレンステッド酸触媒を用いた不斉合成反応,特集:有機触媒 の多彩な魅力,化学工業,70,673-677 化学工業社.
- 6. <u>Akiyama, T.</u> (2020) Organocatalysis in Organofluorine Chemistry, in Frontiers of Organofluorine Chemistry, Edited by Ojima, I., World Scientific, 2020. pp 343-383.

# [学会発表]

- 1. <u>秋山隆彦</u> (2015) キラルリン酸触媒反応の新展開:水素結合ネットワークによりどこ まで立体制御が可能か,平成27年度前期(春季)有機合成化学講習会、2015年6月15日、 東京、招待講演
- 2. <u>T. Akiyama (2015)</u> Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, XIV ICSN Smposium, June 18-19, 2015, Gif-sur-Yvette, France. 招待講演
- 3. <u>T. Akiyama</u> (2015) Transfer Hydrogenation Reactions of Ketimines by Means of Chiral Phosphoric Acid, The 39th Naito Conference on the Chemistry of Organocatalysts, hosted by Prof. Keiji Maruoka, July 6-9, 2015, CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom Sapporo, Japan. 招待 講演
- 4. <u>T. Akiyama</u> (2015) Enantioselective Synthesis of Organofluorine Compounds by Means of Chiral Phosphoric Acid, IUPAC 2015, 45th World Chemistry Congress, hosted by Professor Chulbom Lee, August 9-14, 2015, BEXCO, Busan, Korea. 招待講演
- 5. <u>T. Akiyama</u> (2015) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, 21st International Symposium on Fluorine Chemistry, August 23-28, 2015, Como, Italy. 招待講演
- 6. <u>T. Akiyama</u> (2015) Stereoselective Synthesis of CF<sub>3</sub>-containing Heterocycles based on the Internal Redox Reaction, 9th French-Japanese Seminar on Fluorine, hosted by Professor F. Guittard, August 30-September 1, 2015, Nice, France. 招待講演
- 7. <u>T. Akiyama</u> (2015) Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Transfer Hydrogenation Reactions, The 6th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists, September 6-9, 2015, Akiu Resort Hotel Crescent, Sendai. 招待講演
- 8. <u>T. Akiyama</u> (2015) Stereoselective Synthesis of Heterocycles Based on the Internal Redox Reaction, DOMINOCAT 1 Symposium, September 9-11, 2015, Aachen, Germany. 招待講演
- 9. <u>秋山隆彦</u> (2015) キラルリン酸触媒の開発と不斉触媒反応への展開,有機合成化学協 会関東支部ミニシンポジウム、2015年10月9日、千葉、招待講演
- 10. <u>T. Akiyama</u> (2015) Enantioselective Synthesis of Chiral Biaryls by Means of Chiral Phosphoric Acid, Recent Trends in Organocatalysis, Pacifichem2015, December 15-20, 2015, Honolulu, Hawai, USA. 招待講演
- 11. <u>T. Akiyama</u> (2015) Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indoles by Means of Chiral Phosphoric Acid, New Horizons of Process Chemistry by Scalable Reactions and Technologies, Pacifichem2015, December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA. 招待講演
- 12. <u>秋山隆彦</u> (2015) キラルリン酸を用いた不斉触媒反応:水素結合ネットワークにより どこまで立体制御が可能か,研究開発専門委員会「有機分子触媒による高度分子変換 技術」講習会、2016年1月21日、大阪、招待講演

- 13. <u>T. Akiyama</u> (2016) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, The 25th French-Japanese Symposium on Medicinal and Fine Chemistry, May 15-18th, Tama, Tokyo, Japan. 招 待講演
- 14. <u>T. Akiyama</u> (2016) Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Enantioselective Reactions, Award Address at Cope Award Symosium, Philadelphia, August 23rd, Philadelphia, PA, USA. 招待講演
- 15. <u>T. Akiyama</u> (2016) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, New Perspectives in Asymmetric and Organometallic Synthesis 7th Edition, October 27-28, 2016, Valencia, Spain. 招待講演
- 16. <u>T. Akiyama</u> (2016) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals, (C&FC2016), November 13, 2016, Taipei, Taiwan. 招待講演
- 17. <u>秋山隆彦</u> (2016) 酸触媒を用いた不斉合成反応:水素結合ネットワークによる立体の 制御,第6回化学フェスタ2016 文科省科研費 新学術領域研究「有機分子触媒」特別 企画:有機分子触媒による未来型分子変換、2016年11月16日、東京、依頼講演
- 18. <u>T. Akiyama</u> (2016) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, 26th Symposium on Optically Active Compunds, November 25, 2016, Tokyo. 招待講演
- <u>T. Akiyama</u> (2017) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indole with β-Arylβ-CF<sub>3</sub>-nitroalkene, 23rd Winter Fluorine Conference, January 19, 2017. Clearwater Bay, Florida, USA.
- 20. <u>T. Akiyama</u> (2017) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, The 4th EOC Symosium, Asymmetric Synthesis: the Methods and Applications, July 15, 2017, Nankai University, Tianjian, China. 招待講演
- 21. <u>T. Akiyama</u> (2017) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, SUSTech Chemical Sciences Lectureship, Southern University of Science and Technology of China, hosted by Professor Xin-Yuan Liu, October 20, 2017, Shenzhen, China. 招待講演
- 22. <u>秋山隆彦</u> (2017) キラルリン酸の開発と新展開,第48回中部化学関係学協会支部連合 秋季大会(岐阜)特別討論会 躍進する有機化学、2017年11月11日、岐阜、招待講演
- 23. <u>秋山隆彦</u> (2018) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開,有機合成化学協会賞受賞講演、2018年2月15日、東京、招待講演
- 24. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Qingdao Agricultural University, Qingdao, China. 招待講演
- 25. <u>T. Akiyama</u> (2018) Enantioselective Synthesis of Fluorinated Compounds by Means of Chiral Phosphoric Acid, 6th International Symposium on Organofluorine Compounds in Biomedical, Organic Materials and Agricultural Sciences (Nanjing Fluorine Days), May 20-24, 2018, Nanjing, China 招待講演 (Plenary lecture)
- 26. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, University of Paris Sud, June 8th, 2018, Paris, France. 招待講演
- 27. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, University of Strasbourg, June 12th, 2018, Strasbourg, France. 招待講演
- 28. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Yale University, July 13th, New Haven, Conneticut, USA. 招待講演
- 29. <u>秋山隆彦</u> (2018) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開, 早稲田大 学、2018 年 8 月 22 日、東京、招待講演
- <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Minisymposium New Directions and Development in Organocatalysis, University of Bologna, September 14th, 2018, Bologna, Italy. 招待講演
- <u>T. Akiyama</u>, Kaneko, M.; Sanchez, I. (2018) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indole with Nitroalkenes by Means of Chiral Phosphoric Acid Metal Salt: Construction of Quaternary Carbon Center, XXII International Conference on Organic Synthesis, September 16-21, 2018, Florence, Italy

- 32. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Ruhr University of Bochum, October 12th, Bochum, Germany, 招待講演
- 33. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Ruhr Cologne University, October 15th, Cologne, Germany, 招待講演
- 34. <u>T. Akiyama</u> (2018) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indole with Nitroalkenes by Means of Chiral Phosphoric Acid, International Symposium on Organic Reactions 2018 (ISOR 2018), National Chiao Tung University (國立交通大學), November 22-24, 2018, Hsinchu, Taiwan, 招待講演
- 35. <u>T. Akiyama</u> (2018) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals, (C&FC2019), December 11th, 2018, Bangkok, Thailand, 招待講演
- 36. <u>秋山隆彦</u> (2019) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開,東京工業 大学、2019 年 1 月 1 1 日、横浜、招待講演
- 37. <u>秋山隆彦</u> (2019) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開, 関西学院 大学、2019 年 2 月 28 日、兵庫、招待講演
- 38. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, East China Normal University, March 11th, China, 招待講演
- 39. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Soochow University, March 12th, China,招待講演
- 40. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Shanghai Jiaotong University, March 13th, China, 招待講演
- 41. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Shanghai Tech University, April 10th, China, 招待講演
- 42. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Fudan University, March 12th, China, 招待講演
- 43. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, University of Geneva, May 10th, Switzerland, 招待講演
- 44. <u>T. Akiyama (2019)</u> Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Columbia University, May 21st, New York, USA, 招待講演
- 45. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Princeton University, May 22nd, Princeton, USA,招待講演
- 46. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, TexSyn IV, Baylor University, May 24th, 2019, Waco, Texas, USA, 招待講演
- 47. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, University of Oviedo, July 2nd, Princeton, USA, 招待講演
- <u>T. Akiyama</u> (2019) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Rection of Trifluoromethylated N-H Ketimine with Heteroarenes by Means of Chiral Phosphoric Acid, 21st European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2019), July 14-18th, 2019, Vienna, Austria
- <u>T. Akiyama</u> (2019) Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Heteroarenes to Trifluoromethylated N-H Ketimine, 19th European Symposium on Fluorine Chemistry, August 25-31, 2019, Warsaw, Poland
- 50. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, Polish Academy of Science, August 30th, 2019, Warsaw, Poland, 招待講演
- 51. <u>秋山隆彦</u> (2019) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開,立教大学、 2019 年 9 月 11 日、東京、招待講演
- 52. <u>秋山隆彦</u> (2019) キラルブレンステッド触媒の開発と不斉触媒反応への展開,第3回日 本プロセス化学会 東海地区フォーラム (9月27日)(名古屋工業大学)名古屋、 招待講演
- 53. <u>T. Akiyama</u> (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, The University of Rennes, October 15th, Rennes, France, 招待講演
- 54. T. Akiyama (2019) Recent Progress in the Chiral Phosphoric Acid Catalysis, T Shandong

University (山東大学), October 22nd, 2019, Jinan (済南), China, 招待講演

- 55. <u>T. Akiyama</u> (2019) Enantioselective Reactions Catalyzed by Chiral Phosphoric Acid, The 18th Asian Chemical Congress, IUPAC ChemRAWN Symposium, December 12th, 2019, Taipei, Taiwan, 招待講演
- 56. <u>T. Akiyama</u> (2019) Enantioselective Reactions Catalyzed by Chiral Phosphoric Acid, Florida Heterocyclic Conference (FloHet2020), March 1st-4th, 2020, Gainesville, Florida, USA, 招待 講演(Plenary lecture)

# [代表的な論文]

- K. Mori, T. Itakura, T. Akiyama, Enantiodivergent Atroposelective Synthesis of Chiral Biaryls by Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution Strategy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 11642-11646. <u>https://doi.org/10.1002/anie.201606063</u>
- I. Ibáñez, M. Kaneko, Y. Kamei, R. Tsutsumi, M. Yamanaka, T. Akiyama, Enantioselective Friedel-Crafts Alkylation Reaction of Indoles with α-Trifluoromethylated-□-nitrostyrenes Catalyzed by Chiral BINOL Metal Phosphate, ACS Catal. 2019, 9, 6903-6909. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01811

# 特異な機能を持つ新規有機典型金属化合物の創製 ~ゲルマニウム-酸素結合を基本骨格とする化合物の異常な反応性と それを用いた機能性材料の創製~

- 教授 持田 邦夫
- 助教 猪股 航也

(両名とも 2017 年度まで)

ゲルマニウムーゲルマニウム、ゲルマニウムー異元素を持つゲルマニウム化合物を合成し、その物性及び化学反応性を有機化学的手法と物理的手法を融合させていろいろ調べた。その結果、最近、ゲルマニウムー酸素結合をもつ有機ゲルマニウム化合物に、ゲルマニウム化合物独自の物性及び反応性を示すことが分かり、それを用いた機能性材料の検討を行ったので報告する。

1)水に可溶な有機ゲルマニウム化合物の合成



ゲルマニウム上にメチル基、エチル基を持ち、Ge-O 結合をもつ化合物<u>1</u>~<u>3</u>は、水に可溶な有機ゲルマニウム化合物であることが初めてわかった。詳細は現在検討中であるが、Ge-O 結合は極性があり、水と相互作用するのが原因であると現時点では考えている。

2) 光照射による環状ゲルモキサンの環縮小反応

鎖状ゲルモキサンは低圧水銀ランプで光照射をすると、Ge-0 結合の開裂が起 き、対応するゲルミルラジカル及びオキシラジカルを生成する。この挙動はエ ーテルと同じである。しかし、Si-0 結合は開裂が起きず、ケイ素上の置換基の 開裂を生じる。この挙動は14族元素─酸素結合の結合解離エネルギーの強さ で理解できる。一方、環状エーテル、シロキサン化合物は原則、鎖状化合物と 同じ光反応を行う。しかし、環状ゲルモキサンは、ゲルマノン発生を伴う特異 な環縮小反応を行う。

ゲルマニウム上の置換基がメチル基の8員環ゲルモキサンを低圧水銀ランプ で光照射すると、6員環ゲルモキサンへの環縮小反応が観察される<sup>1)</sup>。ただし、 6員環ゲルモキサンの光照射による4員環への環縮小反応は起きない。



興味あることに4員環ケルモキサンの光照射により、ゲルマノン、Ge=O化学種を生成する<sup>2)</sup>。

3) アルカリ金属陽イオンとの相互作用

アルカリ金属陽イオンと環状ゲルモキサン化合物との相互作用を、 TOF-MSとNMRを用いて検討した。1、4-ジオキサン類縁体<u>2</u>と様々なア ルカリ金属塩と相互作用を行う。これらの相互作用はNMRの化学シフトの移 動でもナトリウム金属カチオンで確認できた。ナトリウム金属陽イオンと環状 ゲルモキサン<u>2</u>の相互作用の様子をGaussian03ソフトを用いて計算した。金 属塩は環状ゲルモキサン<u>2</u>の酸素原子と相互作用した構造が安定な形であるこ とがわかった。環状ゲルモキサン2は水中では不安定で、分解する。

ゲルモキサンに包摂されたアルカリ金属塩は通常のアルカリ金属と比較し、 特異な反応性が期待できる。有機合成への展開を検討中である。

4) ガン細胞に対する生理活性試験

細胞の培養には住友ベークライト社製の Prime Surface MS-9096U ウエルプ レートを測定し、測定には Screen 社製の 3D 細胞スキャナーである Cell3iMager を用いた。細胞株には大腸がん細胞(HCT116)を使用し、培地には DMEM に FBS を終濃度10%、Penicillin-Streptomycin を終濃度1%となるように添加 した。細胞はアッセイの細胞播種目に70-90%コンフルエントになるよう



に継代し、調整した。その結果、1、4-ジオキサンのゲルマニウム類縁体、

ゲルマニウム上の置換基がメチル、エチル基の場合、効果的な抗がん作用があることが分かった。エチル基の場合、特に効果が顕著である。現在、水に可溶でさらに良い活性の高いゲルマニウム化合物を合成している。

**謝辞**:計算機化学の実験は学習院大学石井菊次郎名誉教授と帝京科学大学仲山 英之教授、ガン細胞の研究は東工大の中村浩之教授との共同研究である。これ らの方々に感謝する。

# [引用文献]

- 1) V.N. Khabashesku, S. E. Boganov, K. N. Kudin, J. L. Margrave, O. M. Nefedov (1998) Organometallics, **17**, 5041.
- N. Tokitoh, K. Kishikawa, R. Okazaki, T. Sasamori, N. Nakata, N. Takeda (2002) Polyhedron, 21, 563.

### [雑誌論文]

- H. Arii, K. Nakabayashi., <u>K. Mochida</u>, T. Kawashima (2016) Intramolecular chain hydrosilyation of alkenylphenylsilanes using a silyl cation as a chain career. Molecules, **21**, 999.
- H. Arii, Y. Yano, K. Nakabayashi, S. Yamaguchi, Y. Yamamura, <u>K. Mochida</u>, T. Kawashima (2016) Regioselective and stereospecific dehydrogenerative annulation utilizing silylium ion-activated alkynes, J. Org. Chem., **81**, 6314-6319.
- 3) H. Arii, K. Nakabayashi, <u>K. Mochida</u>, T. Kawashima (2017) Synthesis of  $\pi$ -extended siloles using intramolecular chain hydrosiylation, Synthesis, **49**, 4599-4605.

[学会発表]

- <u>持田邦夫</u>、第20回ケイ素化学協会シンポジウム、ケイ素化学協会賞受賞講
   演 「不安定ゲルマニウム化合物の構造と反応性」、2016年10月7日
   ~8日、安芸グランドホテル、広島、招待講演
- 2) 穴澤絵美、猪股航也、<u>持田邦夫</u>、「ゲルマノン生成を伴う、環状ゲルモキサンの漸次光縮小反応」、第20回ケイ素化学協会シンポジウム、2016年10月7日~8日、安芸グランドホテル、広島
- 3) 高野沙也加、猪股航也、<u>持田邦夫</u>、「1)アルカリ金属陽イオンの補足、2) 抗がん作用、など特異な性質を持つ1、4-ジオキサンのゲルマニウム類縁 体の合成と反応」、第20回 ケイ素化学協会シンポジウム、2016年10 月7日~8日、安芸グランドホテル、広島
- 4)本松美麗、猪股航也、<u>持田邦夫</u>、「カチオン性メタロゲル未練と地磯化合物 類との反応」、第20回ケイ素化学協会シンポジウム、2016年10月7 日~8日、安芸グランドホテル、広島、ポスター賞(英国化学協会、Chem. Commun.賞)
- 5) 金丸聡美、猪股航也、<u>持田邦夫</u>、"Oxidation Reactions of Ge-Ge Bonds with Peroxides and Pd Complexes"、第21回ケイ素化学協会シンポジウム、201 7年10月27日~28日、蔵王ロイヤルホテル、宮城
- 6) 矢吹峻作、猪股航也、<u>持田邦夫</u>、"Syntheses, Structures and Reactivity of Chlorogermylenes with N-P and P-P Bidentate Ligands"、第21回ケイ素化学協 会シンポジウム、2017年10月27日~28日、蔵王ロイヤルホテル、 宮城

# [代表的な論文]

H. Arii, Y. Yano, K. Nakabayashi, S. Yamaguchi, Y. Yamamura, <u>K. Mochida</u>, T. Kawashima (2016) Regioselective and stereospecific dehydrogenerative annulation utilizing silylium ion-activated alkynes, J. Org. Chem., **81**, 6314-6319. <u>https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.joc.6b00793</u>

# 光エネルギーを活用する高効率分子変換手法の開発

# 教授 草間 博之

助教 石田 健人

[目的]

物質合成の根幹を支える有機合成化学において、革新的な分子変換の実現や省エネルギー・ 低環境負荷型の方法論の開拓は極めて重要である。本研究では、このような分子変換法の実現を 目指すにあたり、光エネルギーを物質変換のためのエネルギーとして活用することとし、特 有の光反応性を示す有機ケイ素化合物を用いて様々な検討を行った。

カルボニル炭素にシリル基が結合した化合物であるアシルシランを、適切な波長の光により励起すると、その三重項励起状態からシリル基の転位が進行し、シロキシカルベンが生成することが知られている(Scheme 1)。この光異性化はアシルシランに特有の反応であり、他のカルボニル化合物ではほとんど観測されない。また、アシルシランの n-π\*遷移に対応する吸収帯は、一般のケトンと比べて 100 nm 程度も長波長領域にあることから、他の光反応性官能基が共存する系においても、照射波長を適切に選択することによりアシルシランの化学選択的励起が可能である。

Scheme 1



アシルシランのこのような光反応性は、カルベンを活性種とする様々な合成反応に利用可 能と考えられるが、これが有機分子骨格構築に重要な炭素-炭素結合形成に利用された例 は、我々が研究を開始した時点ではほとんど報告されていなかった。そこで本研究では、ア シルシランからの光化学的なカルベン生成プロセスを活用することで多様な分子変換反応 の開発を行った。

一方、アシルシランのイミン類縁体である Cシリルイミン類は、これまで合成素子として はほとんど活用されておらず、その光反応性に関する知見も極めて限られていた。本研究で は、ケイ素置換カルボニルとイミンの光反応性の相違を利用し、それぞれに特有の分子変換 手法を開発することも目指した。

### [結果と考察]

1. アシルシランの光異性化によるカルベン生成を利用する炭素--炭素結合形成反応

本研究の開始時点において、我々は既に、アシルシランとボロン酸エステルとのカップリ ング反応が、中性条件・室温で光を照射するだけで効率的に進行することを報告していた<sup>1)</sup>。 アシルシランの光異性化で生じるシロキシカルベンは一般に求核的性質を示すため、この 反応は、シロキシカルベンのボロン酸エステルへの求核付加を契機として進行する。この知 見をもとに他の求電子剤との反応を検討したところ、アルデヒドとの反応が触媒量のヨウ 化亜鉛の存在下で効率良く進行することを見出した<sup>2)</sup>。この反応は、ヨウ化亜鉛を添加しな い条件ではほとんど進行せず、ルイス酸であるヨウ化亜鉛がアルデヒドを求電子的に活性 化することが重要であることが明らかとなっている。これは、アシルシランの光異性化で生 じたシロキシカルベンの求核性があまり高くなく、また短寿命であることが一因と考えら れる。

また、アルデヒドに代えてイミン誘導体との反応についても検討を行ったところ、アシル シランと Nアルキルイミンとの反応が、触媒量の銅塩の存在下、光照射条件にて進行し、 生成物としてアミド誘導体が得られることを見出した(Scheme 2)。この反応の機構について、 理論化学計算を行ったところ、シロキシカルベンと銅塩とからカルベン錯体が生成するこ

とで反応が進行すると示唆さ れた。これらアルデヒド、イミ ンとの反応は、光とルイス酸と の協同作用で進行する、ユニー クな分子変換反応と言える。



ところで、上述の各種反応の開発過程において、γ位に反応性の高い水素を有するアシル シランや、α-位が2級、3級アルキル基であるアシルシランを基質として反応を行うと、一 重項励起状態からの Norrish 型開裂反応が併発するためにシロキシカルベンの生成効率が大 幅に低下するという問題点が明らかとなった。例えば、Scheme 3 に示すアシルシランとボ ロン酸エステルとの反応において、アシルシランを直接励起するために紫外光を照射する と、基質の開裂反応に由来するスチレンの生成が主たる反応経路となる。このような問題を 解決すべく、可視光増感三重項エネルギー移動によるシロキシカルベン生成法の開発を検 討したところ、適切なイリジウム触媒の存在下で可視光照射を行うことにより、Norrish 型 開裂反応を大幅に抑制し、目的とする分子間カップリング反応を効率良く実現することに 成功した<sup>30</sup>。このエネルギー移動法の開拓により、アシルシランからのシロキシカルベン生 成プロセスの合成化学的利用価値を大幅に向上させることができたと言える。





また、上述の反応以外にも、シロキシカルベン種とπ-アリルパラジウム種との新規カップ リング反応や、シロキシカルベンと遷移金属種との直接的な反応によるカルベン-金属錯体 の初の合成、およびこれを利用した電子豊富アルケン類との反応など、アシルシランを合成 素子とし、光と遷移金属種との協同作用を利用した類例の無い分子変換手法の開発にも成 功している。

#### 2. ビスシリルイミンからのラジカル生成と連続的炭素--炭素結合形成反応

ケイ素置換カルボニル(アシルシラン)以外にも、ケイ素置換イミン類(イミドイルシ ラン、ビスシリルイミン)の光反応に関する研究も展開した。ケイ素置換イミン類は、 アシルシランと異なり、光励起によってカルベン種を生成することはないが、シリル基を有 することによりイミン部位の酸化電位が大きく低下するため、光誘起一電子酸化が容易に 進行することを見出した。これにより、適切な光触媒の存在下、可視光照射を行うことによ り、イミンの一電子酸化を契機とする新規なイミドイルラジカル生成手法の開拓に成功し た。例えば、ビスシリルイミンを用いた光誘起電子移動反応では、ビスシリルイミンとモノ シリルイミンの酸化電位が異なることを利用し、酸化力の異なる 2 種の光触媒を順次用い ることで、イミン炭素上にラジカル種を 2 度発生させることができることを明らかとした。 この手法の実現により、2 種の異なるアルケン類との連続的な炭素一炭素結合形成をワンポ ット反応にて実現できることとなり、多様な官能基を有する化合物群を極めて穏やかな反 応条件下で効率良く合成することが可能となった。



これらの成果は、有機ケイ素化合物が示す特徴的な光反応性を、金属触媒等の適切な選択のもとで制御することで、様々な有用分子変換手法の開発が可能であることを示すものである。

## [まとめ]

有機ケイ素化合物の特徴的反応性と光エネルギーとを活用して高反応性化学種であるカ ルベン、ラジカルを効率良く発生させ、各種の新規炭素―炭素形成反応の開発に成功した。 これらの反応開発においては、光の作用のみならず、金属種のもつ独特の反応性を相乗的に 活用することによって、光の作用単独では実現困難な分子変換法の開拓を可能とした。この ようなアプローチによる研究をさらに発展させることにより、光エネルギーを活用した新 たな「ものづくり」手法を社会に提供することも可能となると考える。

## [引用文献]

- 1. K. Ito, H. Tamashima, N. Iwasawa, H. Kusama, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 3716-3719.
- 2. K. Ishida, F. Tobita, H. Kusama, H. Chem. Eur. J., 2018, 24, 543-546.
- 3. K. Ishida, H. Yamazaki, C. Hagiwara, M. Abe, H. Kusama, Chem. Eur. J., 2020, 26, 1249-1253.

# [雑誌論文]

- T. Oyama, M. Uchida, <u>H. Kusama</u>, N. Iwasawa (2015) Total Synthesis of Proposed Structure of Yuremamine and All Diastereomers Utilizing [3+2]-Cycloaddition of Platinum-Containing Azomethine Ylide. *Chem.-Asian J.*, **10**, 1850-1853. 査読有
- 2. <u>H. Kusama</u>, A. Tazawa, K. Ishida, N. Iwasawa (2016) Total Synthesis of Englerin A Utilizing Intermolecular [3+2] Cycloaddition Reaction of Platinum-Containing Carbonyl Ylide. *Chem.*-*Asian J.*, **11**, 64-67. 査読有
- 3. K. Shimomaki, <u>H. Kusama</u>, N. Iwasawa (2016) Total Synthesis of (±)-Integrifolin. *Chem.-Eur. J.*, 22, 9953-9957. 査読有
- 4. K. Ishida, F. Tobita, <u>H. Kusama</u> (2018) Lewis Acid-Assisted Photoinduced Intermolecular Coupling between Acylsilanes and Aldehydes: A Formal Cross Benzoin-Type Condensation. *Chem.-Eur. J.*, **24**, 543-546. 査読有
- 5. K. Ishida, H. Yamazaki, C. Hagiwara, M. Abe, <u>H. Kusama</u> (2020) Efficient Generation and Synthetic Applications of Alkyl-Substituted Siloxycarbenes: Suppression of Norrish-Type Fragmentations of Alkanoylsilanes by Triplet Energy Transfer *Chem. Eur. J.*, **26**, 1249-1253. 査 読有

# [学会発表]

- 1. <u>草間博之</u> アシルシランからのカルベン生成を活用する新規分子変換手法、第 69 回有 機合成化学協会関東支部シンポジウム、2015 年 5 月 16 日、神奈川、招待講演
- <u>H. Kusama</u>, K. Ishida, K. Ichikawa, J. Sato, M. Adegawa, S. Tadami, T. Mizuno, N. Iwasawa, M. Abe (2015) [3+2]-Cycloaddition Reaction of Quinolinium Ylides Derived from Photochemically-Generated Siloxycarbenes and Clarification of Substituent Effects by Lase Flash Photolysis. The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (9-13 November 2015, Kyoto).
- 3. 石田健人、飛田郁也、<u>草間博之</u>光とルイス酸触媒の協同作用に基づくアシルシラン とアルデヒドとのカップリング反応、第70回記念有機合成化学協会関東支部シンポジ ウム、2015年11月21-22日、新潟
- 大山智也、石田健人、岩澤伸治、<u>草間博之</u>光反応を利用したイミドイルシランとカ ルボニル化合物との分子間カップリング反応、第70回記念有機合成化学協会関東支 部シンポジウム、2015年11月21-22日、新潟
- 5. T. Nakada, S. Ishii, K. Ishida, N. Iwasawa, <u>H. Kusama</u> (2015) Intramolecular formal C-H insertion reaction of photochemically-generated siloxycarbenes leading to benzofused heterocycles, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (15-20, December 2015, Honolulu, Hawaii, USA).
- 6. <u>草間博之</u> 光反応を活用する新規分子変換手法、近畿化学協会有機金属部会平成 27 年 度第4回例会、2016年1月18日、大阪、招待講演
- 大山智也、石田健人、岩澤伸治、<u>草間博之</u>光誘起一電子移動反応を用いたイミドイル シランからのイミドイルラジカルの生成と反応、第96日本化学会春季年会、2016年 3月24-27日、京都
- 8. K. Shimomaki, <u>H. Kusama</u>, N. Iwasawa, Total Synthesis of Integrifolin、第96日本化学会春季 年会、2016年3月24-27日、京都
- 9. 清水司、石田健人、<u>草間博之</u>アシルシランとボロン酸エステルとの光化学的カップリングを基盤とする trans-縮環骨格構築法の開発、第96日本化学会春季年会、2016年3月24-27日、京都
- 10. 飛田郁也、石田健人、<u>草間博之</u>ヨウ化亜鉛を触媒とするアシルシランとアルデヒドの 光化学的クロスカップリング反応、第96日本化学会春季年会、2016年3月24-27日、

京都

- <u>H. Kusama</u>, K. Ishida, K. Ichikawa, J. Sato, M. Adegawa, S. Tadami, T. Mizuno, N. Iwasawa, M. Abe (2016) Generation and Cycloaddition Reaction of Quinolinium Ylides Using Photochemical Isomerization of Acylsilane to Siloxycarbene, The 26th IUPAC Symposium on Photochemistry (4-8 April 2016, Osaka).
- 12. 阿出川穂、佐藤純平、清水司、石田健人、草間博之 o-アシルベンゾイルシランの光 異性化を利用する多置換ナフトール類の合成、第 71 回有機合成化学協会関東支部シン ポジウム、2016 年 5 月 14 日、東京
- 13. 住山恵一、十河秀行、海寶篤志、<u>草間博之</u>、岩澤伸治 コバルトサレン錯体を用いたア ルデヒドの脱ホルミルを伴うヨウ化アルキルの合成、第109回有機合成シンポジウム、 2016年6月 8-9日、東京
- 14. 佐々木純樹、大山智也、石田健人、<u>草間博之</u>イミドイルシランとボロン酸エステルの 分子間カップリング反応、第 33 回有機合成化学セミナー、2016 年 9 月 6-8 日、北海 道
- 15. 阿出川穂、佐藤純平、清水司、石田健人、草間博之 → アシルベンゾイルシランの光異 性化を利用する多置換ナフトール類の合成、第 33 回有機合成化学セミナー、2016 年 9月 6-8 日、北海道
- 16. <u>草間博之</u> アシルシランの光異性化反応を利用する合成化学、有機合成化学協会関東支 部ミニシンポジウム 2016、2016 年 10 月 29 日、東京、招待講演
- 17. <u>H. Kusama</u> (2016) Photo-Induced Inter- and Intramolecular Coupling of Acylsilanes with Organoboron Compounds, The 16th Tateshina Conference on Organic Chemistry (11-13, November 2016, Tateshina).
- 18. 清水司、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランとボロン酸エステルとの分子内光カップリングを利用する trans-縮環骨格の合成、第72回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2016年11月26-27日、新潟
- 19. <u>草間博之</u> アシルシラン・イミドイルシランを用いる光駆動型分子間カップリング反応、 第9回有機触媒シンポジウム、2016年12月1-2日、愛知、招待講演
- 20. 石田健人、山崎北斗、萩原千尋、安倍学、<u>草間博之</u>光増感エネルギー移動を利用した アルカノイルシランからの効率的なシロキシカルベン生成とその合成反応への利用、 第97日本化学会春季年会、2017年3月16-19日、神奈川
- T. Ohyama, H. Ono, K. Ishida, N. Iwasawa, <u>H. Kusawa</u>, Generation of Imidoyl Radicals from Imidoylsilanes by means of Photo-Induced Single Electron Transfer Reaction and Their Coupling Reaction with Unsaturated Carbonyls、第 97 日本化学会春季年会、2017 年 3 月 16-19 日、神奈川
- 22. 佐々木純樹、大山智也、石田健人、<u>草間博之</u>イミドイルシランとボロン酸エステルの 分子間カップリング反応、第97日本化学会春季年会、2017年3月16-19日、神奈川
- 23. 中山寛美、石田健人、<u>草間博之</u>光と銅触媒の協同作用によるアシルシランとイミンの カップリング反応:N-(シリルメチル)アミドの新規合成法、第97日本化学会春季年会、 2017年3月16-19日、神奈川
- 24. 阿出川穂、佐藤純平、清水司、石田健人、<u>草間博之</u> o-アシルベンゾイルシランの光異 性化によるジアルコキシイソベンゾフラン型中間体の生成と多置換ナフトール類合成 への利用、第97日本化学会春季年会、2017年3月16-19日、神奈川
- 25. 山崎北斗、萩原千尋、石田健人、<u>草間博之</u>光増感エネルギー移動を利用したアルカノ イルシランからのカルベン生成とボロン酸エステルとのカップリング反応、第73回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2017年5月20日、東京
- 26. 石田健人、飛田郁也、山崎北斗、萩原千尋、<u>草間博之</u>光とルイス酸触媒の協同作用に 基づくアシルシランとアルデヒドのカップリング反応、第111回有機合成シンポジウム、2017年6月8-9日、岡山
- 27. 山崎北斗、萩原千尋、石田健人、<u>草間博之</u>光増感エネルギー移動を利用したアルカノ イルシランからのカルベン生成とボロン酸エステルとのカップリング反応、第 34 回 有機合成化学セミナー、2017 年 9 月 12-14 日、石川

- 28. 小野秀之、大山智也、石田健人、<u>草間博之</u>光誘起電子移動反応を用いたイミドイルシ ランと電子不足オレフィン類との分子間カップリング反応、第 34 回有機合成化学セ ミナー、2017 年 9 月 12-14 日、石川
- 29. 中山寛美、石田健人、<u>草間博之</u>光と銅触媒の協同作用によるアシルシランと N-アルキルイミンの分子間カップリング反応、第 34 回有機合成化学セミナー、2017 年 9 月 12-14 日、石川
- 30. <u>草間博之</u>光エネルギー移動を利用したアシルシランからのカルベン生成と合成反応 への利用、第4回次世代の有機化学・広島シンポジウム、2017年10月6日、広島、 招待講演
- 31. 松田諒太、大山智也、小野秀之、石田健人、<u>草間博之</u>光誘起電子移動によるビスシリルイミンからの逐次的ラジカル生成とオレフィン類との分子間カップリング反応、第 74回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2017年11月18-19日、新潟
- 32. 小野瑛太、飯島福太郎、小林輝樹、大山智也、石田健人、岩澤伸治、<u>草間博之</u>光で駆動されるアシルシランとイソシアナートとの分子間カップリング反応、第98日本化学会春季年会、2018年3月20-23日、千葉
- 33. 西川大、阿出川穂、石田健人、<u>草間博之</u>シロキシカルベンとイミン誘導体とのイリド 形成を経る置換ピロールの合成、第98日本化学会春季年会、2018年3月20-23日、 千葉
- 34. 松田諒太、大山智也、石田健人、<u>草間博之</u>光誘起電子移動によるビスシリルイミンからの逐次的ラジカル生成とオレフィン類との分子間カップリング反応、第98日本化学会春季年会、2018年3月20-23日、千葉
- 35. 山崎北斗、萩原千尋、石田健人、<u>草間博之</u>可視光増感三重項エネルギー移動を利用したアルカノイルシランとボロン酸エステルの分子間カップリング反応、第 98 日本化学会春季年会、2018 年 3 月 20-23 日、千葉
- 36. 光と銅触媒の協同作用によるアシルシランと N-アルキルイミンの分子間カップリング 反応、中山寛美、石田健人、<u>草間博之</u>、第 75 回有機合成化学協会関東支部シンポジウ ム、2018 年 5 月 20 日、千葉
- 37. <u>H. Kusama</u>, Photochemically Promoted Intermolecular Coupling Reactions of Acylsilanes with Electrophiles, The Second Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis (28-29 May 2018, Kyoto) 、招待講演
- 38. 山口航平、清水司、三浦有人、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランとボロン酸エステル との分子内光カップリングを利用する *trans*-縮環骨格構築法の開発、第 113 回有機合 成シンポジウム、2018 年 6 月 6-7 日(名古屋)
- 39. <u>草間博之</u>、アシルシラン類の光反応を活用する新規分子変換手法、有機合成化学協会関 東支部ミニシンポジウム-湘南 2018-、2018 年 7 月 7 日(神奈川)、招待講演
- 40. 山口航平、清水司、三浦有人、石田健人、<u>草間博之</u>、光で駆動されるアシルシランとボ ロン酸エステルとの分子内環化に基づく *trans*-縮環骨格構築手法、第 35 回有機合成化 学セミナー、2018 年 9 月 18-20 日(山形)
- 41. <u>H. Kusama</u>, Intermolecular coupling of silylimine derivatives with alkenes via photo-induced electron transfer processes, The 18th Tateshina Conference on Organic Chemistry (9-11 November 2018, Tateshina).
- 42. <u>H. Kusama</u>, Photochemically Promoted Intermolecular Coupling Reactions of Acylsilanes with Electrophiles, 13th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (ICCEOCA-13) (1-4 November 2018, Bangkok, Thailand).
- K. Ishida, H. Yamazaki, C. Hagiwara, <u>H. Kusama</u>, Generation of Siloxycarbenes from Alkanoylsilanes by Visible-Light-Induced Energy Transfer and Its Applications to Organic Synthesis, The 14th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-14) (12-16 November 2018, Kyoto).
- 44. 三浦有人、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシラン、ボラン、アルケンの三成分カップリン グによる新規シクロプロパン形成反応、第 76 回有機合成化学協会関東支部シンポジ ウム、2018 年 12 月 1-2 日、新潟

- 45. <u>草間博之</u>、ケイ素置換ケトン・イミンの光反応を活用する新規分子変換手法、新学術領 域研究「ハイブリッド触媒」第2回公開シンポジウム、2019年1月25日、仙台、招 待講演
- 46. 三浦有人、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランとボランとの光反応を契機とするオレフ ィン類のシクロプロパン化反応、日本化学会第 99 春季年会、2019 年 3 月 16-19 日、 兵庫
- 47. 山口航平、清水司、三浦有人、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランとボロン酸エステル との分子内光カップリングを利用するトランス縮環骨格構築手法の開発、日本化学会 第99春季年会、2019年3月16-19日、兵庫
- 48. 藤倉悠太、谷川祐樹、山口航平、石田健人、<u>草間博之</u>、光と金属種の協同作用によるア シルシランとハロゲン化アリルとの触媒的カップリング反応、日本化学会第 99 春季 年会、2019 年 3 月 16-19 日、兵庫
- 49. 齋藤一貴、石山佳樹、松田諒太、石田健人、<u>草間博之</u>、光誘起電子移動によるビスシリ ルイミンからの逐次的ラジカル生成に基づく二種のオレフィン類との三成分カップリ ング反応、第115 回有機合成シンポジウム、2019 年 6 月 3-4 日、仙台
- K. Ishida, Y. Fujikura, Y. Tanigawa, K. Yamaguchi, <u>H. Kusama</u>, Intermolecular Coupling Reaction of Photochemically-Generated Siloxycarbenes with Allylic Alcohol Derivatives in the presence of Pd Catalyst, The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (30-31 May 2019, Tokyo).
- 51. K. Ishida, T. Ishino, R. Itoh, H. Nakayama, D. Hayashi, M. Yamanaka, <u>H. Kusama</u>, Copper-Catalyzed Intermolecular Coupling between Acylsilanes and *N*-Alkylimines under Photoirradiation Conditions : A Novel Reaction for the Preparation of *N*-Silylmethylamide Derivatives, The 1st International Symposium on Hybrid Catalysis for Enabling Molecular Synthesis on Demand (30-31 May 2019, Tokyo).
- 52. K. Ishida, Y. Fujikura, Y. Tanigawa, K. Yamaguchi, <u>H. Kusama</u>, Intermolecular Coupling Reaction of Photochemically-Generated Siloxycarbenes with Allylic Alcohol Derivatives in the presence of Pd Catalyst, 20<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (21-15 July 2019, Heidelberg, Germany)
- 53. 藤倉悠太、谷川祐樹、山口航平、石田健人、<u>草間博之</u>、光とパラジウム触媒の協同作用 によるアシルシランとアリルアルコール誘導体のカップリング反応、第 66 回有機金 属化学討論会、2019 年 9 月 14-16 日、東京
- 54. 齋藤一貴、石山佳樹、松田諒太、石田健人、<u>草間博之</u>、二種のフォトレドックス触媒を 利用したビスシリルイミンとオレフィン類との三成分カップリング反応、第 36 回有 機合成化学セミナー、2019 年 9 月 17-19 日、岐阜
- 55. 石野智輝、石田健人、中山寛美、林大貴、<u>草間博之</u>、光と銅触媒の協同作用によるアシ ルシランと *N*-アルキルイミンの分子間カップリング反応、第 36 回有機合成化学セミ ナー、2019 年 9 月 17-19 日、岐阜
- 56. <u>H. Kusama</u>, Synthetic Applications of Photochemically-Generated Siloxycarbenes, 2019 年光化 学討論会、2019 年 9 月 10-12 日、愛知、招待講演
- 57. 山口航平、清水司、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランとボロン酸エステルとの分子内 光カップリングを利用するトランス縮環骨格構築手法の開発、第 17 回有機合成化学 談話会、2019 年 9 月 27-28 日、静岡
- 58. 石山佳樹、石田健人、<u>草間博之</u>、光誘起一電子移動によりビスシリルイミンから発生さ せたイミドイルラジカルと電子豊富アルケンとの分子間カップリング反応、第 78 回 有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2019 年 11 月 30 日-12 月 1 日、新潟
- 59. 竹内太壱、石田健人、<u>草間博之</u>、アシルシランの光異性化を利用した銅-カルベン錯体の 生成とその反応、日本化学会第100春季年会、2020年3月22-25日、千葉
- 60. 石野智輝、中山寛美、林大貴、石田健人、<u>草間博之</u>、光と銅触媒の協同作用によるアシ ルシランと N-アルキルイミンの分子間カップリング反応、日本化学会第 100 春季年 会、2020 年 3 月 22-25 日、千葉

61. 石山佳樹、石田健人、<u>草間博之</u>、光誘起電子移動によりビスシリルイミンから発生さ せたイミドイルラジカルと電子豊富アルケンとの分子間カップリング反応、日本化学 会第100春季年会、2020年3月22-25日、千葉

# [代表的な論文]

- K. Ishida, F. Tobita, H. Kusama, Lewis Acid-Assisted Photoinduced Intermolecular Coupling between Acylsilanes and Aldehydes: A Formal Cross Benzoin-Type Condensation, *Chem. Eur. J.*, 24, 543-546 (2018). <u>https://doi.org/10.1002/chem.201704776</u>
- K. Ishida, H. Yamazaki, C. Hagiwara, M. Abe, H. Kusama, Efficient Generation and Synthetic Applications of Alkyl-Substituted Siloxycarbenes: Suppression of Norrish-Type Fragmentations of Alkanoylsilanes by Triplet Energy Transfer, *Chem. Eur. J.*, 26, 1249-1253 (2020).

https://doi.org/10.1002/chem.201904635

# 特異な機能を持つ新規有機典型元素化合物の創製

教授 狩野 直和

助教 諸藤 達也

(両名とも 2018 年度から)

[目的]

燃料電池自動車が実用化・市販され、石油社会から水素社会へ転換しようとしている現代 において、燃料電池に利用する水素ガスを安全に貯蔵する方法が求められている。爆発性の ある水素ガスを効率的かつ安全に貯蔵する方法として、爆発性のない安全な分子性物質の 形に水素を変換して貯蔵し、必要な時に水素として取り出す方法が研究されている。その候 補としてアンモニアボラン(H<sub>3</sub>N-BH<sub>3</sub>)が有望視されている。アンモニアボランの水素含有率 は19.6%だが、水素を完全に取り出すことは困難であり、より多くの水素を取り出しやすい 分子の開発が望まれる。水素含有率の向上には窒素とホウ素に結合する水素原子を増やせ ばよいが、第二周期元素はオクテットを超えて形式的に 10 個の価電子を持つ超原子価状態 をとるのが困難なため、事実上不可能である。それに対して、窒素と同じく15族元素のリ ンを含む有機化合物では、リンが5配位超原子価状態である安定な化合物が知られている。 5 配位リン原子と4 配位ホウ素原子が直接結合し、リンとホウ素に多数の水素が結合した化 合物が合成できれば、多くの水素を取り出しやすい水素貯蔵材料になると期待される。我々 はこれまでに超原子価化合物の研究を行い、5配位リン-4配位ホウ素間結合をもつ初めて の安定な化合物の合成を報告した1。この化合物はアンモニアボランの窒素をリンに替えて、 リン原子の配位数を増した化合物であり、水素貯蔵材料のモデル化合物になると考えられ る。本研究では水素貯蔵材料の基礎研究との位置づけから出発して、5 配位リン-4 配位ホ ウ素結合化合物およびその誘導体の性質の解明をおこなった。ホウ素と同族のアルミニウ ム類縁体の研究もおこなった。これら新規な結合様式をもつ化合物や誘導体の性質を解明 することで、将来のエネルギー貯蔵材料を開発する礎を築くことが、本研究の目的である。

#### [結果と考察]

1. 5 配位リン-4 配位ホウ素結合化合物の性質の解明

我々はこれまでに *C,O*-二
座配位子を利用することで、
初めての安定な 5 配位リン4 配位ホウ素結合をもつ化
合物を合成し、その構造、反



応性について報告した<sup>1</sup>。ホウ素原子上に電子求引性芳香族置換基を有する化合物を合成し、 その性質の解明を行った。この化合物の溶液に加熱条件下で二酸化炭素を吹き込むと、リン とホウ素の間に二酸化炭素分子が挿入した化合物が生成した。リンーホウ素結合が溶液中 では熱解離して、ルイス塩基であるリンアニオン種とルイス酸であるトリアリールボラン が生成し、両者が協同的に機能することで二酸化炭素が捕捉されたと考えられる。一方、生 成物の溶液をアルゴンガス雰囲気下で加熱すると二酸化炭素が放出され、リンーホウ素結 合化合物が再生した。このように、特異なリンーホウ素結合を利用することで、可逆的な炭 酸ガス固定を達成でき、水素以外の他の小分子の貯蔵に使用できる可能性を見いだした。 ホウ素原子上に三つの水素原子を有する化合物を水素源としての可能性を調べるため、 水素引き抜き反応を検討した。メチルトリフラートを作用させることでヒドリドを容易に 引き抜くことができた。ヒドリド引き抜きに伴い、酸素原子がリンからホウ素へ転位し、縮 合環化合物を与えた。更に触媒量のロジウム錯体を作用させると水素分子が放出され、リン とホウ素がともに縮合環内に組み込まれたリン置換ボロン酸エステルが生成した。結果的 にホウ素上の三つの水素原子全てをメタンまたは水素分子の形で取り出すことができた。

2. リン置換ボロン酸エステルの性質の解明

1.で得られたリン置換ボロン酸エステルのルイス酸性とルイス塩基性を評価するために、 反応性の検討を行った。各種遷移金属錯体との反応では対応するホスフィン錯体を得られ なかったが、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)またはフッ化カリウム/クラウンエーテルを 反応させると DMAP 付加体およびフルオロボラートがそれぞれ得られ、ホウ素部分がルイ ス酸性を示すことがわかった。また、後者の反応で生成したフルオ ロボラートに対してジメチルスルフィド金(I)クロリドを作用させる と、ホスフィンとして金(I)に配位した錯体が生成し、リン部分がル イス塩基性を示すことがわかった。

3. アニオン性ホウ素置換ホスフィンの性質の解明

2.で得られた知見より、ホスフィンとして活用する際にホウ素部位のルイス酸性が基質次 第で問題となる可能性が示唆された。そこで、ホウ素が4配位の縮合環化合物を合成した。 強塩基を用いてリン原子上の水素を脱プロトン化することで、リンーホウ素結合を有するア ニオン性ホスフィン化合物を合成した。金属錯体に対するホスフィン配位子として機能す ることを期待して、ホスフィンの σ供与性を評価するために単体セレンとの反応を行い、 対応するホスフィンセレニドを合成した。<sup>31</sup>P NMR と<sup>77</sup>Se NMR にて観察されたリンーセレ ン間のスピン結合定数から、比較的大きなσ供与性が示唆された。また、イリジウムジカル ボニル錯体を合成し、IR スペクトルにおけるカルボニルの伸縮振動数が比較的低波数に観

測されたことからも、ホスフィンが比較 的大きな σ 供与性を有すると確認でき た。リンが電子的に陽性なホウ素に結合 し、ホスフィンが全体で負電荷を持つこ とによるものだと考えられる。



4. リンとアルミニウムを含む十員環化合物の合成

1.で得られた知見から、リン-アルミニウム結合をもつアルミニウム類縁体を合成すれば、 ヒドリド性が増すことで水素発生効率が変化すると期待された。そこで、アニオン性4配位 リン化合物と種々のアルミニウム試剤との反応を検討したが、リン-アルミニウム結合の形 成を伴う付加体は生成しなかった。たとえば、アニオン性4配位リン化合物と水素化アルミ

ニウムとの反応を行うと、リン-アルミ ニウム結合は形成せず、代わりにリン原 子とアルミニウム原子を含む十員環化 合物が生成した。さらに水素化アルミニ



ウムを作用させると水素分子が脱離し、アルミニウム原子とリン原子間の結合が形成され て、両原子を橋頭位にもつ縮合環化合物が生成した。生成物はアルミニウムヒドリドである ため、そのヒドリド性を評価した。ケトンやアルデヒドとは反応しなかったが、イミンの場 合はヒドリド還元反応が進行した。これらの結果から、生成したアルミニウムヒドリドが弱 いながらもヒドリド還元能力を有していることが明らかになった。

5. リンーホウ素結合化合物の酸化還元挙動の解明

*N,O*-二座配位子を用いて 5 配位リン-4 配位ホウ素結合をもつ化 合物を合成した。*C,O*-二座配位子をもつ化合物と異なり、この化合 物は水に対して極めて不安定であった。DFT 計算の結果から、リン 部分の電荷とホウ素部分の電荷がおよそ同程度であると求められ



た。すなわち、リン-ホウ素結合の形成に伴い、元のリンアニオンの負電荷の半分程度がホ ウ素部分に分配された。水素発生との関連から化合物の酸化還元挙動を明らかにするべく 電気化学的測定を行ったところ、不可逆な一電子酸化が容易に起こることがわかった。

# [まとめ]

5配位リン-4配位ホウ素結合をもつ化合物の反応性について検討した結果、リン-ホウ 素結合への可逆的な二酸化炭素の挿入と放出が進行し、水素以外の小分子の貯蔵にも有効 である可能性が示唆された。ホウ素上に水素がある場合は、ヒドリド引き抜きと脱水素化が 可能であり、縮合環骨格にリンとホウ素が組み込まれたリン置換ボロン酸エステルを初め て合成できた。また、縮合環骨格をもつアニオン性ホウ素置換ホスフィンは、σ供与性の強 い配位子となることを明らかにした。一方、アルミニウム類縁体の合成検討過程では十員環 化合物が生成した。最終的に得られたアルミニウムヒドリドが得られ、イミンに対するヒド リド還元剤として使用できることがわかった。以上のように水素貯蔵のモデル化合物の探 求から出発して、リン-ホウ素結合またはリン-アルミニウム結合をもつ特異な構造を有 する化合物の反応性を明らかにし、基礎化学的に有用な知見を得ることができた。

### [引用文献]

 Kano, N., O'Brien, N. J., Uematsu, R., Ramozzi, R., and Morokuma, K. (2017) Trihydroborates and Dihydroboranes Bearing a Pentacoordinated Phosphorus Atom: Double Ring Expansion To Balance the Coordination States. Angew. Chem. Int. Ed. 56, 5882-5885.

### [雑誌論文]

- T. Morofuji, H. Kinoshita, and <u>N. Kano</u> (2019) Connecting a carbonyl and a π-conjugated group through a *p*-phenylene linker by (5+1) benzene ring formation. Chem. Commun., 55, 8578–8579. 査読有
- 2. T. Morofuji, G. Ikarashi, and <u>N. Kano</u> (2020) Photocatalytic C-H Amination of Aromatics Overcoming Redox Potential Limitations. Org. Lett. in press. 査読有
- N. J. O'Brien, <u>N. Kano</u>, N. Havare, R. Uematsu, R. Ramozzi, K. Morokuma (2020) Synthesis, Structure and Reactivities of Pentacoordinated Phosphorus–Boron Bonded Compounds. Eur. J. Inorg. Chem. in press. 査読有

## [学会発表]

- 1. <u>N. Kano</u>, Synthesis of a Phosphinoboronate Ester Bearing Fused Ring Structure, The 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS), 2018 年 6 月 24 日~29 日、京都
- <u>N. Kano</u>, Fluorescent Azobenzenes Bearing Bis(pentafluorophenyl)boryl Groups, 4th NCTU-Gakushuin Student Symposium, 2018 年 10 月 19 日~20 日、東京 招待講演
- 3. <u>狩野直和</u> 高配位状態にある典型元素間の結合の構築、埼玉大学講演会、2018 年 12 月 6 日、埼玉 招待講演
- 4. <u>狩野直和</u>高配位状態にある典型元素間の結合の構築、第45回有機典型元素化学討論 会、2018年12月13日~15日、新潟 招待講演
- 5. 木下英恵、諸藤達也、<u>狩野直和</u> (5+1)環化反応を利用したカルボニル基と芳香環を連 結するベンゼン環の構築、日本化学会第 99 春季年会(2019)、2019 年 3 月 16 日~19 日、 兵庫
- 五十嵐郡、諸藤達也、<u>狩野直和</u>熱力学的に不利な電子移動を利用した芳香族化合物の 光触媒的 C-H アミノ化反応の開発、日本化学会第 99 春季年会(2019)、2019 年 3 月 16 日~19 日、兵庫
- 諸藤達也、木下英恵、<u>狩野直和</u> (5+1)環化反応を利用したカルボニル基とπ共役置換 基を連結するベンゼン環の構築、第77回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、2019 年5月18日、神奈川
- S. Yabuki, T. Morofuji, <u>N. Kano</u>, Synthesis and Structure of an Anionic Pentacoordinated Germanium–Sulfur Bonded Compound, International Conference on the Coordination and Organometallic Chemistry of Germanium, Tin and Lead (ICCOC-GTL16), 2019 年 6 月 1 日~ 6 日、埼玉
- 9. <u>狩野直和</u> 高配位状態にある典型元素間の結合の構築、大阪府立大学有機化学研究会 (白鷺セミナー)、2019年6月19日、大阪 招待講演
- 諸藤達也、木下英恵、<u>狩野直和</u>ドナーアクセプター型トリエンの電子環状反応を利用したカルボニルーp-フェニレン-π分子の合成、第43回有機電子移動化学討論会、2019年6月27日~28日、神奈川
- 五十嵐群、諸藤達也、<u>狩野直和</u>熱力学的に不利な電子移動を利用した芳香族化合物の ラジカルカチオンの発生及びアニリン合成への応用、第43回有機電子移動化学討論会、 2019年6月27日~28日、神奈川
- <u>狩野直和</u>手をつなぎたがる原子たちの化学、立教大学講演会、2019年6月29日、東京招待講演
- <u>N. Kano</u>, Y. Matsuda, T. Morofuji, Synthesis and Structure of Gold Complexes Derived from Bicyclic Phosphinoboronate Ester, 錯体化学会第 69 回討論会、2019 年 9 月 21 日~23 日、 愛知

- S. Yabuki, T. Morofuji, <u>N. Kano</u>, Synthesis, Structure and Reactions of Anionic Pentacoordinated Group 14 Element–Sulfur Bonded Compounds, 5th NCTU-Gakushuin Student Symposium, November 1-2, 2019, Hsinchu, Taiwan
- 15. 矢吹峻作、諸藤達也、<u>狩野直和</u>アニオン性5配位14族元素-硫黄結合化合物の合成、 構造および反応、第46回有機典型元素化学討論会、2019年12月5日~7日、愛媛
- 16. 松井優、大野水彩、五十嵐郡、諸藤達也、<u>狩野直和</u>可視光を用いたケイ素循環型アル キルラジカル発生法の開発、日本化学会第100春季年会(2020)、2020年3月22日~25 日、千葉
- 17. 五十嵐郡、諸藤達也、<u>狩野直和</u>アルキルラジカル前駆体としてシリカートを用いた
   ヘテロ環化合物の光触媒的 C-H アルキル化、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020
   年3月22日~25日、千葉
- 18. 稲川晃太、諸藤達也、<u>狩野直和</u> p-置換ピリジンの開環を鍵とする m-置換アニリンの 合成、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020 年 3 月 22 日~25 日、千葉
- 19. 青木孝介、松田唯、諸藤達也、<u>狩野直和</u>リンとホウ素を橋頭位にもつ縮合環化合物の 反応、日本化学会第100春季年会(2020)、2020年3月22日~25日、千葉
- 山口功貴、幸田陽一朗、諸藤達也、<u>狩野直和</u>リンとアルミニウムを橋頭位にもつ縮合 環化合物の合成と構造、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020 年 3 月 22 日~25 日、 千葉
- 吉田起大、諸藤達也、<u>狩野直和</u>アリールリチウムと S-アリールフェノチアジニウム イオンの反応による非対称ビアリールの合成、日本化学会第 100 春季年会(2020)、2020 年 3 月 22 日~25 日、千葉
- 22. 諸藤達也、吉田起大、堤亮祐、山中正浩、<u>狩野直和</u>アリールリチウムと S-アリールフェノチアジニウムイオンの反応に関する理論的検討、日本化学会第100春季年会(2020)、2020年3月22日~25日、千葉

### [代表的な論文]

 T. Morofuji, H. Kinoshita, and <u>N. Kano</u>, Connecting a carbonyl and a π-conjugated group through a *p*-phenylene linker by (5+1) benzene ring formation. *Chem. Commun.*, **55**, 8578-8579, 2019. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cc/c9cc04012a

## 時間分解分光法による化学反応の観測と機構解明

教授 岩田 耕一 助教 髙屋 智久 (2017年度まで) 助教 高門 輝 (2018年度から)

### [目的]

化学反応の機構を正確に理解することは、新規物質を合成する際に有益な指針を与える. 化学反応の機構を解明することは、現代の科学にとって重要な課題である.しかし、化学反応の出発物質と生成物質の組み合わせのみからその両者をつなぐ反応機構を正しく推定することはきわめて難しい.実験によって化学反応が進行する様子を観測できれば、化学反応の理解が格段に進む.

工業的に利用される化学反応や生命の維持のために不可欠な生化学反応の大部分は,溶 液中で進行する.これらの化学反応では,溶媒分子が本質的な役割を果たしている.溶媒分 子が反応分子と衝突することで化学反応を誘起し,生成分子と衝突することで化学反応に よって生じた余分なエネルギーを除去している.通常の溶液中では,分子と分子は1秒間に 10<sup>13</sup>回程度,すなわち100フェムト秒に1回程度「衝突」している.このような状況下で は,初めの衝突から数ピコ秒よりも長い時間が経ってしまうと,その間に分子の状態が変化 してしまう.溶液中での化学反応の進行を観測する場合は,ピコ秒かそれよりも短い時間領 域での変化を刻々と記録することが有力な実験法となる.これまでに,ピコ秒からフェムト 秒の時間領域で進行する事象を測定するための方法がいくつか開発されてきたが,溶液中 での化学反応の進行を記録する方法としては時間分解分光法が大きな成功を収めてきた. われわれの研究グループは,先端的な分光法を開発して,それらを用いて得られた実験デー タをもとに化学反応の機構を解明しようとしている.

### [結果と考察]

1. ピコ秒時間分解蛍光分光計の製作

本事業で購入したピコ秒蛍光寿命測定装置を用いて製作したピコ秒時間分解蛍光分光計 は、光照射によって開始する高速現象を可視から近赤外領域での発光によって追跡できる. この分光計では、試料にピコ秒パルサーからのピコ秒光パルスあるいはチタンサファイア レーザーシステムからのフェムト秒光パルスを照射して、それによって試料が変化する様 子を蛍光スペクトルの時間変化として明らかにできる.光を照射されたときに蛍光を発す るのは有機および無機物質における普遍的な現象であり、蛍光スペクトルとその時間依存 性は物質の特性および周囲の環境を敏感に反映して変化する.ピコ秒時間分解蛍光分光計 を利用すると、化学反応に伴う超高速ダイナミクスを測定することができる.

購入したピコ秒蛍光寿命測定装置の主要構成要素であるストリークカメラは、400から 900 nm までの分光感度、15 ピコ秒以下の装置応答、および1ナノ秒から10 ミリ秒までの 掃引時間という優れた仕様をもつ、光源として購入したピコ秒ライトパルサは波長483 nm で時間幅80 psの光パルスを出力する.励起光源としては、学習院大学に既設のチタンサフ ァイアレーザーシステムも併用した.このレーザーシステムからは,時間幅 40 fs で繰り返し1 kHz の光パルスを紫外から近赤外領域で得ることができる.

2. 脂質二重膜および細胞膜の粘度の実測と脂質ラフトモデルの検討

生化学反応の多くは、生体膜中に埋め込まれた膜タンパク質(酵素)を触媒として生体膜の 内部かその近傍で進行する.生体膜は、リン脂質から構成される脂質二重膜を主たる構成要 素としている.この脂質二重膜は、厚さが約5nmしかない擬2次元の油膜であり、その両 側は水で挟まれている.正反対といってもよい程異なった化学的性質をもつ水と油が接し ていることは、化学反応が進行する場としては特異な環境である.多くの生化学反応がこの 特異な反応場でどのように進行するのかは、化学にとって興味深い問題である.

化学反応に対して,溶媒は大きな影響を与える.溶媒はいくつかの重要な物性量によって 特徴づけられるが,粘度はそのひとつである.粘度は,化学反応の速度を決める主要な要因 である.生化学反応の機構を理解するには,生体膜の粘度を知る必要がある.

1990年代に提唱された「脂質ラフト」は、細胞膜の構造モデルとして広く受け入れられている.このモデルは、細胞膜の中に「ラフト」と呼ばれる硬い構造体が形成されていると提案する.ラフトを構成する脂質分子の多くは飽和のアルキル鎖をもち、これらが all-trans 配座を取ることで脂質分子が密に会合する.いくつかの膜タンパク質はラフト中でその高次構造を保持している.ラフト以外の領域の生体膜は、不飽和のアルキル鎖をもつリン脂質も多く含んでいて、柔らかい.多くの研究者は脂質ラフトの存在を想定しているが、実際の生体膜でラフト構造を観測した実験例は知る限りでない.ラフト領域とそれ以外の領域では膜の粘度に違いがあると予想できるから、生体膜の粘度を評価できれば脂質ラフトモデルを検証できることにもなる.

trans-スチルベンを最低励起1 重項状態に光励起すると、スチルベン分子は cis-体に異性 化する.この光異性化反応の反応速度定数が周囲の溶媒の粘度に依存して変化することは、 1980年代から知られていた[1].われわれは、この trans-スチルベン分子を直径 100 nm のリ ポソーム脂質二重膜の疎水部に埋め込んで、その光異性化反応をピコ秒時間分解蛍光分光 法で追跡した.この実験の結果から脂質二重膜の粘度を算出したところ、単一のリン脂質か ら構成される脂質二重膜の中にも粘度が 30 から 290 倍異なる領域が存在することが強く示 唆された[2,3]. trans-スチルベン以外の分子も蛍光プローブとして利用することで、この不 均一構造が膜の深さ方向ではなく面方向に分布することを示せた.一成分ではなく二ある いは三成分の脂質から構成される人工脂質二重膜の粘度も測定した.これらの中には、ドメ イン構造を形成する脂質組成も含まれる.生理条件下の細胞膜でも粘度を測定するための 試料調製法を開発し、HeLa 細胞の細胞膜の粘度を実測することにも成功した.これらの実 験の結果はすべて、膜中に粘度が異なる複数のドメインが存在することを示している.脂質 ラフトが存在することを強く示唆する結果を分光実験によって得られたと考えている.

3. フェムト秒時間近赤外吸収および非線形ラマン分光計の製作とパイ電子共役系における高速緩和過程の観測

化学反応では価電子の組み換えが起きる.このとき、電子は原子核からの強い引力に抗してその位置を変える.原子核に「緩く結合した電子(loose electron)」は、化学反応の進行において本質的な役割を果たす.この緩く結合した電子の例として、C=C 共役系のパイ電子

の励起状態や半導体の伝導帯の電子,あるいは溶媒和電子などを挙げることができる.注目 すべきなのは,これらの電子の多くが近赤外領域に電子遷移を示すことである.これは,箱 の中の粒子や調和振動子において粒子が広範囲に存在する条件下ではその準位のエネルギ ー間隔が減少することに対応する.非局在化した電子が化学反応の途中で現れるとき,それ らが低エネルギーの近赤外光を吸収しても不思議ではない.ピコ秒からフェムト秒の時間 分解測定が可能な近赤外分光法は,化学反応の機構を解明するときに有力な実験法になる.

われわれは、独自にフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法を開発して、これまでに光触媒 反応[4]や分子内電荷移動反応[5]の機構解明に利用してきた.最近は、これらの研究を発展 させてフェムト秒時間分解近赤外吸収分光計の改良と高性能化を実現するとともに、近赤 外のラマンポンプ光と白色プローブ光を用いたフェムト秒時間分解非線形ラマン分光計を 開発した[6]. この分光計を用いると、波長 1190 nm で励起した共鳴ラマンスペクトルを測 定できる.1000 nm よりも長波長側に感度をもつ検出器は可視域の検出器に比べてはるかに 雑音が大きく、自発ラマンスペクトルの測定にはあまり適さない.われわれの分光法は、誘 導ラマン効果を利用することで近赤外領域で良質な共鳴ラマンスペクトルを得ることを可 能にした.

カロテノイドは、天然に広く分布する一群の色素である.特に、光合成の反応中心や光捕 集系にはカロテノイドが多く含まれる.カロテノイドを光励起した後に起こる電子状態お よび振動状態の動力学の解明は、広い分野の研究で重要な意味を持つ.われわれは、代表的 なカロテノイドである β-カロテンとその末端が修飾された 3 種類の誘導体を光励起して、 その後の挙動をフェムト秒時間分解近赤外吸収および非線形ラマン分光法で観測した.そ の結果、カロテノイドの S2励起状態から S1励起状態への内部転換とそれらの電子状態にお ける振動脱励起がそれぞれ数百フェムト秒の時定数で同時に進行する過程を詳細に観測で きた.さらに、分子中央部にある C=C 共役系の電子状態で起きる状態変化に末端部の分子 修飾が大きな影響を与えているという興味深い知見を得ることができた[7].

#### 4. 有機配位子からランタノイドへのエネルギー移動のスイッチング

ランタノイド原子の *f*-*f* 遷移による発光は長寿命で線幅が狭いという特性をもつ.しかし, *f*-*f* 遷移は禁制遷移であり、この遷移を利用した光吸収で発光を誘起することは難しい.われわれは、Er、Nd、および Tb に有機発色団を配位させてこの有機配位子を光励起し、励起 エネルギー移動によってこれらのランタノイドの *f* 電子励起状態を効率よく生成させて、*f*-*f* 遷移による発光を得ることができた[8].有機配位子に含まれるメチル基をエチル基に変え ると、配位子から金属へのエネルギー移動の効率が 100 倍以上変化する「スイッチング」が 起こることを見出すこともできた.

#### [まとめ]

溶液中での化学反応の進行は、1 ピコ秒間に 10 回程度起こる分子同士の衝突によって促 される. ピコ秒あるいはフェムト秒の時間分解測定が可能な高速分光法を用いると、化学反 応が進行する過程を詳細に観察することができる. 時間分解分光実験によって得られたデ ータは、化学反応の機構を考察するときの基盤となる. われわれは、独自の時間分解分光計 を開発してそれらを利用することで、化学反応に関する新たな現象を観測して、その機構の 解明を進めることができた.

# [引用文献]

- 1. K. Iwata, M. Terazima, H. Masuhara (2018) Novel physical chemistry approaches in biophysical researches with advanced application of lasers: detection and manipulation, BBA General Subject *1862*, 335-357.
- Y. Nojima, K. Iwata (2011) Lipid bilayer membrane of Egg-PC liposome evaluated as chemical reaction field with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy, Chem. Asian J. 6, 1817-1824.
- 3. Y. Nojima, K. Iwata (2014) Viscosity heterogeneity inside lipid bilayers of single-component phosphatidylcholine liposomes observed with picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy, J. Phys. Chem. B *118*, 8631-8641.
- K. Iwata, T. Takaya, Hamaguchi, H., Yamakata, A., Ishibashi, T., Onishi, H., Kuroda, H. (2004) Carrier dynamics in TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> powders observed by femtosecond time-resolved nearinfrared spectroscopy at spectral region of 0.9 to 1.5 µm with direct absorption method, J. Phys. Chem. B *108*, 20233-20239.
- T. Takaya, H. Hamaguchi, K. Iwata (2009) Femtosecond time-resolved absorption anisotropy spectroscopy on 9,9'-bianthryl: detection of partial intramolecular charge transfer in polar and nonpolar solvents, J. Chem. Phys. *130*, 014501-1-014501-9.
- 6. T. Takaya, K. Iwata (2016) Development of a femtosecond time-resolved near-IR multiplex stimulated Raman spectrometer in resonance with transitions in the 900–1550 nm region, Analyst *141*, 4283-4292.
- T. Takaya, M. Anan, K. Iwata (2018) Vibrational relaxation dynamics of β-carotene and its derivatives with substituents on terminal rings in electronically excited states as studied by femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy in near-IR, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3320-3327.
- 8. N. Dwivedi, A. Verma, T. Takaya, K. Iwata, S. Saha, S. S. Sunkari (2017) NIR luminescent heterodinuclear [ZnII LnIII] complexes: synthesis, crystal structures and photophysical properties, J. Luminesc. *192*, 156-165.

# [雑誌論文]

- A. Z. Samuel, S. Yabumoto, K. Kawamura, <u>K. Iwata</u> (2015) Rapid microstructure characterization of polymer thin films with 2D-array multifocus Raman microspectroscopy, Analyst 140, 1847-1851. 査読有 (Cover Article).
- S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> (2015) Femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy of oligothiophenes and polythiophene: Energy location and effective conjugation length of their lowlying excited states, Chem. Lett. 44, 1059-1061. 査読有
- 3. T. Takaya, <u>K. Iwata</u> (2016) Development of a femtosecond time-resolved near-IR multiplex stimulated Raman spectrometer in resonance with transitions in the 900–1550 nm region, Analyst **141**, 4283-4292. 査読有 (Cover Article, "HOT research article").
- 4. F. Lu, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, I. Kawamura, A. Saeki, M. Ishii, K. Nagura, T. Nakanishi (2017) A guide to design functional molecular liquids with tailorable properties using pyrene-fluorescence as a probe, Sci. Rep. 7, 3416 1-12. 査読有
- 5. N. Dwivedi, A. Verma, T. Takaya, K. Iwata, S. Saha, S. S. Sunkari (2017) NIR luminescent

heterodinuclear [ZnII LnIII] complexes: synthesis, crystal structures and photophysical properties, J. Luminesc. **192**, 156-165. 査読有

- R. Ohtani, T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, M. Kinoshita, N. Matsumori, M. Nakamura, L. F. Lindoy, S. Hayami (2017) Morphology controls of hybrid liposomes using metal complex lipids and viscosities for photo-chemical reaction in hydrophobic fields, Chem. Comm. **53**, 13249-13252. 査読有
- 7. F. Lu, N. Kitamura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, T. Nakanishi, Y. Kurashige (2018) Experimental and theoretical investigation of fluorescence solvatochromism of dialkoxyphenyl-pyrene molecules, Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 3258-6264. 査読有
- T. Takaya, M. Anan, <u>K. Iwata</u> (2018) Vibrational relaxation dynamics of β-carotene and its derivatives with substituents on terminal rings in electronically excited states as studied by femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy in near-IR, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3320-3327. 査読有
- B. Narayan, K. Nagura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, A. Shinohara, H. Shinmori, H. Wang, Q. Li, X. Sun, H. Li, S. Ishihara and T. Nakanishi (2018) The effect of regioisomerism on the photophysical properties of alkylated-naphthalene liquids, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 2970-2975. 査読有 (Inside Front Cover)
- 10. <u>K. Iwata</u>, M. Terazima, H. Masuhara (2018) Novel physical chemistry approaches in biophysical researches with advanced application of lasers: detection and manipulation, BBA General Subject **1862**, 335-357. 査読有
- 11. W. Xiong, L. Du, K. C. Lo, H. Shi, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, W. K. Chan, D. L. Phillips (2018) Control of electron flow direction in photoexcited cycloplatinated complex containing conjugated polymer-single walled carbon nanotube hybrids, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 3819-3824. 査読有
- T. Takaya, T. Oda, Y. Shibazaki, Y. Hayashi, H. Shimomoto, E. Ihara, Y. Ishibashi, T. Asahi, <u>K.</u> <u>Iwata</u> (2018) Excited-state dynamics of pyrene incorporated into poly(substituted methylene)s: effects of dense packing of pyrenes on excimer formation, Macromolecules **51**, 5430-5439. DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01060. 査読有
- 13. H. Abe, T. Tokita, <u>K. Iwata</u>, S. Ozawa (2019) Lithium-triggered spontaneous formation of polyiodides in room-temperature ionic liquid-alcohol solutions, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **212**, 255-261. 査読有
- 14. T. Takaya, I. Enokida, Y. Furukawa, <u>K. Iwata</u> (2019) Structure and dynamics of charge carriers photogenerated in pristine and blended poly(3-hexylthiophene) films: direct observation by femtosecond time-resolved near-IR inverse Raman spectroscopy, Molecules **24**, 431-1-431-12. 査読有
- 15. M. Ye, <u>K. Iwata</u> (2019) Ultrafast electron solvation in room temperature ionic liquid observed by femtosecond time-resolved near-IR spectroscopy, Chem. Lett. **48**, 422-425. 査読有
- 16. Monika, S. Inaoka, <u>K. Iwata</u>, S. Saha (2019) Towards the critical understanding of selected vibrational features in biologically important dicyano aromatic conjugated molecules: Importance of electron donating/withdrawal groups and geometry associated with dicyano group, Specrochim. Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy **224**, 117419. 査読有
- A. Ghosh, M. Yoshida, K. Suemori, H. Isago, N. Kobayashi, Y. Mizutani, Y. Kurashige, I. Kawamura, M. Nirei, O. Yamamuro, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, A. Saeki, K. Nagura, S. Ishihara, T. Nakanishi (2019) Soft-chromophore featured liquid porphyrins and their utilization toward liquid-electret applications, Nature Comm. **10**, 4210-1-4210-9. 査読有
- 18. Y.-Y. Zhan, J. Liao, M. Kajita, T. Kojima, S. Takahashi, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, S. Hiraoka (2019) Supramolecular fluorescence sensor for liquefied petroleum gas, Comm. Chem. **2**, 107-1-107-7 (2019). 査読有

- 19. T. Takaya, I. Enokida, Y. Furukawa, <u>K. Iwata</u> (2019) Near-infrared resonance stimulated Raman study of short-lived transients in PTB7 films, Vib. Spectrosc. **106** 103011-1-103011-5. 査読有
- 20. T. Takaya, <u>K. Iwata</u> (2020) Ultrafast Time-resolved near-IR stimulated Raman measurements of functional π-conjugate systems, J. Vis. Exp. e60437. 査読有

# [図書]

- <u>岩田耕一</u> (2015) ラマン分光法,日本分光学会分光法シリーズ1,濵口宏夫,<u>岩田耕一</u>共 編,講談社 205ページ.第3章「ラマン分光の実際」(51から87ページ)および付録Aか ら付録C(145から180ページ)を分担執筆.
- 2. H. Hamaguchi, <u>K. Iwata</u> (2016) Time-resolved Raman spectroscopy, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd Edition, Elsevier, pp.463-468.

# [学会発表]

- 1. 阿南真郷、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した2種類の カロテノイドの励起ダイナミクス、平成27年度日本分光学会年次講演会、2015年6月3 日、東京
- 2. 稲岡駿、<u>岩田耕一</u> 偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中のクロロホルムの配向 緩和時間、平成27年度日本分光学会年次講演会、2015年6月3日、東京
- 3. T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman study on excitation dynamics of large π-conjugated systems: From carotenoids to photoconductive polymers, TRVS-2015, June 21-26, 2015, Madison, WI, USA. 招待講演
- 4. G. Mohri, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Photoinduced Electron-Transfer Reaction of 9,9'-Bianthryl in Liposome Lipid Bilayers Observed with Femtosecond Time-Resolved Near-Infrared Spectroscopy, 2015 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2015), June 27, 2015, Bareve Hotel, Jeju, Korea. 招待講演
- 5. Y. Nojima, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Thermal Diffusivity of Lipid Bilayer Membranes Estimated with Picosecond Time-resolved Raman Spectroscopy, 3rd Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS 2015), July 1, 2015, Sun-Moon Lake, Nantou, Taiwan. 招待講演
- 6. S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Energy location and effective conjugation length of the low-lying excited states of oligothiophenes and polythiophene, 3rd Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS 2015), July 1, 2015, Nantou, Taiwan.
- Y. Nojima, S. Kitamura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Energy transfer mechanism in liposome lipid bilayers studied with picosecond time-resolved Raman spectroscopy, 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS8), July 16, 2015, Vienna, Austria.
- 8. <u>岩田耕一</u> ラマン分光測定の実際、日本分光学会夏期セミナー、2015年9月2日、千葉、招待講演
- 沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u> α-ポリチオフェンの時間分解近赤外分光:α-オリ ゴチオフェンとの比較による電子状態ダイナミクスの検討、第9回分子科学討論会、 2015年9月17日、東京
- 高屋智久、<u>岩田耕一</u>ポリ(3-ヘキシルチオフェン)励起ダイナミクスの溶媒依存性:時間分解近赤外誘導ラマン分光による研究、第9回分子科学討論会、2015年9月17日、 東京
- 11. 青木光哉、高屋智久、片岡佳代子、中里聡、新井達郎、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解け い光分光法で観測した第2世代スチルベンデンドリマーの分子内エネルギー移動:コ ア励起とデンドロン励起の違い、第9回分子科学討論会、2015年9月17日、東京
- 12. 毛利豪、高屋智久、<u>岩田耕一</u>脂質二重膜中でのビアントリルの光誘起電子移動反応 のフェムト秒時間分解近赤外分光:膜を構成する脂質による反応の違い、第9回分子 科学討論会、2015年9月18日、東京

- 13. 阿南真郷、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>カロテノイド S<sub>2</sub>状態の緩和ダイナミクスのフェムト 秒時間分解近赤外分光測定、第9回分子科学討論会、2015年9月19日、東京
- 14. 北村捷、髙屋智久、<u>岩田耕一</u> コレステロールを添加した DPPC 二重膜中でのエネル ギー移動のピコ秒時間分解ラマン分光法による観測、第9回分子科学討論会、2015 年 9月 19日、東京
- 15. <u>K. Iwata</u>, A. Z. Samuel, S. Yabumoto, K. Kawamura, Structure of porous PMMA thin film examined with multifocus Raman microspectroscopy, SciX2015, September 28, 2015, Providence, Rhode Island, USA. 招待講演
- 16. M. Anan, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Excited state dynamics of three carotenoids observed with femtosecond time-resolved absorption and stimulated Raman spectroscopies in near-IR", 5th Asian Spectroscopy Conference (ASC5), September 29, 2015, Sydney, Australia.
- T. Takaya, M. Shinohara, G. Mohri, <u>K. Iwata</u>, Ultrafast Charge Separation Dynamics of Neutral π-Conjugate Systems in Solution Observed by Time-Resolved Near-IR Absorption and Stimulated Raman Spectroscopy, 5th Asian Spectroscopy Conference (ASC5), October 2, 2015, Sydney, Australia. 招待講演
- 18. <u>K. Iwata</u>, Weak Molecular Interaction in Condensed Phases Examined with Time-resolved spectroscopies Raman and Near-Infrared Absorption, 5th Asian Spectroscopy Conference (ASC5), October 2, 2015, Sydney, Australia. 招待講演 (Plenary Lecture)
- 19. <u>K. Iwata</u>, Lipid Bilayer Membranes as Field of Chemical Reactions-Characterization by Picosecond and Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy, First International Symposium of Institute for Catalysis-Global Collaboration in Catalysis Science toward Sustainable Society, October 15, 2015, Sapporo, Japan. 招待講演
- 20. 稲岡駿、<u>岩田耕一</u> 偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中のクロロホルムの配向 緩和時間と二成分溶液の構造、第6回イオン液体討論会、2015年10月27日、京都
- 21. Y. Nojima, S. Kitamura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Characterizing lipid bilayer membranes with timeresolved spectroscopies, 2015 International Chemical Congress of the Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), December 16, 2015, Honolulu, Hawaii, USA. 招待講演
- 22. <u>K. Iwata</u>, Femtosecond Time-resolved Near-infrared Absorption Spectroscopy of "Loose Electrons" as Photochemical Intermediates, Recent Advances in Molecular Spectroscopy: Fundamentals and Applications in Materials and Biology (RAMS2016), March 3, 2016, Hyderabad, India. 招待講演
- 23. 高屋智久、小田達也、東達也、下元浩晃、伊藤大道、石橋千英、朝日剛、<u>岩田耕一</u>、 井原栄治 ポリ(ピレン置換メチレン)に集積したピレンのエキシマー形成ダイナミ クス、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 26 日、大阪
- 24. 北村捷、京極信輔、Manjusha Joshi、中村浩之、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解けい光分光 法で観測された単一成分脂質二重膜における不均一構造、日本化学会第 96 春季年会、 2016 年 3 月 27 日、大阪
- 25. <u>岩田耕一</u> イオン液体における巨視的物性と微視的溶液内環境の関係,研究会「イオン液体の分子科学~基礎からひも解く物性、機能~」,2016年6月24日、東京、招待 講演
- 26. K. Yamada, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Excited-state dynamics of α-terthiophene in ionic liquids studied by femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy, TISRS & TARS summer camp (Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy and Taiwan Association of Raman Spectroscopy summer camp), June 29, 2016, Taipei, Taiwan.
- 27. S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Effective pi-conjugation in oligothiophenes (*n*=3 to 8) and polythiophene observed with femtosecond time-resolved near-infrared absorption spectroscopy, Gordon Research Converence on Vibrational Spectroscopy, July 17-22, 2016 Biddeford, ME, USA.
- 28. S. Kitamura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Effect of Cholesterol on Lipid Bilayer Membranes Estimated with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy, XXVth International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2016), August 15, 2016, Fortaleza, Brazil.

- 29. 阿南真郷、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>アスタキサンチンの励起ダイナミクスの余剰エネル ギー依存性:フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光法による観測、第 10 回分子科 学討論会、2016 年 9 月 13 日、兵庫
- 30. 稲岡駿、<u>岩田耕一</u> 偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中および分子性液体中で のクロロホルムの回転緩和時間と溶液の構造、第10回分子科学討論会、2016年9月 15日、兵庫
- 31. 山田健太、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いたイオン液 体中におけるα-ターチオフェンの電子励起状態ダイナミクスの研究、第10回分子科 学討論会、2016年9月15日、兵庫
- 32. 沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>溶媒和電子観測のためのフェムト秒時間分解可視 近赤外分光計の製作、第10回分子科学討論会、2016年9月15日、兵庫
- 33. 高屋智久、藤松賢詩、榎田一平、古川行夫、<u>岩田耕一</u>低バンドギャップ高分子 PTB7 およびその混合物薄膜の時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光計測、第 10 回分 子科学討論会、2016 年 9 月 15 日、兵庫
- 34. <u>K. Iwata</u>, What we see by time-resolving in near-IR, SciX2016, September 22, 2016, Minneapolis, MN, USA. 招待講演
- 35. T. Takaya, I. Enokida, Y. Furukawa, <u>K. Iwata</u>, Structure and Dynamics of Positive Polarons Photogenerated in Poly(3-hexylthiophene) Blend Films as Studied by Ultrafast Near-IR Stimulated Raman Spectroscopy, 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, October 18, 2016, Waseda, Tokyo, Japan. 招待講演
- 36. M. Anan, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Relaxation dynamics of astaxanthin observed with femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy", NCTU-Gakushuin 2nd Student Symposium, October 21, 2016, Mejiro, Tokyo, Japan.
- 37. 山田健太、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>イオン液体中におけるα-ターチオフェンの電子励起 状態ダイナミクスの研究:フェムト秒時間分解近赤外分光法による観測、第7回イオン 液体討論会、2016年10月24日、石川
- 38. 稲岡駿、<u>岩田耕一</u> 偏光ラマン分光法で測定したイオン液体中およびアルコール中の クロロホルムの回転緩和時間と二成分溶液の構造、第7回イオン液体討論会、2016年 10月24日、石川
- 39. <u>K. Iwata</u>, Local environment in ionic liquids and lipid bilayer membranes examined with Raman spectroscopy, 6th International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy (ICOPVS-2016), November 5, 2016, Lucknow, India. 招待講演 (Plenary Lecture)
- 40. M. Anan, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Excited state dynamics of astaxanthin observed with femtosecond time-resolved near-IR stimulated Raman spectroscopy, 6th International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy (ICOPVS-2016), November 7, 2016, Luckknow, India. Spectrochmica Acta A Young Scientist Award 受賞.
- 41. S. Kitamura, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Effect of cholesterol on thermal diffusion in DPPC lipid bilayers observed with picosecond time-resolved Raman spectroscopy, 6th International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy (ICOPVS-2016), November 7, 2016, Lucknow, India. Spectrochmica Acta A Young Scientist Award 受賞.
- 42. <u>岩田耕一</u> これならわかる「レーザー光を用いた反応追跡」、第6回 CSJ 化学フェス タ 2016、2016 年 11 月 14 日、東京、招待講演
- 43. <u>岩田耕一</u> ラマン分光の基礎と先端応用、分光セミナー、2016 年 11 月 15 日、東京、 招待講演
- 44. <u>K. Iwata</u>, How we examine lipid bilayer membranes as field of chemical reaction with timeresolved spectroscopy, International Workshop Present and Future of Ultrafast Spectroscopy, March 14, 2017, Wako, Japan. 招待講演
- 45. 稲岡駿、<u>岩田耕一</u> 偏光ラマン分光法で測定した 10 種類のイオン液体中でのクロロホルムの回転緩和時間と溶液の構造、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 17 日、 神奈川

- 46. 北村捷、髙屋智久、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解ラマン分光法で測定した DPPC 二重膜 中でのエネルギー移動過程-コレステロール添加の効果、日本化学会第 97 春季年会、 2017 年 3 月 17 日、神奈川
- 47. 梶田瑞穂、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測したアセト ニトリル中の *trans*-スチルベンの光イオン化、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、神奈川
- 48. 林春菜、北村捷、髙屋智久、Manjusha Joshi、中村浩之、<u>岩田耕一</u>スチルベン修飾脂 肪酸を用いて評価した DMPC リポソーム脂質二重膜中の粘度の深さ依存性、日本化学 会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、神奈川
- 49. T. Takaya, M. Shinohara, <u>K. Iwata</u> Structural relaxation dynamics of poly (p-phenylenevinylene) derivative in solution: Direct observation by ultrafast near-IR spectroscopy, 日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 18 日、神奈川
- 50. <u>K. Iwata</u>, Properties of liposome lipid bilayer membranes examined by time-resolved Raman and fluorescence spectroscopies, 3rd Symposium on Weak Molecular Interactions, March 29, 2017, Opole-Groszowice, Poland. 招待講演
- 51. <u>K. Iwata</u>, Viscosity, thermal diffusivity, and polarity of lipid bilayer membranes estimated from fast time-resolved spectroscopic measurements, Frontier Bioorganization Forum 2017: Dynamical ordering and integrated functions of biomolecular systems, April 26, 2017, Taipei, Taiwan. 招待講演
- 52. 時田司、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒レーザーを光源に用いた高安定ピコ秒時間 分解ラマン分光計の製作、平成 29 年度日本分光学会年次講演会、2017 年 5 月 23 日、 東京
- 53. 梶田瑞穂、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測したアセト ニトリル溶媒中での *trans*-スチルベンの光イオン化過程、平成 29 年度日本分光学会年 次講演会、2017 年 5 月 23 日、東京
- 54. 山田健太、高屋智久、<u>岩田耕一</u> イオン液体中および分子性液体中における α-ターチ オフェンの励起状態ダイナミクスの近赤外分光法およびけい光分光法による時間分解 測定、平成 29 年度日本分光学会年次講演会、2017 年 5 月 24 日、東京
- 55. 沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解可視近赤外分光計の製作と電子の水和初期過程の観測、平成 29 年度日本分光学会年次講演会、2017 年 5 月 24 日、 東京
- 56. 林春菜、高屋智久、マンジュシャ ジョシ、中村浩之、<u>岩田耕一</u> DMPC 脂質二重膜 中でのスチルベンけい光プローブの時間分解けい光分光測定と粘度の深さ依存性の評 価、平成 29 年度日本分光学会年次講演会、2017 年 5 月 24 日、東京、ポスター賞受賞
- 57. <u>K. Iwata</u>, Resonance Raman Spectroscopy of "Loose Electrons" with Stimulated Raman Scattering in Near-infrared, 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS2017), June 12, 2017, Victoria, BC, Canada. 招待講演
- 58. <u>K. Iwata</u>, Electronic and Vibrational Relaxation Examined with Femtosecond Time-resolved Absorption and Stimulated Raman Spectroscopy in Near-infrared, 5th Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2017), June 28, 2017, Chiayi City, Taiwan. 招待 講演 (Plenary Talk)
- 59. <u>K. Iwata</u>, Basic Theory for Non-linear Raman Processes, Taiwan Association of Raman Spectroscopy Summer Camp (TARS Summer Camp 2017), June 30, 2017, Chiayi City, Taiwan. 招待講演
- 60. <u>K. Iwata</u>, Examining Lipid Bilayer Membranes with Time-resolved Spectroscopies", <u>K. Iwata</u>, 6th Asian Spectroscopy Conference (ASC6), September 5, 2017, Hsinchu, Taiwan. 招待講演 (Keynote Lecture)
- 61. <u>岩田耕一</u> 特異な化学反応場としての脂質二重膜-時間分解分光法による特性評価、第 11回分子科学討論会、2017年9月15日、宮城、招待講演
- 62. 阿南真郷、高屋智久、<u>岩田耕一</u> β-ヨノン環に置換基を有する4種のカロテノイドの 内部転換および振動エネルギー緩和速度の検討 第11回分子科学討論会、2017年9

月 15 日、宮城

- 63. 沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>水の2光子イオン化により発生した電子のダイナ ミクス:フェムト秒時間分解マルチチャンネル可視近赤外吸収分光による観測、第11 回分子科学討論会、2017年9月15日、宮城、優秀講演賞受賞
- 64. 林春菜、Manjusha Joshi、高田直人、髙屋智久、中村浩之、申惠媛、<u>岩田耕一</u>一定の 深さにおける細胞膜粘度評価法の開発、第11回分子科学討論会、2017年9月15日、 宮城
- 65. 時田司、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒レーザーを光源に用いたピコ秒時間分解ラ マン分光計の製作と性能評価、第11回分子科学討論会、2017年9月16日、宮城
- 66. 梶田瑞穂、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した溶液中の trans-スチルベンの光イオン化過程、第11回分子科学討論会、2017年9月16日、 宮城
- 67. <u>K. Iwata</u>, Loose electrons traced with time-resolved near-infrared spectroscopy absorption and non-linear Raman, International Conference on Spectroscopy of Biomolecules and Advanced Materials (ICSBAM 2017), October 4, 2017, Alappuzha, Kerala, India. 招待講演
- M. Kajita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Photoionisation of *trans*-Stilbene in Acetonitrile Observed with Femtosecond Time-resolved near-IR Spectroscopy, International Conference on Spectroscopy of Biomolecules and Advanced Materials (ICSBAM 2017), October 6, 2017, Alappuzha, Kerala, India.
- 69. H. Hayashi, S. Kitamura, T. Takaya, M. Joshi, H. Nakamura, <u>K. Iwata</u>, Depth Dependence of Viscosity of Lipid Bilayers in DMPC Lliposomes with Picosecond Time-resolved Fluorescence Spectroscopy, International Conference on Spectroscopy of Biomolecules and Advanced Materials (ICSBAM 2017), October 6, 2017, Alappuzha, Kerala, India.
- 70. T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Development of a Stable Picosecond Time-resolved Raman Spectrometer With a Femtosecond Light Source, International Conference on Spectroscopy of Biomolecules and Advanced Materials (ICSBAM 2017), October 6, 2017, Alappuzha, Kerala, India.
- 71. K. Yamada, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Effect of ionic liquids on excited-state dynamics of P3HT and α-terthiophene, 2017 Gakushuin-NCTU Symposium, November 3, 2017, Hsinchu, Taiwan.
- 72. S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Initial hydration process of electrons generated by two-photon ionization observed with femtosecond time-resolved visible-near IR spectroscopy, 2017 Gakushuin-NCTU Symposium, November 3, 2017, Hsinchu, Taiwan.
- 73. <u>岩田耕一</u>時間分解分光法でみる化学反応、九州大学理学部化学教室談話会、2017年 11月20日、福岡、招待講演
- 74. 山田健太、髙屋智久、<u>岩田耕一</u> P3HT およびα-ターチオフェンの電子励起状態ダイ ナミクスへのイオン液体の影響、第8回イオン液体討論会、2017年11月23日、東京
- 75. <u>岩田耕一</u> 細胞膜の基礎計測とナノドメイン構造、第2回秩序化分子システムワーク ショップ、2017年12月26日、奈良、招待講演
- 76. <u>K. Iwata</u>, Characterizing Lipid Bilayer Membranes with time-resolved Spectroscopies Viscosity and Polarity, The 14th Biennial DAE-BRNS Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2018), January 3, 2018, Mumbai India. 招待講演
- S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Early Stage of Electron Hydration Studied with Femotosecond Time-resolved Visible Near-IR Spectroscoy with Multichannel Detection, The 14th Biennial DAE-BRNS Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2018), January 5, 2018, Mumbai India.
- 78. <u>K. Iwata</u>, Characterization of Lipid Bilayer Membranes with Time-Resolved Spectroscopy, The 10th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP2018), January 10, 2018, Hong Kong. 招待講演
- 79. <u>K. Iwata</u>, Spectroscopy of Molecules Favoured by Raman Followers, 90 Years of Raman Effect: Current Status and Future Directions, March 1, 2018, Bangalore, India. 招待講演 (Plenary Lecture)

- 80. <u>岩田耕一</u> 化学反応を追跡するための分光実験、神奈川大学理学部化学科シンポジウム「化学のための最先端光科学」、2018 年 3 月 10 日、神奈川、招待講演
- 梶田瑞穂、Liao Jingyuan、高屋智久、<u>岩田耕一</u>、平岡秀一 自己組織化したナノキュー ブに包接された *cis*-スチルベンの光応答、日本化学会第 98 春季年会、2018 年 3 月 22 日、千葉
- 82. <u>岩田耕一</u>新しい時間分解分光法の開発と化学反応の機構解明、平成 30 年度日本分 光学会年次講演会,2018 年 5 月 23 日、神奈川.日本分光学会賞受賞講演
- 83. 梶田瑞穂、Liao Jinguan、高屋智久、平岡秀一、<u>岩田耕一</u>時間分解けい光分光法で観 測したナノキューブ水溶液中での*cis*-スチルベンの光応答 平成 30 年度日本分光学会 年次講演会、2018 年 5 月 24 日、神奈川、若手ポスター賞受賞
- 84. 榎本大地、Abhineet Verna、Nidhi Dwivedi、高屋智久、Sailaja S. Sunkari、Satyen Saha、 <u>岩田耕一</u>中心金属にランタノイドを持つ近赤外発光物質の吸収,けい光およびラマンスペクトル、平成 30 年度日本分光学会年次講演会、2018 年 5 月 24 日、神奈川
- 85. 林春菜、高田直人、髙屋智久、申惠媛、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解けい光分光法を用いた細胞膜の粘度評価、平成 30 年度日本分光学会年次講演会、2018 年 5 月 24 日、神奈川
- 86. 沖野隼之介、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>水和初期過程にある電子のフェムト秒時間分解可 視近赤外吸収スペクトルのマルチチャンネル測定、平成 30 年度日本分光学会年次講 演会、2018 年 5 月 24 日、神奈川
- 87. S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Electron solvation with continuous energy relaxation observed by femtosecond time-resolved visible-near IR spectroscopy with multichannel detection、第 34 回化学反応討論会、2018 年 6 月 8 日、奈良
- <u>K. Iwata</u>, H. Hayashi, M. Joshi, S. Kitamura, S. Kyogoku, T. Takaya, H. Nakamura, Lateral and Vertical Inhomogeneity of Lipid Bilayers Examined with Picosecond Measurement of Novel Fluorescence Probes, The 27th IUPAC International Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2018), July 10, 2018, Dublin, Ireland
- 89. M. Kajita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Electron Ejection from Potoionizing *trans*-Stilbene Observed with Femtosecond Time-resolved Near-IR Absorption Spectroscopy, The 27th IUPAC International Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2018), July 10, 2018, Dublin, Ireland
- 90. S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Mutichannel Femtosecond Time-resolved Absorption Measurement of Excess Electrons Being Solvated in Water, The 27th IUPAC International Symposium on Photochemistry (PhotoIUPAC 2018), July 10, 2018, Dublin, Ireland
- 91. T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Development of picosecond time-resolved Raman spectrometer with simple optical setup and high stability, 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2018), August 30, 2018, Jeju, Korea
- 92. T. Takaya, M. Anan, <u>K. Iwata</u>, Time-resolved Absorption and Stimulated Raman Spectroscopy in Near-IR Reveals How Electronic and Vibrational Relaxation Proceeds in β–Carotene and Its Derivatives, 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2018), August 27, 2018, Jeju, Korea. 招待講演
- 93. 林春菜、木村光男、高田直人、申惠媛、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解けい光分光法による 人工脂質二重膜と細胞膜の粘度分布の比較、第12回分子科学討論会、2018年9月10 日、福岡
- 94. 御領紫苑、沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>時間分解可視近赤外分光法で測定した SDS ミセル水溶液中での trans-スチルベンの光異性化と光イオン化、第12回分子科学 討論会、2018 年 9 月 10 日、福岡
- 95. 榎本大地、Abhineet Verma、Nidhi Dwivedi、高屋智久、Sailaja Sunkari、Satyen Saha、<u>岩</u> <u>田耕一</u> ランタノイド化合物における有機配位子から中心金属へのエネルギー移動の スイッチング、第12回分子科学討論会、2018年9月11日、福岡
- 96. 高門輝、<u>岩田耕一</u> リン脂質・ミセル型界面活性剤からなる二成分系脂質膜の膜粘度 評価、第12回分子科学討論会、2018年9月11日、福岡

- 97. 梶田瑞穂、Jingyuan Liao、高屋智久、平岡秀一、<u>岩田耕一</u>ナノキューブ水溶液中の *cis*-スチルベンの長寿命けい光、第12回分子科学討論会、2018年9月12日、福岡
- 98. 時田司、高屋智久、<u>岩田耕一</u>高安定ピコ秒時間分解ラマン分光計の製作と 過渡分子 種の高感度検出の試み、第12回分子科学討論会、2018年9月12日、福岡、ポスター 賞受賞
- 99. 林春菜、高田直人、高門輝、申惠媛、<u>岩田耕一</u>リン脂質フリッパーゼ発現による細 胞膜の粘度への影響、日本生物物理学会第 56 回年会、2018 年 9 月 15 日、岡山
- 100. <u>岩田耕一</u>近赤外領域での時間分解吸収・非線形ラマン分光法でみたカロテノイドの 電子緩和と振動緩和、第32回カロテノイド研究談話会、2018年9月15日、熊本、招 待講演
- T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u>, Development of stable picosecond time-resolved Raman spectrometer with simple optical setup, 2018 Gakushuin-NCTU Symposium, October 19, 2018, Tokyo, Japan
- 102. T. Takaya, M. Anan, <u>K. Iwata</u>, Electronic and Vibrational Relaxation of Four Carotenoids Observed with Femtosecond Time-resolved Absorption and Stimulated Raman Spectroscopy in Near-infrared Spectral Region, Scix2018, October 25, 2018, Atlanta, Georgia, USA. 招待講演
- 103. 林春菜、Manjusha Joshi、高田直人、高屋智久、中村浩之、申惠媛、<u>岩田耕一</u>時間分解 けい光分光法を用いた人工脂質二重膜および細胞膜の粘度評価、「物質・デバイス領域 共同研究拠点」アライアンス若手交流会、2019年11月1日、宮城
- 104. R. Yoshihara, <u>K. Iwata</u>, Structure of Water Confined in Bmim[BF<sub>4</sub>] Examined by Raman Spectroscop, The 6th Asian Pacific Conference on Ionic Liquid & Green Processes (APCIL-6), November 1, 2018, Tottori, Japan.
- 105. 林春菜 時間分解けい光分光法を用いた人工脂質二重膜および細胞膜の粘度評価、日本 分光学会先端レーザー分光部会第 14 回若手研究者による先端的レーザー分光シンポ ジウム、2019年1月16日、埼玉 招待講演
- 106. 御領紫苑、沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解可視近赤外分光法 で測定した 2 種類のアルキル硫酸ナトリウムミセル中での *trans*-スチルベンの光異性 化と光イオン化、日本化学会第 99 春季年会、2019 年 3 月 17 日、兵庫
- 107. 梶田瑞穂、Jingyuan Liao、高屋智久、平岡秀一、<u>岩田耕一</u>時間分解分光法で観測した ナノキューブけい光減衰への包接の影響、日本化学会第 99 春季年会、2019 年 3 月 18 日、兵庫
- 108. <u>K. Iwata</u>, Electron Solvation Processes Examined with Femtosecond Time resolved Nearinfrared and Visible Absorption Spectroscopy, 15th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE 2019), May 2, 2019, Rhodes, Greece. 招待講 演
- 109. 時田司、高屋智久、<u>岩田耕一</u>高感度高安定フーリエ変換限界ピコ秒時間分解ラマン 分光法の試み、2019年日本分光学会年次講演会、2019年5月14日、京都
- 110. 梶田瑞穂、Liao Jingyuan、高屋智久、平岡秀一、<u>岩田耕一</u>時間分解蛍光分光法で観測 したナノキューブの電子状態への分子包接の影響、2019年日本分光学会年次講演会、 2019年5月14日、京都
- 111. 御領紫苑、沖野隼之介、高屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解可視近赤外分光法 で測定した直鎖アルキル硫酸ナトリウム (C10 および C12)ミセル中における trans-ス チルベンの光異性化と光イオン化、2019年日本分光学会年次講演会2019年5月15日、 京都
- 112. 櫻井尚基、<u>岩田耕一</u> 2 種類の塩化コリン系深共融溶媒のラマンスペクトルとその構造、2019年日本分光学会年次講演会、2019年5月15日、京都
- 113. 岡田夏実、高門輝、岩本真幸、老木成稔、<u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解けい光分光法に よる膜標的薬物の脂質二重膜への影響を評価する試み、2019年日本分光学会年次講演 会 2019年5月15日、京都
- 114. <u>K. Iwata</u>, Weak Molecular Interaction in Lipid Bilayer Membranes Examined with Picosecond Time-resolved Raman and Fluorescence Spectroscopy, 4th International Symposium on Weak

Molecular Interactions, Shimane University, May 19, 2019, Shimane, Japan. 招待講演

- 115. H. Shiono, H. Hayashi, A. Takakado, <u>K. Iwata</u> Viscosity of Lipid Nanodisc Estimated with Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- 116. Y. Uesugi, <u>K. Iwata</u> Attempt for Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy of High-Temperature and High-Pressure State of Water in Ionic Liquids The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- 117. S. Sakae, A. Takakado, <u>K. Iwata</u> Development of Femtosecond Time-Resolved Multichannel Near-Infrared Spectrometer, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- 118. S. Goryo, S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Photoionization and Photoionization of *Trans*-Stilbene in SDS Aqueous Micellar Solution Observed with Femtosecond Time-Resolved Visible Near-IR Spectroscopy, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- N. Sakurai, <u>K. Iwata</u> Raman Spectra and Structure of Two Deep Eutectic Solvents, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- 120. N. Okada, H. Hayashi, A. Takakado, M. Iwamoto, S. Oiki, <u>K. Iwata</u> Attempt for Evaluating the Effect of Membrane-Targeted Drugs on Lipid Bilayer Membranes with Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 27, 2019, Taipei, Taiwan.
- 121. <u>K. Iwata</u> Spectroscopic Investigation of Lipid Bilayer Membranes and Advanced Picosecond Time-Resolved Raman Spectrometer, The Seventh Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (TISRS2019), June 28, 2019, Taipei, Taiwan. 招待講演
- 122. <u>K. Iwata</u> Structure and properties of lipid bilayer membranes examined by time-resolved Raman and fluorescence spectroscopy, Tenth International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10), July 9, 2019, Auckland, New Zealand. 招待講演
- 123. T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Development of highly stable and Fourier transform limited picosecond time-resolved Raman spectrometer (Oral presentation), Tenth International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10), July 9, 2019, Auckland, New Zealand.
- 124. T. Takaya, I. Enokida, Y. Furukawa, <u>K. Iwata</u> Near-infrared resonance stimulated Raman study of short-lived transients in conjugated polymer films, Tenth International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10), July 11, 2019, Auckland, New Zealand. 招待 講演
- 125. 梶田瑞穂、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>フェムト秒時間分解近赤外分光法で観測した溶液中の光イオン化初期過程、第13回分子科学討論会、2019年9月17日、愛知
- 126. 榎本大地、V. Abhineet、D. Nidhi、高屋智久、S. Sailaja、S. Satyen、<u>岩田耕一</u>ランタノ イド化合物における有機配位子から中心金属へのエネルギー移動のスイッチングー結 晶と溶液の比較、第13回分子科学討論会、2019年9月17日、愛知
- 127. 塩野晴菜、林春菜、高門輝、髙屋智久、中村浩之、<u>岩田耕一</u> 脂質二重膜ナノディス クの粘度評価の試み、第13回分子科学討論会、2019年9月17日、愛知
- 128. 御領紫苑、時田司、沖野隼之介、髙屋智久、<u>岩田耕一</u>時間分解吸収分光法および時間分解ラマン分光法で評価した2種類の直鎖アルキル硫酸ナトリウムミセルの特性、 第13回分子科学討論会、2019年9月18日、愛知
- 129. 高門輝、<u>岩田耕一</u>水中における近赤外蛍光分子を用いた FRET 検出の試み、第13回 分子科学討論会、2019 年 9 月 18 日、愛知
- 130. 時田司、高屋智久、<u>岩田耕一</u>電子励起状態分子の表面増強ラマン分光法の試み、第 13回分子科学討論会、2019年9月19日、愛知
- 131. 岡田夏実、岩本真幸、林春菜、高門輝、老木成稔、中村浩之、<u>岩田耕一</u> 脂質二重膜 に対する膜標的薬物の効果のピコ秒時間分解けい光分光法による検出、第 13 回分子

科学討論会、2019年9月19日、愛知

- 132. 櫻井尚基、<u>岩田耕一</u>ラマン分光法で観測した2種類の塩化コリン系深共融溶媒の立体配座、第13回分子科学討論会、2019年9月20日、愛知
- 133. 岡田夏実、岩本真幸、林春菜、高門輝、老木成稔、<u>岩田耕一</u> Effect of membrane-targeted drugs on artificial lipid bilayer membranes evaluated by picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy、日本生物物理学会第 57 回年会、2019 年 9 月 24 日、宮崎
- 134. T. Tokita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Attempt of surface enhanced Raman spectroscopy for electronically excited molecules, 2019 Gakushuin-NCTU Symposium, November 1, 2019, Hsinchu, Taiwan.
- 135. M. Kajita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Ionization Process of Aromatic Compounds in Polar Solvent Observed with Time-resolved NearIR Absorption Spectroscopy, 2019 Gakushuin - NCTU Symposium, November 1, 2019, Hsinchu, Taiwan.
- 136. <u>岩田耕一</u> ピコ秒時間分解ラマン分光法 光化学協会光化学応用講座 2019 「時間分解 分光の新展開:原理から先端応用まで」、2019 年 12 月 6 日、東京、招待講演.
- 137. M. Kajita, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Ionization of Aromatic Compounds in Solution Observed with Near-IR Absorption Spectrometer, The 15th Biennial DAE-BRNS Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2020), January 8, 2020, Mumbai India.
- 138. S. Goryo, S. Okino, T. Takaya, <u>K. Iwata</u> Photoreactions of *trans*-stilbene in micelles examined with time-resolved visible-NIR spectroscopy", The 15th Biennial DAE-BRNS Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2020), January 8, 2020, Mumbai India.
- 139. <u>K. Iwata</u> Perspective of time-resolved spectroscopy in near-infrared for studying loose electrons -polyene excited sates, solvated electrons and photoinduced charge carriers, The 8th International Conference on Perspectives in Vibrational Spectroscopy (ICOPVS), February 24-29, 2020, Bengaluru, India. 招待講演
- 140. 坂江秀太、<u>岩田耕一</u>イミダゾリウム系イオン液体bmim-Tf<sub>2</sub>Nにおける溶媒和電子の時間分解近赤外吸収分光法による観測、日本化学会第100春季年会、2020年3月22日、 千葉

# [代表的な論文]

 <u>K. Iwata</u>, M. Terazima, H. Masuhara (2018) Novel physical chemistry approaches in biophysical researches with advanced application of lasers: detection and manipulation, BBA General Subject 1862, 335-357.

https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2017.11.003

 T. Takaya, M. Anan, <u>K. Iwata</u> (2018) Vibrational relaxation dynamics of β-carotene and its derivatives with substituents on terminal rings in electronically excited states as studied by femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy in near-IR, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3320-3327.

https://doi.org/10.1039/C7CP06343A

# 微小液滴を用いる触媒微粒子の合成と触媒性能の評価

# 教授 河野 淳也

助教 浅見 祐也

## [目的]

元素資源の枯渇に対応するための代替資源の探索が喫緊の課題となっている。本研究は, 気相実験技術を用い,多成分からなる触媒の性能をハイスループットに測定する新しい技 術を開発し,安価で入手の容易な物質から,希少元素を用いた現行の触媒と同等以上の性能 を持つ触媒を作り出すことを目的とする。バルクでは全く触媒活性のない金が,ナノ粒子で あれば高い反応性を持つという発見は,気相クラスター科学分野の研究者も強く触媒に興 味を持つきっかけとなった。その理由は,微粒子がバルクと全く異なる性質を持つ系が,原 子数による物質の物性の変化を議論するクラスター科学における格好の研究材料だからで ある。今日では,質量分析の方法を利用して,数種類の金属元素からなり,構成原子の個数 を厳密に制御した気相金属クラスターの触媒活性が議論されている。しかし,気相クラスタ ーは実用触媒とはまったく異なる化学形態であるため,実用触媒の評価法としては疑問が 残る。

本研究では、液滴原料から粉末触媒の1粒を精密に合成し、その反応性を直接測定するこ とによって、測定のスループットを飛躍的に高める。触媒の活性測定の代表的方法において は、粉末触媒を用い、反応生成物収量の時間変化から触媒特性を評価する。しかし、この方 法は触媒調製と評価に多くの時間がかかる。多成分系において、その量と反応性の関係を迅 速に知るためには、ハイスループットの反応性解析法が必要となる。多成分系のハイスルー プット測定の先行研究としては、基板上に展開した触媒の面分析の例がある。この研究で は、担体成分からなる基板の上に組成の異なる金属を並べ、反応による温度上昇を反応性の 指標として測定する。この手法によれば、多数の多成分触媒の反応性を同時に測定すること が可能ではあるが、基板を用いているために実際に用いられる触媒と表面構造が異なると いう欠点がある。本研究では、実用粉末触媒の1粒を気相中に合成し、その反応性を評価す ることによって、ハイスループットの実用触媒評価を実現する。

本研究の目的は、安価で入手の容易な物質を組み合わせて高性能触媒を作り出すことで ある。このため、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子の合成と反応性評価を、触 媒組成を変化させながら行う。具体的には、混合トラップ、反応トラップからなるタンデム イオントラップ装置を開発し、混合トラップで液滴混合によって単一粒子触媒を合成し、反 応トラップに搬送した後に反応気体下の加熱と温度測定を行う。

### [結果と考察]

1. タンデムトラップ反応装置の開発

混合トラップと反応トラップの2つが接合したタンデムトラップ装置を開発した[1]。混 合トラップでは複数の液滴を混合し、多成分の金属を含む酸化物担持触媒の単一粒子合成 ができる。混合液滴は反応トラップへと搬送し、酸素気体のもとで CO<sub>2</sub> レーザー照射によ り加熱し,触媒微粒子の合成に供する。合成された単一微粒子触媒の反応性は,反応熱による温度上昇から単一粒子のまま評価する。

液滴混合トラップとして、4つの液滴ノズルを配置することのできる4重極トラップを 設計・製作した。トラップは厚さ12mmの円盤型電極(リング電極)とその両側面を挟む エンドキャップ電極により構成した。リング電極に4つの液滴ノズルを配置し、トラップ 内部に微粒子構成成分の溶液を送り込めるようにした。実際に、液滴混合トラップに2つ の液滴ノズルを配置し、それぞれから生成する液滴を衝突により混合し、トラップした。 混合を効率よく起こすため、2つの液滴にそれぞれ正、負の電荷を付与した。その際、片 方の電荷を多くし、液滴衝突による電荷中和の後でも電荷が残るようにした。リング電極 電圧のパルス状変化に同期して液滴を生成させることで、2つの液滴に異なる極性の電荷 を付与した。

液滴混合トラップに粒子をトラップした後,エンドキャップ電極に3kVの高電圧パルス を印加することによって粒子を反応トラップへ搬送した。このとき,高電圧パルスの印加時 間が50ms以上必要であることがわかった。高電圧パルスについては,高電圧アンプを購入 して自作した電源によって発生させた。

反応トラップへ搬送された粒子に対して CO<sub>2</sub> レーザーを照射して加熱し, 粒子の焼成を 行った。生成した粒子を同定するため, ラマン分光計を設計し, トラップ装置と組み合わせ た。トラップした粒子に Nd:YAG レーザーの2倍波を集光して照射した。粒子から生成し たラマン散乱光は対物レンズにより集光し, 光電子増倍管を備えた分光器によりスペクト ルを測定した。

トラップした液滴および微粒子は CCD カメラによる顕微観測を行ったが,液滴が混合し たかどうかは画像観測のみでは判断できなかった。そのため、トラップ粒子の電荷測定とラ マンスペクトル測定を行った。トラップ粒子の荷電測定では,エンドキャップ電極間に直流 の電圧を印加し、トラップ粒子の変位から電荷量を見積もった。混合前の液滴の電荷を合わ せた電荷が混合後の液滴から観測されたため,液滴の混合が確認できた。一方,より直接的 な確認として,混合液滴から生成した粒子のラマンスペクトルの測定を行った。硫酸ナトリ ウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液の液滴から生成した粒子をトラップし、ラマンスペク トルを観測した。混合前の液滴から生成した粒子からはそれぞれ硫酸イオンおよび炭酸イ オンの信号が得られ,混合液滴から生成した粒子からはその双方が観測された。このことか ら,液滴の混合が進行していることが確認できた。ただし,液滴の混合については成功率が 必ずしも高くない結果となったので,以下の検討では1つのノズルからすべての原料を含 む液滴を射出し、開発を進めた。

#### 2. ラマン分光測定による触媒粒子の同定と焼成温度の測定

本研究では、酸化還元反応の触媒として金担持二酸化チタンを用いる。二酸化チタンには 多形があるが、アナターゼ型の二酸化チタンが高い触媒能を示すことが知られている。した がって、アナターゼ型の二酸化チタン微粒子の合成方法を確立することは重要である。そこ で本研究では、焼成条件を明確にするために二酸化チタン微粒子を焼成しながらストーク ス/アンチストークスラマンスペクトルを測定し、単一触媒微粒子表面の絶対温度を測定し た。また、純粋なアナターゼ型の微粒子を合成するための CO<sub>2</sub> レーザー照射条件を決定し、 その条件を用いて金担持二酸化チタン微粒子の合成を行った。 試料には、触媒原料となる四塩化チタン、塩化金酸、クエン酸ナトリウムの水溶液を用いた。二酸化チタン粒子を作る場合には四塩化チタン水溶液を用いた。トラップ内での自然乾燥により液滴から微粒子が生成した。その微粒子に CO<sub>2</sub> レーザーを照射することで二酸化チタン微粒子、または金担持二酸化チタン微粒子を焼成した。焼成時間を変えながらラマンスペクトルを測定したところ、四塩化チタンの示すブロードなスペクトルから4つの鋭いピークをもつアナターゼ型二酸化チタンのスペクトルへと変化し、合成の進行を確認することができた。酸素気流下で CO<sub>2</sub> レーザーを粒子の両側から照射することが、アナターゼ型二酸化チタンを選択的に合成する最適条件であることがわかった。このとき、CO<sub>2</sub> レーザー照射下で粒子のストークス/アンチストークスラマン散乱の観測から粒子温度を見積もると、478±10 K であった。これは、二酸化チタンの相図から予想される結果と一致した。また、金担持酸化チタン微粒子の生成は、生成微粒子を回収して走査型電子顕微鏡で観察することで確認できた。

3. 赤外放射カメラによるトラップ粒子の温度観測

トラップ微粒子の加熱,冷却過程における温度観測には,赤外放射カメラを用いた。まず, 反応トラップに KCl 微粒子をトラップし, CO<sub>2</sub> レーザーによる加熱を行った。レーザー照 射を瞬間的に打ち切り,赤外放射カメラで放射を観測することによって粒子の温度を測定 した。赤外放射カメラには,背景信号が時間とともに変化してしまう問題点があった。そこ で,CO<sub>2</sub> レーザーは 5 Hz,赤外放射カメラは 10 Hz で駆動させ,背景信号の放射強度と CO<sub>2</sub> レーザー照射下の放射を交互に測定した。得られた放射強度差の絶対値を粒子からの放射 強度として記録した。また,赤外放射カメラの損傷を防ぐため,CO<sub>2</sub> レーザーの発振波長で ある 10.6 μm の光を除くノッチフィルターを赤外放射の光学系に設置した。赤外放射カメラ のシャッタータイミングを変えながら放射画像を測定することで、シャッタータイミング 制御によって CO<sub>2</sub> レーザー照射後の冷却過程が観測できることがわかった。

#### 4. 赤外放射カメラによる触媒微粒子の反応性観測

反応トラップ内で合成した金担持単一粒子触媒による CO 酸化反応の赤外放射カメラに よる観測を行った。まず、原料粒子に CO<sub>2</sub> レーザー加熱焼成を行い、金担持アナターゼ型 二酸化チタン微粒子を合成した。同粒子の生成は、ラマンスペクトルによって確認した。反 応トラップに CO と O<sub>2</sub>の混合気体または窒素を導入し、触媒微粒子への CO<sub>2</sub> レーザー照射 による温度変化を赤外放射カメラにより観測した。各気体の流量はマスフローコントロー ラーを用いて制御した。得られた粒子の温度は、 CO と O<sub>2</sub>の混合気体の中では窒素下より も高いという結果が得られた。このことから、CO の酸化反応による反応熱によって触媒微 粒子が加熱されたことがわかる。これを踏まえ、CO と O<sub>2</sub> の比率を変化させながら粒子温 度を測定したところ、CO/O<sub>2</sub>比率が1のときに最も温度上昇が大きいことがわかった。これ は、金担持二酸化チタン上の CO 酸化反応の速度式から説明することができた。

[まとめ]

本研究により,静電トラップを利用して単一粒子触媒を合成し,その反応性を短時間に観 測する技術が完成した。今後,液滴混合の成功率を高めることによって本技術を完成させ, 触媒開発のリードタイムの減少に資する。

# [引用文献]

- M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada (1987) Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. Chem. Lett. 16, 405.
- 2. S. Nonose, Y. Sone, K. Onodera, S. Sudo, K. Kaya (1989) Reactivity study of alloy clusters made of aluminum and some transition metals with hydrogen, Chem. Phys. Lett. 164, 427.
- 3. K. Miyajima, N. Fukushima, F. Mafuné (2009) Reactivity of Group 5 Bielement Clusters with H<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. A.113, 4858.
- 4. J. Loskyll, K. Stoewe, W.F. Maier (2012) Infrared Thermography as a high-throughput tool in catalysis research. ACS Comb. Sci. 14, 295.
- J. Kohno, T. Higashiura, T. Eguchi, S. Miura, M. Ogawa (2016) Development of Tandem Electrodynamic Trap Apparatus for Merging Charged Droplets and Spectroscopic Characterization of Resultant Dried Particle. J. Phys. Chem. B, 120, 7696–7703.

## [雑誌論文]

- Y. Takano, S. Kikkawa, T. Suzuki, <u>J. Kohno</u> (2015) Coloring rate of phenolphthalein by reaction with alkaline solution observed by liquid-droplet collision. J. Phys. Chem. B, **119**, 7062–7067. 査 読有
- 2. T. Suzuki, J. Kohno (2015) Collisional reaction of liquid droplets: Amidation of dansyl chloride observed by fluorescence enhancement. Chem. Lett., 44, 1575–1577. 査読有
- F. Mafuné, K. Miyajima, K. Tono, Y. Takeda, J. Kohno, N. Miyauchi, Y. Joti, J. Kobayashi, E. Nango, S. Iwata, M. Yabashi (2016) Microcrystals delivery by pulsed liquid droplet for serial femtosecond crystallography. Acta Crystallogr., D72, 520–523. 査読有
- K. Komatsu, T. Nirasawa, M. Hoshino-Nagasaka, J. Kohno (2016) Mechanism of Protein Molecule Isolation by IR Laser Ablation of Droplet Beam. J. Phys. Chem. A, 120, 1495–1500. 査 読有
- 5. <u>J. Kohno</u>, T. Higashiura, T. Eguchi, S. Miura, M. Ogawa (2016) Development of Tandem Electrodynamic Trap Apparatus for Merging Charged Droplets and Spectroscopic Characterization of Resultant Dried Particle. J. Phys. Chem. B, **120**, 7696–7703. 査読有
- Y. Kihara, H. Asami, J. Kohno (2017) Evaporation and Subsequent Adsorption of Alcohol Molecules at Aqueous Droplet Surface Observed by Cavity-Enhanced Raman Spectroscopy. J. Phys. Chem. B, 121, 4538–4543. 査読有
- 7. K. Anahara, <u>J. Kohno</u> (2017) Initial Collision Process of Miscble Two Droplets. J. Phys. Chem. B, **120**, 9895–9901. 査読有
- K. Kitajima, T. Majima, T. Nishio, Y. Oonishi, S. Mizutani, <u>J. Kohno</u>, M. Saito, H. Tsuchida (2018) Mass spectrometric study of the negative and positive secondary ions emitted from ethanol microdroplets by MeV-energy heavy ion impact. Nuclear Inst. Methods in Phys. Res. B, 424, 10– 16. 査読有
- 9. K. Negishi, S. Suzuki, <u>J. Kohno</u> (2018) Multi-Order Stimulated Raman Scattering in Colliding Droplets. J. Phys. Chem. A **122**, 6473-6478. 査読有
- 10. H. Asami, R. Kawabata, N. Kawauchi, <u>J. Kohno</u> (2019) Photodissociation spectroscopy of hydrated myoglobin ions isolated by IR-laser ablation of a droplet beam: recovery from pH-

denatured structure by gas-phase isolation. Chem. Lett. 48, 140-143. 査読有

- S. Ishii, S. Sato, H. Asami, T. Hasegawa, <u>J. Kohno</u>, H. Nakamura (2019) Design of S-S bond containing maleimide-conjugated closo-dodecaborate (SSMID): Identification of unique modification sites on albumin and investigation of intracellular uptake. Org. Biomol. Chem. 17, 5496-5499. 査読有
- 12. K. Negishi, <u>J. Kohno</u> (2019) Low-Frequency Raman Scattering in Colliding Benzene Droplets. J. Phys. Chem. A **123**, 9158-9165. 査読有
- 13. <u>河野淳也</u> (2020) 衝突液滴の共振増強分光 応用物理, 89, 157-161. 査読有

# [図書]

1. <u>河野淳也</u> (2018) 一般化学, 化学同人, 187pp.

# [学会発表]

- 1) J. Kohno (2015) Dynamics of chemical reactions induced by droplet collision. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo). 招待講演
- T. Suzuki, <u>Kohno, J.</u> (2015) Laser spectroscopic observations of droplet collision dynamics. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo).
- Y. Kihara, <u>Kohno, J.</u> (2015) Adsorption dynamics of surfactant on solution surface measured by cavity enhanced Raman spectroscopy. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo).
- T. Eguchi, <u>Kohno, J.</u> (2015) Development of Raman spectrometer for evaluation of single particle trapped in Paul trap. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo).
- 5) K. Anahara, <u>Kohno, J.</u> (2015) Raman spectroscopic observation of reaction between H2SO4 and NaOH induced by droplet collision. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo).
- 6) T. Nirasawa, <u>Kohno, J.</u> (2015) Attachment of counter ions to lysozyme ion isolated in teh gas phase by IR-laser ablation of droplet beam. 2nd International Symposium on Weak Molecular Interactions (5-6 March 2015, Tokyo).
- Y. Takano, Kikkawa, S., Suzuki, T., <u>Kohno, J.</u> (2015) Collisional reaction of aerosol droplets: Coloring reaction of phenolphthalein. EMN Meeting on Droplets 2015 (8-10 May 2015, Phuket, Thailand). 招待講演。
- 8) 韮澤拓哉,河端里奈,浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法によって 気相単離したリゾチームに付着する対イオン効果,第9回分子科学討論会,2015年 9月16-19日,東京
- 9) 浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法によるグアニンヌクレオチドの気相分光:親イオンの長時間トラップと紫外光解離,第9回分子科学討論会,2015年9月16-19日,東京
- 10) 木原靖人,浅見祐也,<u>河野淳也</u> 共振増強液滴ラマン分光法によるアルコール分子の 動的界面吸着過程の観測,第9回 分子科学討論会,2015年9月16-19日,東京
- 11) 江口貴昭,<u>河野淳也</u>触媒微粒子の合成評価を目指した粒子トラップーラマン分光装置の開発,第9回 分子科学討論会,2015年9月 16-19日,東京
- 12) 穴原和真,<u>河野淳也</u> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と NaOH の反応過程の液滴衝突ラマン分光による観測, 第9回 分子科学討論会,2015年9月 16-19日,東京
- J. Kohno (2015) Chemical reactions induced by collision of aerosol droplets. Pacifichem 2015 (15-20 December 2015, Honolulu, Hawai, USA).
- 14) K. Anahara, <u>Kohno, J.</u> (2015) Raman spectroscopic observation of collisional reaction between H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH droplets. Pacifichem 2015 (15-20 December 2015, Honolulu, Hawai, USA).

- 15) <u>河野淳也</u> 液滴衝突による化学反応の誘起と観測,日本化学会第96春季年会,2016年 3月24-27日,京都
- 16) 穴原和真,<u>河野淳也</u> HSO4 と OH の反応過程の液滴衝突ラマン分光による観測,日本 化学会第96春季年会,2016年3月24-27日,京都
- 17) 木原靖人,浅見祐也,<u>河野淳也</u> 共振増強液滴ラマン分光法を用いたアルコール分子 の蒸発および界面吸着過程の観測,日本化学会第 96 春季年会,2016 年 3 月 24-27 日, 京都
- 18) 江口貴昭,小川雅人,<u>河野淳也</u>タンデムトラップ ラマン分光装置による単一微粒子の合成と同定,日本化学会第96春季年会,2016年3月24-27日,京都
- 19) 小川雅人,江口貴昭,<u>河野淳也</u>タンデムトラップ反応装置におけるトラップ粒子搬送機構の開発とトラップ内での2液滴混合,日本化学会第96春季年会,2016年3月 24-27日,京都
- 20) 浅見祐也,河端里奈,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いたミオグロビン水和クラスターイオンの光解離,第10回分子科学討論会,2016年9月13-15日, 兵庫
- 21) 木原靖人,浅見祐也,<u>河野淳也</u> 共振増強液滴ラマン分光法を用いた水溶液界面にお けるアルコール分子の蒸発および吸着過程の観測,第10回 分子科学討論会,2016年 9月13-15日,兵庫
- 22) 根岸孝輔,<u>河野淳也</u>液滴からの誘導ラマン散乱高次光の発生と液滴形状による強度 変化,第10回 分子科学討論会,2016年9月13-15日,兵庫
- 23) 韮澤拓哉,河内宣志,浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発-イオント ラップ SWIFT 法によるリゾチームイオンの価数選択的気相単離,第10回分子科学 討論会,2016年9月13-15日,兵庫
- 24) 穴原和真,<u>河野淳也</u>相溶性の2液滴の衝突過程に現れる準安定界面の動的挙動,第 10回 分子科学討論会,2016年9月13-15日,兵庫
- 25) 金山大飛,関将宏,浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴赤外レーザー蒸発法による分子の大気 中への単離と大気レーザープラズマによるイオン化,2016年9月13-15日,兵庫
- 26) 河内宣志,浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた GMP プロトン付加体の紫外光解離分光,日本分光学会年次講演会,2017年5月23-25日,東京
- 27) <u>河野淳也</u> 液滴衝突反応の観測 溶液反応の高速解析をめざして,分光学夢シンポジ ウム,2017 年 5 月 25 日,東京,招待講演
- 28) J. Kohno, Ebara, S., Eguchi, T. (2017) Synthesis, Raman spectroscopic identification and evaluasion of single-particle catalyst in electrodynamic trap. 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (11-16 June 2017, Victoria, Canada).
- 29) K. Negishi, <u>Kohno, J.</u> (2017) Internal State of Colliding Liquid Droplet Studied by Resonance Enhanced Stimulated Raman Scattering. 9th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy: ICAVS9 (11-16 June 2017, Victoria, Canada).
- J. Kohno (2017) Dynamics of liquid interface following droplet collision. Droplets 2017 (24-26 July 2017, Los Angeles, USA).
- 31) 江口貴昭,江原周斗,<u>河野淳也</u>タンデムトラップを用いた液滴からの単一粒子触媒 の合成と評価,第11回分子科学討論会,2017年9月15-18日,宮城
- 32) 浅見祐也,長谷川朋子,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた変性アル ブミンイオンの気相分光,第11回分子科学討論会,2017年9月15-18日,宮城
- 33) 茂山亜凜,浅見祐也,<u>河野淳也</u> ダンシルクロリド溶液とイソプロピルアミンの液滴 衝突による蛍光増強反応,第11回 分子科学討論会,2017年9月 15-18日,宮城
- 34) 河内宣志,浅見祐也,<u>河野淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発・紫外光解離分光法に よる気相単離リゾチームの水和構造,第11回分子科学討論会,2017年9月15-18日, 宮城
- 35) 根岸孝輔, <u>河野淳也</u> 共振増強ラマン散乱から見る衝突液滴界面の構造, 第11回 分子科学討論会, 2017年9月 15-18日, 宮城
- 36) 金山大飛,関将弘,浅見祐也,河野淳也 衝突液滴の赤外レーザー蒸発質量分析を用

いた溶液反応初期過程の観測,第11回分子科学討論会,2017年9月15-18日,宮城

- 37) H. Asami, Hasegawa, T., <u>Kohno, J.</u> (2017) Chemical Denaturation of Bovine Serum Albumin Observed by DUV Photoelectron Yield Spectroscopy Combined with IR-Laser Ablation of Droplet Beam. SciX 2017 (8-13 October 2017, Reno, USA).
- 38) N. Kawauchi, Asami, H., <u>Kohno, J.</u> (2017) Hydration Effect on Lysozyme in Gas Phase Studied by UV-Photodissociation Spectroscopy in Combination with Droplet-Beam IR Laser Ablation. SciX 2017 (8-13 October 2017, Reno, USA).
- Negishi, K., <u>Kohno, J.</u> (2017) Multiorder Raman scattering generated at interface of colliding benzene droplets, NTCU-Gakushuin University Symposium 2017 (3-4 November 2017, Hsinchu, Taiwan).
- 40) <u>J. Kohno</u> (2017) Metastable Liquid Interface Studied by Droplet Collision, NTCU-Gakushuin University Symposium 2017 (3-4 November 2017, Hsinchu, Taiwan).
- 41) J. Kohno (2017) Dynamics of Miscible Liquid-Liquid Interface Studied by Droplet Collision, EMN Meeting on Droplet 2017 (5-7 December 2017, Orlando, USA). 招待講演。
- 42) 河内宣志,浅見祐也,<u>河野淳也</u>DUV excitation dynamics of divalent lysozyme ions in the gas phase isolated by droplet-beam IR laser ablation,日本化学会第 98 春季年会,2018 年 3 月 20-23 日,千葉
- 43) 中村優里,浅見祐也,<u>河野淳也</u> 価数制御された気相シトクロム c イオンの可視光解 離スペクトル,日本化学会第98春季年会,2018年3月20-23日,千葉
- 44) 城野杏奈,浅見祐也,<u>河野淳也</u>静電トラップ装置を用いた単一微粒子の高感度ラマン分光,日本化学会第98春季年会,2018年3月20-23日,千葉
- 45) Y. Nakamura, Kawauchi, N., Asami, H., <u>Kohno, J.</u> (2018) Visible Photodissociation Spectroscopy of Cytchrome c Isolated in the Gas Phase by Using an IR-laser Ablation of Droplet Beam, The 10 th Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions Conference (IBBI, 6-8 April 2018, Texel, The Netherlands).
- 46) N. Kawauchi, Asami, H., <u>Kohno, J.</u> (2018) Gas-phase DUV-photodissociation spectroscopy of valence-selected lysozyme ion by use of droplet beam IR-laser ablation, The 10 th Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions Conference (IBBI, 6-8 April 2018, Texel, The Netherlands).
- 47) H. Asami, <u>Kohno, J.</u> (2018) Protein denaturation observed by gas-phase spectroscopy using IRlaser ablation of droplet beam, The 10 th Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions Conference (IBBI, 6-8 April 2018, Texel, The Netherlands).
- 48) 鈴木崇平,<u>河野 淳也</u>, ラマン画像解析による H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と NH<sub>3</sub> 中和反応の初期過程観測 の試み,分光学会年次講演会 2018 年 5 月 22-25 日,横浜
- 49) H. Asami, Takahashi, K., Tomura, T., <u>Kohno, J.</u> (2018) Novel millisecond time resolved spectroscopy for fluorescent nucleic acids: observation of molecular structural change on the droplet interface, Fluorescent Biomolecules and their Building Blocks (FB3, 30 June – 3 July 2018, Glasgow, UK).
- 50) S. Suzuki, <u>Kohno, J.</u> (2018) Initial Reaction Process Induced by Collision of Aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub> Droplets Observed by Raman Image Analysis, International Conference on Raman Spectroscopy (27- 30 August 2018, Jeju, Korea).
- 51) J. Kohno (2018) Multiorder Stimulated Raman Scattering in Colliding Droplet, International Conference on Raman Spectroscopy (27- 30 August 2018, Jeju, Korea). 招待講演。
- 52) 浅見 祐也,河内 宜志,河端 里奈,<u>河野 淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を利 用したヘムタンパク質の気相共鳴ラマン分光,第12回 分子科学討論会,2018年9月 10-13日,福岡
- 53) 河内 宣志, 浅見 祐也, <u>河野 淳也</u> イオントラップ液滴分子線赤外レーザー蒸発法を 用いた気相リゾチームイオンの深紫外分光, 第12回 分子科学討論会, 2018 年 9 月 10-13 日, 福岡
- 54) 根岸孝輔,鈴木 崇平,<u>河野 淳也</u> 衝突液滴による高次誘導ラマン散乱の増強,第12 回 分子科学討論会,2018 年 9 月 10-13 日,福岡

- 55) 中村 優里,河内 宣志,浅見 祐也,<u>河野 淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いたシトクロム c の気相分光,第12回 分子科学討論会,2018年9月10-13日,福岡
- 56) 鈴木 崇平, <u>河野 淳也</u> 液滴衝突法を用いたラマン画像解析による化学反応の初期過 程の高感度観測, 第12回 分子科学討論会, 2018 年 9 月 10-13 日, 福岡
- 57) 戸村 太亮,高橋 佳南子,浅見 祐也,河野 淳也 気液界面に吸着する蛍光核酸にみられる分子構造変化,第12回 分子科学討論会,2018年9月10-13日,福岡
- 58) 城野 杏菜,江原 周斗,江口 貴昭,浅見 祐也,<u>河野 淳也</u> タンデム型静電トラッ プ装置を用いた単一触媒微粒子の迅速評価,第12回 分子科学討論会,2018年9月 10-13日,福岡
- 59) 浅見 祐也,河内 宣志,河端 里奈,<u>河野 淳也</u> Local structure analysis of heme protein by resonance Raman spectroscopy in the gas phase, 日本化学会第 99 春季年会2019 年 3 月 16-19 日,神戸
- 60) 北崎 陽寛,浅見 祐也,<u>河野 淳也</u> 液滴分子赤外レーザー蒸発法を用いた気相ア ルブミンイオンの円偏光二色性の測定,日本化学会第 99 春季年会 2019 年 3 月 16-19 日,神戸
- 61) 河野 淳也 気相溶液化学,原子衝突セミナー 2019年3月28日 和光市 招待講演
- 62) 懸垂液滴ラマン分光装置の開発,井上朋直,<u>河野 淳也</u>,分光学会年次講演会 2019年 5月 14-16 日,京都
- 63) <u>河野 淳也</u>,河内 宣志, 浅見 祐也 液滴分子線赤外レーザー蒸発法により気相 単離したタンパク質分子のレーザー分光, 第67回質量分析総合討論会 2019 年5月 15-18 日,つくば 基調講演
- 64) A. Kitazaki, Asami, H., <u>Kohno, J.</u> Gas phase CD spectroscopy of albumin ion in DUV region by using IR-laser ablation of droplet beam: Analysis of secondary structure. International Symposium on Molecular Beams (24-27 June 2019, Edinburgh, Scotland).
- 65) H. Asami, Kitazaki, A., Kawauchi, N., <u>Kohno, J.</u> Gas phase resonance Raman spectroscopy of huge biomolecule by IR-ablation of droplet beam: Local structure in isolated heme protein, International Symposium on Molecular Beams (24-27 June 2019, Edinburgh, Scotland). (Hot Topics)
- 66) T. Inoue, <u>Kohno, J.</u> (2019) Development of vibrating pendant-drop Raman spectrometer, Droplet 2019 (16-18 September 2019, Dahrum, UK).
- 67) J. Kohno (2019) Temporal evolution of multi-order stimulated Raman scattering in droplet, Droplet 2019 (16-18 September 2019, Dahrum, UK). 招待講演
- 68) 北崎 陽寛, 浅見 祐也, 河野 淳也 電子脱離収量による気相アルブミンイオンの円 二色性スペクトル, 第13回 分子科学討論会 2019年9月 17-20日, 名古屋
- 69) 浅見 祐也,北崎 陽寛,河内 宣志,<u>河野 淳也</u> 気相共鳴ラマン分光法を用いたミ オグロビンの局所水和構造の解明,第13回 分子科学討論会 2019年9月17-20日, 名古屋
- 70) 鈴木 崇平,<u>河野 淳也</u>分光画像観測による液滴衝突反応の高速測定,第13回分子 科学討論会 2019 年 9 月 17-20 日,名古屋
- 71) 城野 杏菜,浅見 祐也,<u>河野 淳也</u>静電トラップ装置を用いた単一二酸化チタン微 粒子の粒子温度評価と多形制御,第13回 分子科学討論会 2019年9月17-20日,名 古屋
- 72) A. Shirono, Asami, H., <u>Kohno, J.</u> (2019) Rapid synthesis and evaluation of a single catalytic particle by using tandem trap apparatus: Crystal polymorphism of a single-particle TiO<sub>2</sub> by controlling calcination temperature, Scix 2019 (13-18 October 2019, Palm Springs, USA).
- 73) H. Asami, Kitazaki, A., Kawauchi, N., <u>Kohno, J.</u> (2019) Structural analysis of isolated heme protein based on gas-phase resonance Raman spectroscopy: Identification of the oxidation state, spin state, and coordination, Scix 2019 (13-18 October 2019, Palm Springs, USA).
- 74) T. Inoue, <u>Kohno. J.</u> (2019) Development of Vibrating Pendant-Drop Raman Spectrometer and Polarization Dependence, NTCU-Gakushuin University Symposium (1-2 November 2019,
Hsinchu, Taiwan).

- 75) A. Kitazaki, Asami, H. <u>Kohno, J.</u> (2019) Secondary structure of isolated BSA studied by CD spectroscopy in the UV region, NTCU-Gakushuin University Symposium (1-2 November 2019, Hsinchu, Taiwan).
- 76) S. Suzuki, <u>Kohno, J.</u> (2019) Rapid observation of colliding droplet interface reaction, NTCU-Gakushuin University Symposium 2019 (1-2 November 2019, Hsinchu, Taiwan).
- 77) H. Asami, (2019) Gas phase resonance Raman spectroscopy by IR-laser ablation of droplet beam: Stable heme structure in isolated myoglobin, NTCU-Gakushuin University Symposium (1-2 November 2019, Hsinchu, Taiwan). 基調講演
- 78) <u>J. Kohno</u> (2019) Chemical reactions induced by droplet collision, The 5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols (21-22 November 2019, Guangzhou, China). 招待講演
- 79) <u>J. Kohno</u> (2020) Laser spectroscopy of gas-phase proteins isolated by IR-laser ablation of droplet beam, 8th Asia-Oceania Mass Spectrometry Conference (5-7 January 2020, Macau, China). 招待講演。
- 80) 北崎陽寛,浅見祐也,<u>河野 淳也</u>気相アルブミンイオンの深紫外 CD 分光,日本化 学会第100春季年会,2020年3月22-25日,千葉
- 81) 井上朋直, <u>河野 淳也</u>懸垂液滴から生成する共振増強ラマン散乱光の偏光特性, 日本化学会第100春季年会, 2020年3月22-25日, 千葉
- 82) 浅見祐也,鈴木誠也,<u>河野 淳也</u>液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いた気相グアニ ンヌクレオチドの赤外多光子解離分光,日本化学会第100春季年会,2020年3月22-25日,千葉

[代表的な論文]

- J. Kohno, T. Higashiura, T. Eguchi, S. Miura, M. Ogawa, Development of Tandem Electrodynamic Trap Apparatus for Merging Charged Droplets and Spectroscopic Characterization of Resultant Dried Particle. J. Phys. Chem. B, 120, 7696–7703, 2016. <u>https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b04170</u>
- K. Negishi, S. Suzuki, <u>J. Kohno</u>, Multi-Order Stimulated Raman Scattering in Colliding Droplets. J. Phys. Chem. A **122**, 6473-6478, 2018. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b05764

# 光電子変換プロセスにおける表面形状効果の解明

# 教授 齊藤 結花 助教 近藤 崇博

[目的]

本研究では、半導体ナノ構造と光・電子物性の相関を精緻に分析することを目的とし、 深紫外から可視域までの幅広いバンドギャップに対応した「単一」半導体ナノ粒子の光吸 収と発光過程の計測を実現する顕微分光システムを開発する。

半導体材料のナノ構造化することで、量子サイズ効果にはじまる様々な電子状態の変調 を観測することができる。例えばナノ粒子にすることで、運動量保存則の緩和、局所的なキ ャリア密度の増大など、バルクでは顕に見られない物性を検出することができる[1]。また 表面積の増加に伴い、光化学反応効率の増強や、界面とおした電子移動効率の変化を観測す ることができる[2]。ナノ粒子に特徴的な物性を検出するためには、集団平均を測定するよ りも、個々のナノ粒子を観測する方がシャープな物性測定ができる。そこで本研究では、 「単一」の半導体ナノ粒子について、レーリー散乱分光と Photoluminescence(PL)測定の双方 を測定可能な紫外顕微分光システムを開発する。レーリー散乱分光からは光吸収過程と電 子エネルギーに相当する情報が、PL 測定からは発光過程と光励起キャリアや欠陥順位に関 する情報を得ることができる。一般的な半導体ナノ粒子は、金属ナノ粒子にくらべて光の吸 収及び散乱の効率が3桁以上低いため、単一ナノ粒子計測のためには測光システムの高感 度化と高い位置決め精度、長時間測定に耐える安定性を有した装置を設計する。さらに、高 い酸化還元能を期待されているワイドギャップ半導体を計測するために紫外光に対応した 分光システムを構築する。

ここでは半導体のサイズ効果は、量子ドット領域ではもちろんのこと、それよりもやや大 きい数十ナノメートル領域まで視野に入れている。量子ドットなど化学合成される粒子に ついては、均一サイズの試料を用意することができるが[3]、例えばレーザーアブレーショ ンで作製したナノ材料、メゾスコピック領域の粒子、ナノハイブリッドにおいて、サイズや 組成分布を制御した試料のセットを用意することは困難である。このような粒子について も UV-VIS 吸収分光、EDX、XPS 等で評価がなされているが、単一粒子測定をするだけの空 間分解能および分光感度を同時に達成することはできていない。したがってサンプル調整 の困難を回避することのできる「単一」ナノ粒子計測は、従来法がアプローチできなかった 領域の分光情報を補完すると同時に、光励起過程から発光過程まで、「単一」ナノ粒子につ いて追跡することで、形状効果と物性の関係をより詳細に議論することを可能にする。

#### [結果と考察]

1. 半導体単一ナノ粒子紫外分光計測のための実験システムの構築

実験装置は自作の紫外顕微鏡を中心に、暗視野顕微鏡、PL 測定装置で構成した。ナノ粒子は石英基板に点在し、マイクロメータで稼働する倒立型顕微鏡ステージ上に置いた。入射光は反射対物レンズ(0.5NA)をとおして試料に集光した。システムは 250 nm の紫外域から800 nm の可視域まで感度を持ち、ワイドギャップ半導体を含んだ広い試料に適用できる。

Laser Driven light source(LDLS, 200 nm-2000 nm)) 光原によって斜方から白色をあて、試料の暗視野像を取得した。暗視野像は波長より小さい構造物の位置情報を含んでいるのでナノ粒子の位置特定に用いることができる。暗視野画像で決定した位置において、LDLSを 光源としレーリー散乱スペクトル測定を行った。標的の粒子からの散乱光を反射対物レンズで回収し、信号光は分光器のスリット上で結像し回折格子をとおして紫外 CCDカメラ で検出した。ここで用いる分光器は、紫外収差補正レンズを組み込んでおり、紫外域を含む広波長域(250-800 nm)において無収差でスペクトル測定が可能である。分光器中の2枚 のミラー対を上下させることで、光軸を動かさずに暗視野顕微鏡(スリット像)とスペクト ル測定の切り替えを行うことができる。試料をのせるステージと対物レンズの距離は対物 レンズ吊り下げ型の配置を採用することで一定に保たれ、数時間に及ぶ測定の安定性を実現した。PL 励起のため波長 320 nm CW レーザーを用いた。粒子の位置は前述した暗視野 像から確認し、レーザースポットの中心に粒子を配置した。PL 信号は、励起光カットフィ ルターを透過した後、レーリー散乱と同様の分光システムで計測した。

2. 散乱スペクトルから吸収スペクトルへの変換

半導体酸化亜鉛(ZnO)単一ナノ粒子について、散乱スペクトルを測定し、そのデータをも とに吸収スペクトルを再現した。散乱スペクトルから吸収スペクトルに変換するために、 誘電関数*ε*(*ω*)として、ZnO のバンド端特異点の近似誘電関数として Adachi らによるモデル 関数[4]を用いてフィティングを行った。得られた誘電関数のパラメータにより吸収スペク トルを再現した。フィティング係数を用いて変換した吸収スペクトルを、大量の試料の UV-VIS 吸収測定の結果と比較した。単一ナノ粒子のバンドギャップについて若干のシフ トが見られた他は、大量の試料の測定結果を自然な形で再現しており、本手法が有望であ ることを示すことができた。

3. WO3 ナノ粒子のバンドギャップのサイズ効果

半導体ナノ粒子のバンドギャップエネルギーは粒子径の減少にともなって直径に反比例 して増加することが、Brus らによって理論的に予測されている[5]。本研究では光触媒と して既に実用化され最も広く用いられている WO2単一ナノ粒子について、散乱スペクト ルから吸収スペクトルを再現して、バンドギャップのサイズ効果の関係を調べた。原子間 力顕微鏡測定結果より、ここで用いたZnO単一ナノ粒子は数m~500 nm であった。その 結果、ナノ粒子のサイズが 30 nm を下回ると急激にバンドギャップの大きさにばらつきが 見られた。ナノ粒子によってはバルクに近い値を示したものもある一方で、バルクと比べ て明らかに大きなバンドギャップ変化を示す粒子も存在することがわかった。これは単一 ナノ粒子を用いて Brus の理論を実験的に検証した最初の例であり、材料開発のみならず 光電子物性の基礎研究に貢献することができたと考えている。

4. 半導体ナノハイブリッド粒子の光吸収過程の観察

異なるナノ材料を接合し、新しい特性を発現するナノハイブリッド材料が近年注目されている。ここでは測定試料として、光触媒材料として知られている Au 担持 TiO<sub>2</sub>ナノ粒子を測定試料として用いた。ここで Au は可視光のエネルギーを吸収するため、TiO<sub>2</sub>は光励起キャリア形成の役割を担っている[6]。Au-TiO<sub>2</sub>ナノ粒子はレーザーアブレーションによ

って作製した。ナノハイブリッドの性質を調べるのには、粒子集団を測定しただけでは、 両者が接着しているかどうかも確証を得ることが難しいため、単一ナノ粒子測定で検証し た。本装置による顕微紫外レーリー散乱分光を行うと、Auは-590nmに、TiO2は~370 nm 付近に散乱ピークがあらわれ、単一ナノ粒子について両者が共存している様子を示すこと ができた。今後は、単一ナノ粒子測定をくりかえすことによって統計をとり、ナノハイブ リッドの構造と分光スペクトルの関係を明らかにする。

#### 5. ZnO 単一ナノ粒子の PL 測定

直接バンドギャップで強い PL 発光を持つことが知られている ZnO ナノ粒子を試料と し、単一ナノ粒子 PL スペクトルを測定した。各粒子のスペクトルから、エキシトンに由 来する発光(~375 nm)と結晶欠陥に由来する発光(~550 nm)が得られた。個々のナノ粒子に ついて、エキシトン PL と欠陥 PL の形状および強度比には大きなバリエーションがあり、 粒子の個性が反映された結果となった。さらに、欠陥密度が上昇するにつれて、励起子 PL のスペクトル幅が広がる傾向にあることがわかった。これは欠陥密度の増加により結晶内 の環境が撹乱され、エキシトンの発光寿命及び安定化エネルギーにばらつき出てきたこと に由来すると考えられる。

# [まとめ]

半導体「単一」ナノ粒子について、レーリー散乱分光とPL計測が可能な紫外分顕微分 光システムを作製した。代表的な光触媒材料であるワイドギャップ半導体ZnO,WO<sub>3</sub>,TiO<sub>2</sub> について単一ナノ粒子測定に成功した。レーリー散乱スペクトルから、モデル関数を用い て吸収スペクトルを再現することができた。WO<sub>3</sub>ナノ粒子について、粒子直径とバンドギ ャップの関係を測定し、理論的に予測されたサイズ効果を実験的に検証した。TiO<sub>2</sub>-Auナ ノハイブリッドの単一計測を行い、金属がTiO<sub>2</sub>に担持されていることを単一ナノ粒子につ いて確認した。ZnOナノ粒子のPL測定を行い、個々のナノ粒子について結晶性の違いを 確認した。

## [引用文献]

- 1. Klimov, V. I. (2014) Multicarrier interactions in semiconductor nanocrystals in relation to the phenomena of Auger recombination and carrier multiplication, Ann. Rev. Cond. Matt. Phys. *5*, 285-316.
- 2. Abraham, N., Unni, C., Phillip, D. (2018) Studies on bandgap tuning of visible light active heterojunction CuO/ZnO nanocomposites for DSSC application, J. Mat. Sci. 29, 21002.
- 3. Suzuki, T., Watanabe, H., Oaki, Y., Imai, H. (2016) Tuning of photocatalytic reduction by conduction band engineering of semiconductor quantum dots with experimental evaluation of the band edge potential, Chem. Commun. *52*, 6185-6188.
- Adachi, S., Kimura, T., Suzuki N. (1993) Optical properties of CdTe: Experiment and modeling, J. Appl. Phys. 74, 3435-3441.
- 5. Brus, L. E. (1984) Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, J. Phys. Chem. *80*, 4403-4409.

6. Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Manttari, M., Sillanpa, M. (2014) A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant, Chemosphere, *107*, 163-174.

# [雑誌論文]

- 1. R. Kato, <u>Y. Saito</u>, P. Verma (2016) Near-field absorption imaging by a Raman nanolight source, RCS Advances, **6**, 113139-113143. 査読有
- 2. T. Mino, <u>Y. Saito</u>, P. Verma (2016) Control of near-field polarizations for nanoscale molecular orientational imaging, Appl. Phys. Lett. **109**, 041105-1-5. 査読有
- 3. T. Umakoshi, <u>Y. Saito</u>, P. Verma (2016) Highly efficient plasmonic tip design for plasmon nanofocusing in near-field optical microscopy, Nanoscale **8**, 5634-5640. 査読有
- M. Okada, A. Kutana, Y. Kureishi, Y. Kobayashi, <u>Y. Saito</u>, T. Saito, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Gupta, Y. Miyata, B. I. Yakobson, H. Shinohara, R. Kitaura (2018) Direct and Indirect Interlayer Excitons in a van der Waals Heterostructure of hBN/WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/hBN, ACS Nano, 12, 2498-2505. 査読有
- 5. M. Mori, S. Abe, T. Kondo, <u>Y.Saito</u> (2018) Raman imaging of lipid bilayer membrane by surface enhanced Raman scattering, Proc. SPIE **10490**, 104900z1-9. 査読有
- 6. Y. Ohashi, B. Ranjan, <u>Y. Saito</u>, T. Umakoshi, P. Verma (2018) Plasmonic transfer of near-field light from subwavelength objects through a gold-nanorod chain, APEX **11**, 102001. 査読有
- 7. <u>Y. Saito</u>, K. Tokiwa, T. Kondo, J. Bao, T.Terasawa, W. Norimatsu, M. Kusunoki (2019), Longitudinal strain of epitaxial graphene monolayers on SiC substrates evaluated by zpolarization Raman microscopy AIP Advances **9**, 065314. 査読有
- 8. Y. Ohashi, B. Ranjan, <u>Y. Saito</u>, T. Umakoshi, P. Verma (2019) Tapered arrangement of metallic nanorod chains for magnified plasmonic nanoimaging, Sci. Rep. **9**, 2656. 査読有
- 9. T. Kondo, A. Tomida, N. Morishita, <u>Y. Saito</u> (2020) Vapor-deposited Au thin films modified by plasma etching for surface-enhanced Raman scattering active substrates, J. Appl. Phys, in press 查読有
- 10. M. Honda, K. Hizumi, I. Devi, N. Tiwari, <u>Y. Saito</u>, Y Ichikawa (2020) Near-UV plasmon resonances for enhanced TiO<sub>2</sub> photocatalysis, Jpn. J. Appl. Phys., in press 査読有

# [図書]

 S. Vantasin, Y. Okuno, <u>Y. Saito</u>, Y. Ozaki (2018) Tip-Enhanced Raman Scattering of Nanocarbons, In: Recent developments in plasmon-supported Raman spectroscopy, K. Kneipp, Y. Ozaki, Z. Q. Tian (Eds.), World Scientific, pp.323-360.

# [学会発表]

- Y. Saito (2016) Tip-enhanced Raman Spectroscopy applied to nano-carbons, 7th UK-Japan Symposium on Fundamental Research Advances in Carbon Nanomaterials (13 June, 2016, London UK), 招待講演
- <u>齊藤結花</u>、近接場ラマン顕微鏡: Near-field Raman microscope、SIMSと関連技術による 化学イメージング、2016年8月29日、東京、招待講演
- 3. <u>Y. Saito</u> (2016) Improvement of deep-UV photocatalytic effect by spectroscopic analysis, FACSS The Federation of Analytical and Chemistry and Spectroscopy Society, (20 September 2016, Minneapolis, USA), 招待講演

- 4. <u>Y. Saito</u>, R. Kato, P. Verma (2017) Scanning Near-filed Optical Microscopy for Nano-Scale Analysis, 5th International Taiwan Symposium on Raman Spectroscopy TISRS 2017, (28-29 June 2017, Hsinshu, Taiwan)
- 5. <u>齊藤結花</u> (2017) 近接場光学顕微鏡とナノスケール分光、東大工学部第9回応化談話 会2017年7月25日、東京、招待講演
- 6. 森基彰、安倍駿介、近藤崇博、<u>齊藤結花</u>、表面増強ラマン散乱を用いた脂質二重膜の ラマンイメージング、応用物理学会第78回秋季学術講演会、2017年9月7日、福岡
- M. Mori, S. Abe, T. Kondo, <u>Y. Saito</u> (2018) Raman imaging of lipid bilayer membrane by surface enhanced Raman scattering, SPIE Photonics West 2018, (30 January 2018, San Francisco, USA).
- T. Kondo, S. A. Kulinich, <u>Y. Saito</u>, S. Iwamori (2018) Laser ablation in water for Sn-based nanomaterials synthesis by millisecond-pulsed laser, SPIE Photonics West 2018, (30 January 2018, San Francisco, USA).
- 9. 広瀬健太、近藤崇博、<u>齊藤結花</u>、Individual nano-particles probed by resonant Rayleigh scattering spectroscopy、応用物理学会第65回春季学術講演会、2018年 3月19日、東京
- 10. <u>Y. Saito</u>, T. Kondo, K. Hirose, M. Hanazawa, R. Kojima, UV Rayleigh Scattering Spectroscopy of Semiconductor Nano-particles, FACSS/ SciX2018, (2018/10/22-26 Atlanta USA).
- 11. <u>Y. Saito</u>, T. Kondo, K. Hirose, M. Hanazawa, Spectroscopic analysis of single wide-gap semiconductor nanoparticle, SPIE Optics and Photonics 2019, (2019/8/13-15 SanDiego USA).

# [代表的な論文]

<u>Y. Saito</u>, K. Tokiwa, T. Kondo, J. Bao, T.Terasawa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, Longitudinal strain of epitaxial graphene monolayers on SiC substrates evaluated by z-polarization Raman microscopy, *AIP Advances* **9**, 065314, 2019.

https://doi.org/10.1063/1.5099430

# 高密度分子性ガラスの生成機構の解明

~蒸着トルエンガラスの密度の蒸着温度依存性~

教授 石井 菊次郎

助教 大森 規央

(両名とも 2015 年度まで)

私たちは、乱れた構造をもつ分子性物質の熱力学的安定性や秩序構造形成過程を理解するための 研究を行ってきた。このような研究は、有機光電エネルギー変換素子の機能改善など、分子性物 質の幅広い問題の解決に資するものと考えている。本研究プロジェクトに加わるに際し、私たち は当初、石井が定年退職する平成 28 年度末までの 2 年間について研究計画を立てたが、石井が健 康上の理由で平成27 年度末に退職したので、ここでは平成27 年度の1 ヶ年の研究について報告す る。

## 1. この研究の背景

私たちの過去の研究では、蒸着法により作成した薄膜試料の膜厚などの温度上昇に伴う変化 を、レーザー光の干渉パターンの変化に基づいて計算していた [1-3]。その計算はいくつかの仮定 に基づいて行っていたので、得られた結果は試料状態の相対的変化を示す定性的意味合いに止ま るものであった。そこで私たちは、偏光解析法を用いて試料の屈折率や膜厚の変化を定量的に求 めるための準備を4年前から行っていた。私たちは、以前の研究結果との比較を行う目的で真空 装置には既存の装置 [1] を用い、偏光解析に必要な光学素子をそれに装着した。平成26年度まで にその装置が使用に耐える状態に整備されたので、平成27年度はガラス状態を生成することで良 く知られているトルエン (TL)を主な試料として実験を行った。

## 2. 偏光解析装置

用いた偏光解析装置の仕組みは、以下に述べるように、原理に即した簡潔なものである。ま ず、光源として He-Ne レーザーを用い、この光を偏光子と高真空装置用無歪み窓を通して薄膜試 料に導入し、その反射光を別の無歪み窓と回転検光子を通して Si フォトダイオードに導いた。回 転検光子の回転角の関数であるこの反射光の強度を、溝尻光学製ソフトウェアーを用いてフーリ エ変換することにより、反射光の p 偏光成分と s 偏光成分の位相差  $\Delta$  および振幅比角  $\Psi$  を計算し た。次に、これらの結果を与える試料が等方的かつ一様な屈折率をもつと仮定して、試料の膜厚 と屈折率 n を計算した。ただし、これらの解析においては、 $\Delta$ の正負の符号を識別するためにプ ローブ光の光路に 1/4 波長板を挿入した時の結果との比較をし、さらに無歪み窓を 2 回通過する 際の $\Delta$  および  $\Psi$  のわずかな変化 (それぞれ 3.0 および 0.3 deg) に対する補正を行った。

なお、試料を蒸着する基板には、Si 単結晶の(100)面を用いた。また、上記の偏向解析装置の 構造とデータ解析法の詳細は、大森規央が博士学位論文[4]の一部としてまとめた。

## 3. 結果と考察

# 3.1 膜厚 d と 屈折率 n の温度依存性の基本的形態

蒸着温度 T<sub>d</sub> = 91.6 K で TL を蒸着した試料についての結果を例として、Fig. 1 と Fig. 2 を次頁



Fig.1 蒸着中の膜厚の増加の例

Fig. 2 左図の試料の昇温時の d と n の変化

に示す。Fig. 1 は、約 1,400 秒の間の蒸着過程において、概ね一様な速度で試料膜厚が増加したことを示している。蒸着を停止した時の d は 560 nm であった。この試料を 0.28 K/min の速度で温度上昇させた際の試料の  $d \ge n$  の変化を Fig. 2 に示す。118 K の近傍まで d がほぼ直線的に増加しているのは、ガラス状態の試料が熱膨張をしたことを示し、同じ温度変化によりnがほぼ直線的に減少しているのは、単位体積中の分子数が減少することにより試料のnが減少していることを示している。そして 118~119 K の領域で d および n が急な変化を始めたのは、ガラス試料中の分子配置が緩和的に安定配置に向かう変化(構造緩和)が起こったことを示し、dおよび n が再び単調な温度依存性を始める 119.3 K (矢印) は、この試料のガラス転移温度と見なすことができる。119.3~126Kの温度領域での膜厚増加の傾きが構造緩和以前の状態の約 3倍になっていることは、この温度領域で試料が過冷却液体状態になっていることを示唆している。 128K以上でのさらなる急激な変化は、試料が結晶化を始めたことによるものであって[2]、この温度以上で試料は不透明となり、偏光解析は意味をなさない。



**Fig.** 3 さまざまな  $T_d$  で蒸着した試料の n の温度上昇による変化。LQ で示した試料の 生成条件については本文を参照のこと。



Fig. 4 さまざまな $T_d$ で蒸着した試料のdの 温度上昇による変化。縦軸およびグラフ中の 実線と破線の意味、さらにLQで示した試料 の生成条件については本文を参照のこと。

## 3.2 *d* と *n* の温度依存性 - 異なる *T*<sub>d</sub> の試料の比較-

試料の蒸着温度  $T_d$  をさまざまに変えて上の実験と同様な実験を行った結果を Fig. 3 と Fig. 4 にまとめる. ただし、それぞれの図の中で LQ(liquid quenching の意)として示したデータは、  $T_d = 93.8 \text{ K}$  で蒸着した試料の温度を他の試料と同様に 0.28 K/min で 123 K まで上昇させた後、 10 分間で 95 K まで冷却した際と、再度 0.28 K/min で 95 K から 128 K まで温度上昇させた際 の往復の記録である.

まず蒸着法で作成したすべての試料が、Fig. 3 の 122~125 K の温度領域において  $T_d$  にほと んど依存しない n を示していることが注目される.このことから、様々な  $T_d$  の試料がガラス転 移した後は、上記温度領域で同一の過冷却液体状態をとっていたと見なすことができる.一方、 各試料の蒸着終了時の d (約 560 nm)は、試料ごとに若干異なっていた.そこで私たちは、各 試料の d をそれぞれの 122 K における d で規格化して、 $T_d$  の異なる各試料の膜厚の温度依存性 を Fig. 4 で示すようにまとめてみた.この結果、蒸着法で作成したすべての試料が蒸着直後は 温度上昇によって緩やかな熱膨張を示し、その後、試料に依存する狭い温度領域で構造緩和によ る急激な体積増加を示して、過冷却液体状態に転移することが分かった.

一方 LQ の試料の d は、まず 123 K の過冷却液体状態からの冷却過程で直線的に減少し、115 K で異なる傾きの直線に乗り移った. この試料を 95 K まで冷却した後に再度昇温すると、冷却 過程の温度依存性をほぼ再現した. すなわち、115 K がこの LQ 試料のガラス転移温度  $T_g$  と考え ることができる. 実際、この値は LQ 法で作成した TL ガラスのガラス転移を研究した過去の熱 測定の結果 [5] ともほぼ一致している.

#### 3.3 蒸着 TL ガラスのモル体積の考察

Fig. 4 中の実線は、各試料が過冷却液体状態で示す相対的膜厚の温度依存性を平均してその傾きを描いたものであり、この傾きは TL 液体の低温における密度データ [6] から求めた熱膨張特性を過冷却液体領域に外挿して描いた破線の傾きに近い.従って Fig. 4 中の実線あるいは破線は、TL の過冷却液体試料の膜厚の温度依存性を  $T_g$  以下の温度領域まで拡張して示すと同時に、TL 過冷却液体のモル体積の温度依存性を 122 K での値で規格化した「相対的モル体積  $V_{m,r}$ 」を  $T_g$  以下の温度領域まで拡張して示していると解釈できる.このように考えて Fig. 4 に示した蒸着 TL ガラスの特性を推定すると、各試料の蒸着直後の  $V_{m,r}$ は、いずれも TL 過冷却液体の  $V_{m,r}$ の温度依存性を各試料の  $T_d$  まで外挿した値とほぼ同じかそれよりも小さかったと言える.なお、 $T_d = 77.2$  K の試料のガラス状態における  $V_{m,r}$ は  $T_d = 83.6$  K の試料の対応する値よりも大きい.この結果を踏まえ、さらに低い  $T_d$  で実験を試みたが、試料密度の不均一によると考えられる失透が蒸着過程で起こり、偏光解析ができなかった.

Fig. 4 に基づいて, 蒸着試料の  $V_{m,r}$ の  $T_d$ 依存性をさらに考えてみる. LQ 試料の  $T_g$ よりも十分に低い $T_d$ の場合, 蒸着直後の $V_{m,r}$ は同じ温度の仮想的過冷却液体に期待されるよりも小さく, 試料は高密度になる傾向があり,  $T_d$ =83.6 K の試料でその差が最大になった. この結果は, 蒸着 法で作成した分子性ガラスに関する過去の研究結果と照らし合わせると衝撃的な結果である. 私 たちの過去の研究では,  $T_d \sim 0.9 T_g$ 程度の場合に蒸着時のガラスの密度が過冷却液体の密度の 温度依存性の外挿した値よりも高密度になる傾向がみられ [2], また Ediger や Schiff らのグルー プは、 $T_d \sim 0.85 T_g$  程度の場合に熱的に安定な蒸着ガラスが生成すると推定していた [7]. と ころが、TL に関する上記の  $T_d = 83.6$  K の試料の場合は、 $T_d \sim 0.73 T_g$  であって、これまでの 研究では確認されていなかった低温領域に至るまで高密度あるいは特異的な安定性をもつ分子性 ガラスが蒸着法により作成される可能性があることを示唆している. さらに付け加えると、光干 渉法で研究した過去の結果では、 $T_d$  が十分に低い場合、蒸着直後の  $V_{m,r}$  が過冷却液体の  $V_{m,r}$  の 外挿値よりも著しく大きかった. 今回の結果はそれらとは大きく異なるものであり、その原因は 何なのだろうか.

私たちの過去の研究データにおいて、蒸着速度が小さい場合には蒸着ガラスの Vm,rが小さくな る傾向があることがすでに分かっていた [8]. 今回の実験における蒸着速度は、そこで試みられ た最小の蒸着速度と同等だったのだが、蒸着終了時の Vm,rが過冷却液体の Vm,rの外挿値よりも著 しく小さかった結果は、最終的な膜厚が過去の研究における値の 1/10 程度であったことにも影 響されている可能性がある. すなわち過去の実験においては、試料の膜厚を増すにつれて試料中 の分子集合状態の乱れは増加して試料中に空隙が増え、見かけの Vm,rを大きくした可能性がある. また、従来は研磨した Cu ブロックに Au を蒸着した基板の上にガラス試料を形成していたのに 対して、今回は研磨した Si 単結晶の上に蒸着を行ったことにより、蒸着開始時の分子配列の不 均一が抑制されていた可能性がある.

# 3.4 蒸着分子性ガラスの研究はガラス状態に関する古典的問題にせまるか?

今回の私たちの研究において、蒸着直後のTL 試料の $V_{m,r}$ が過冷却液体の $V_{m,r}$ の外挿値よりも 小さくなる $T_d$ の低温の限界が、従来考えられた温度 [2,3] よりも低い可能性が示された.このこ とのさらなる検討を行うと、蒸着法に特有のガラス形成の問題が明らかになるかもしれない.す なわち、低温において蒸着速度を十分に遅くすると、蒸着直後の試料の $V_{m,r}$ がその化合物の結晶 の $V_{m,r}$ に近づく可能性がある.もし高密度のガラス試料が得られる $T_d$ の低温の限界が結晶の密 度との関係で決まるのであれば、それは過冷却液体の構造が存在しうる低温の限界として Kauzmann が考えた特性温度 [9] と等価な温度だと考えられる.しかし、もし蒸着直後の試料の  $V_{m,r}$ が安定結晶の $V_{m,r}$ よりも小さい例が現れると、ガラス形成のメカニズムに関して新たな理解 をする必要が生じ、例えば蒸着時の表面構造を積み重ねて生成したガラス試料とバルク結晶の熱 力学的相違について言及しなければならないだろう.

#### [引用文献]

- K. Ishii, H. Nakayama, T. Okamura, M. Yamamoto and T. Hosokawa, J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 876-881.
- 2. K. Ishii, H. Nakayama, R. Moriyama and Y. Yokoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2009, 82, 1240-1247.
- 3. H. Nakayama, K. Omori, K. Ino-u-e and K. Ishii, J. Phys. Chem. B, 2013, 117, 10311-10319.
- 4. 大森規央, 学位論文(学習院大学, 2016).
- O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa and T. Matsuo, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 1605-1609.
- 6. A. J. Barlow, J. Lamb and A. J. Matheson, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 1966, 292, 322-342.

- 7. K. R. Whitaker, M. Ahrenberg, C. Schick and M. D. Ediger, J. Chem. Phys., 2012, 137, 154502/1-7.
- 8. K. Ishii and H. Nakayama, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 12073-12092.
- 9. W. Kauzmann, Chem. Rev., 1948, 43, 219-256.

# 水素分子の表面結合エネルギーと付着確率の測定と制御

教授 荒川 一郎
 助教 山川紘一郎
 (2018年度まで)
 助教 谷口 琴美
 (2019年度から)

[目的]

極高真空 (10<sup>-9</sup> Pa 以下)の達成を目指すとき,排気しなければならない主な残留ガスは水素である。水素の排気に対して有効な手段の一つにクライオポンピングがある。クライオポンピングの排気速度・到達圧力等の排気特性を理解するためには,低温表面上の水素の物理吸着特性を明らかにしなければならない。

低温の金属表面における水素の吸着特性の研究は、欧州原子核研究機構(Conseil Europeen pour la Recherche Nucleaire : CERN)で、粒子加速器のクライオポンピングとコールドボア加速器の表面吸着現象に関連して、半世紀以上にわたり続けられている。1980年代までに液体ヘリウム温度前後の表面での水素の排気特性が10<sup>-8</sup> Pa 以上の圧力範囲で調べられた。しかし、それ以下の圧力である極高真空領域における水素のデータは報告されていない。その理由は、固体表面上の水素の吸着密度の測定や極高真空の到達・維持・測定が困難なためである。

Benvenuti らはステンレス鋼表面上の水素・重水素の吸着等量線を測定し、温度範囲2-4.5 K, 圧力領域10<sup>8</sup> Pa 以下において水素の圧力が異常に高く平衡圧力が温度によらないとい う異常な温度依存性を示す結果を1976年に報告している[1]。この原因は低温面への輻射に よる脱離であるとしている。1986 年にArakawa とTuzi は凝縮した希ガスやCO2 層に対す る水素の吸着特性の研究でクライオポンプの排気速度の温度異常性と二次元凝縮を報告し ている[2,3]。1996 年と1997 年にはWallen がステンレス鋼とパイレックスガラス上の水素 の吸着等温線を測定し、10<sup>-7</sup> Pa 以下の圧力領域においてDubinin-Radushkevich-Kaganer(DRK) 式から逸脱することを報告している[4,5]。21 世紀に入っても主にCERN の 研究グループらによって超高真空領域における水素の吸着特性の研究が継続されており, 2019 年にはChill らによって、電解研磨されたステンレス鋼表面の水素の吸着について7-18K の温度範囲での研究が行われた[6]。この温度範囲の水素の吸着等温線はDRK 理論に +分一致するとの報告をしており、低圧領域(4×10<sup>-8</sup> Pa 以下)では、DRK 理論からの逸脱も 見られたがこれは残留水素のバックグラウンドの影響であると報告している。 また, 必ず しも液体ヘリウム温度帯まで冷やす必要はなく、最大18 Kの温度で電解研磨されたステン レス鋼表面に効果的に水素を吸着させることができると示している。他にも、コールドボア 加速器の実用化に関連してCERN の研究グループによって超高真空領域の水素・ヘリウム の物理吸着現象の研究が継続されているが[7], 未だ水素の被覆率が0.1 以下, 圧力が10<sup>-8</sup> Pa 以下の極高真空領域における水素の吸着現象は明らかにされていない。

異常温度依存性と称されている現象の原因は未解決のままである。この現象の解明は, ク ライオポンピングの効率, 最適動作条件を決めるために避けて通れない。本研究では, これ まで測定されていない10<sup>-8</sup> Pa以下の静的な吸着特性を示す吸着等温線を明らかにし、かつ、 吸着分子の平均滞在時間を測定することにより、異常温度依存性を解明することを目的と した。

## [結果と考察]

極高真空領域で、低温面温度 3-10 K の範囲での測定をめざし、4 K 冷凍機を組み込んだ 極高真空実験装置を開発した[8,9]。耐熱温度の低い冷凍機と測定室との間に隔壁を設け、測 定室のみに 200℃×6 時間の加熱脱ガスを施すことにより、測定室の到達真空は 1×10<sup>-10</sup> Pa に 達した。低温面に吸着した水素の密度は電子励起脱離法により測定する。

これまで H<sub>2</sub>で行っていた実験では、物理吸着した H<sub>2</sub>以外の、水、炭化水素系の不純物、 金属銅中に含まれる水素に起因すると思われる背景雑音が、低圧、低被覆率における計測の 障害になっていた。試料気体に重水素 D<sub>2</sub>を用いることにより、H<sup>+</sup>イオンの雑音から D<sup>+</sup>イオ ンを分離することができた。

銅表面上の D<sub>2</sub> の吸着等温線を図 1 に示す。圧力 10° Pa に達する水素の吸着等温線の測 定は知る限りこの結果が初めてであり,吸着密度が平衡圧力にほぼ比例することを実験的 に初めて明らかにした。また温度 4.0~7.0 K の等温線の温度依存性についても,すでに報告 されている圧力 10<sup>-7</sup> Pa 付近での異常温度依存性,すなわち平衡圧力が温度に依らないよう に見えること,が 10<sup>-9</sup>~10<sup>-7</sup> Pa の広い範囲で同様に現れることを確認した。さらに高い温度 の 8.0 K になるとその傾向から外れる。これらは荒川ら[4]が報告している Xe 凝縮層に吸着 した H<sub>2</sub>で見いだされた特徴と,圧力と温度の絶対値に若干の差はあるものの,一致してい る。凝縮層の場合には,層内への拡散が平衡に達しておらず,吸着と拡散の動的なバランス でこのような温度依存性が表れると解釈されていたが,銅表面上での吸着に対してはその 解釈は適応できない。水素の吸着平衡の本質的な性質と解釈して良いと考えられるがその 原因は未だ不明である。

過渡状態の測定から直接に吸着の平均滞在時間を求める方法により,水素の二次元凝縮 近傍での振る舞いを明らかにできそうな手がかりを得た。一例を図2に示す。これは吸着系 が低温面温度5.0K, D2 圧力 8×10<sup>8</sup> Pa で平衡状態にあるところから,D2 圧力を一気に4×10<sup>6</sup> Pa にあげた後の,D2 吸着密度の変化を観察したものである。この曲線は単一の時定数で 表される指数関数曲線には乗らない。吸着密度に依存して平均滞在時間  $\tau$  が変化している のか,あるいは平均滞在時間以外の要因が現象を支配していると考えられる。図2の変化を 図1の5.0Kの吸着等温線の上で辿ると、図2のt=10000 s の平衡到達地点は図1の圧力 4×10<sup>6</sup> Pa で単分子層が完成した状態に対応する。図2のt=0 s の出発点は、図1の圧力 8×10<sup>8</sup> Pa での平衡吸着密度およそ0.3単分子層に相当する。図2は、圧力4×10<sup>6</sup> Pa の一定 の気体分子入射頻度のもとでの、被覆率 0.3 から1への変化・層の成長過程を示している。 この成長過程では、吸着D2相の相転移、すなわち2次元気相から2次元液相への凝縮が起 きているはずで、図2に見られる t=3000~8000s(吸着密度にして 0.7~0.95)が気相・液 相の共存領域に対応しているように見える。しかし、この考え方が正しいとは現状では断定 できない。またこの対応が正しいとしても、いかなる機構でこのような観測結果になるのか は不明である。

# [まとめ]

極高真空領域の水素(重水素)の吸着等温線の世界初のデータを得た。また吸着の非平衡 状態から平衡状態に至る過渡状態の観測により,平均滞在時間を始めとして,層成長の動的 過程の知見を得る手法を開発した。金属表面上に吸着した水素の振る舞いに関しては未解 決の課題が残されており,極高真空領域でクライオポンピングを効率的に運用するために は、異常な温度依存性をもたらす吸着の素過程を明らかにしなければならない。



図1. 銅表面上のD<sub>2</sub>の吸着等温線



図 2. 低温面温度 5.0 K, D2 圧力 4×10-6 Pa での D2 の層成長過程

# [引用文献]

- 1. C. Benvenuti, R. Calder and G. Passardi: J. Vac. Sci. Technol. 13, 1172 (1976).
- 2. I. Arakawa and Y. Tuzi: J. Vac. Sci. Technol. A 4, 293 (1986).
- 3. I. Arakawa: J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1459 (1986).
- 4. E. Wallen: J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2916 (1996).
- 5. E. Wallen: J. Vac. Sci. Technol. A 15, 265 (1997).
- 6. Frederic Chill, Stefan Wilfert, and Lars Bozyk: J. Vac. Sci. Technol A 37, 031601 (2019).
- 7. G. Moulard, B. Jenninger and Y. Saito: Vacuum 60, 43 (2001).
- I. Arakawa, H. Shimizu, T. Kawarabuki, K. Yamakawa, and T. Miura, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 021602 (2015).
- 9. 河原幸太,加藤勇樹,久保田康介,山川紘一郎, 荒川一郎, Vac. Surf. Sci. 61, 533 (2018).

# [雑誌論文]

- I. Arakawa, H. Shimizu, T. Kawarabuki, K. Yamakawa, and T. Miura, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 021602 (2015). "Application of electron stimulated desorption techniques to measure the isotherm and the mean residence time of hydrogen physisorbed on a metal surface" 査読有
- 2. T. Sugimoto, K. Yamakawa, and <u>I. Arakawa</u>, J. Chem. Phys. **143**, 224305 (2015). "Infrared spectroscopic investigation of nuclear spin conversion in solid CH<sub>4</sub>" 査読有
- K. Yamakawa, N. Ehara, N. Ozawa, and <u>I. Arakawa</u>, AIP Advances 6, 075302 (2016). "Infrared spectroscopy of water clusters isolated in methane matrices: Effects of isotope substitution and annealing" 査読有
- 4. K. Yamakawa, S. Azami, and <u>I. Arakawa</u>, Eur. Phys. J. D 71, 70 (2017). "Phonon-mediated nuclear spin relaxation in H<sub>2</sub>O" 査読有
- 5. T. Sugimoto, <u>I. Arakawa</u>, and K. Yamakawa, Eur. Phys. J. D 72, 42 (2018). "Nuclear spin relaxation of methane in solid xenon" 査読有
- 清水元希,鈴木菜摘,那須裕一,坪井嶺,倉橋裕之,<u>荒川一郎</u>,山川紘一郎, Vac. Surf. Sci. 61, 236 (2018). "超高真空テラヘルツ分光装置の開発:真空蒸着 D<sub>2</sub>O 氷のスペ クトルの温度依存性"査読有
- 7. 河原幸太,加藤勇樹,久保田康介,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>, Vac. Surf. Sci. **61**,533 (2018). "極高真空領域における物理吸着研究装置の開発"査読有
- 8. Y. Shimazaki, I. Arakawa, and K. Yamakawa, AIP Adv. 8, 045313 (2018). "D<sub>2</sub>O clusters isolated in rare-gas solids: Dependence of infrared spectrum on concentration, deposition rate, heating temperature, and matrix material" 査読有
- 9. T. Sugimoto, H. Nasu, <u>I. Arakawa</u>, and K. Yamakawa, J. Chem. Phys. 150, 184302 (2019).
   "Spectroscopic determination of interconversion rates among three nuclear spin isomers of methane in crystalline II" 査読有

#### [図書]

1. <u>荒川一郎</u> (2018) 真空科学ハンドブック, コロナ社, pp. 1-7, 91-107, 416-420 (編集委員長, 分担執筆).

# [学会発表]

- Y. Shimazaki, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "FTIR spectroscopy of D<sub>2</sub>O clusters isolated in solid rare-gas matrices", 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, August 24<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2015, Dijon, France.
- N. Ehara, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Growth process of D<sub>2</sub>O cluster in CH<sub>4</sub> matrix with annealing by FTIR spectroscopy", 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (August 24<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2015).
- T. Sugimoto, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "The nuclear spin conversion rate of CH<sub>4</sub> in a Kr matrix measured by FTIR spectroscopy", 24th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Dijon, France (August 24<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2015).
- 4. 嶋崎陽一,山川紘一郎, <u>荒川一郎</u>, "希ガスマトリックス中に単離されたD<sub>2</sub>O クラスターの赤外吸収スペクトル", 2015年真空・表面科学合同講演会, 2015年12月1-3日, つくば国際会議場.
- 5. 杉本建,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,"メタン吸着層の赤外吸収スペクトルの膜厚・アニー ル温度依存性",2015 年真空・表面科学合同講演会,2015 年 12 月 1-3 日, つくば国際 会議場.
- 加藤勇樹,久保田康介,<u>荒川一郎</u>,山川紘一郎,"低温銅表面に物理吸着した水素の吸 着等温線と平均滞在時間の測定",2015年真空・表面科学合同講演会,2015年12月1-3 日,つくば国際会議場。
- 7. 大津舟,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,"固体 Xe 中における D<sub>2</sub>O と H<sub>2</sub>の ファンデルワール ス複合体の赤外吸収分光", 2015 年真空・表面科学合同講演会, 2015 年 12 月 1-3 日, つ くば国際会議場.
- 8. 江崎怜央,草加拓也,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,"銀表面上の物理吸着層を観測するため の試料ホルダー",2015年真空・表面科学合同講演会,2015年12月1-3日,つくば国際 会議場.
- 9. 草加拓也, <u>荒川一郎</u>, 山川紘一郎, 江崎怜央, 神保実智子, "銀単結晶表面上の希ガス 吸着・脱離過程に現れるヒステリシス", 2015 年真空・表面科学合同講演会, 2015 年 12月1-3日, つくば国際会議場.
- 10. 清水元希,<u>荒川一郎</u>,山川紘一郎,倉橋裕之,鈴木菜摘,坪井嶺,"超高真空遠赤外分 光装置の製作",2015 年真空・表面科学合同講演会,2015 年 12 月 1-3 日, つくば国際会 議場.
- 11. 久保田康介,加藤勇樹,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,山崎周一,上野智,寺島充級,"温度 1.8K-9.0K で水素の吸着測定を行うための極高真空クライオスタットシステム",2015 年真空・表面科学合同講演会,2015 年 12 月 1-3 日,つくば国際会議場.
- 12. K. Yamakawa, N. Ehara, <u>I. Arakawa</u>, "Nuclear spin conversion of D<sub>2</sub>O molecules trapped in a CH<sub>4</sub> matrix", 31st European Vacuum Conference, Portoroz, Slovenia (June 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup>, 2016).
- Y. Shimazaki, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Infrared spectroscopy of CH<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>O complex in Ar matrices as a preliminary step toward investigating the photochemical reaction of watermethane-ammonia clusters", 77th IUVSTA Workshop, Fuefuki, Japan (August 17<sup>th</sup>-21<sup>st</sup>, 2016).
- I. Arakawa, I. Kato, K. Kawahara, H. Yamazaki, K. Yamakawa, "Isotherm and mean residence time of hydrogen physisorbed on copper surface in submonolalyer range", 77th IUVSTA Workshop, Fuefuki, Japan (August 17<sup>th</sup>-21<sup>st</sup>, 2016).
- T. Sugimoto, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Infrared spectroscopic investigation of nuclear spin conversion of methane in a xenon matrix", 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic (August 30<sup>th</sup> – September 3<sup>rd</sup>, 2016).
- S. Otsu, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Infrared absorption due to H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O isolated in a CH<sub>4</sub> matrix", 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic (August 30<sup>th</sup> – September 3<sup>rd</sup>, 2016).
- G. Shimizu, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Terahertz-spectroscopic study of H<sub>2</sub>O ice and solid CH<sub>4</sub>", 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic (August 30<sup>th</sup> – September 3<sup>rd</sup>, 2016).

- Y. Shimazaki, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "FTIR spectroscopy of CH<sub>4</sub>-D<sub>2</sub>O complex trapped in Ar matrices", 24th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prague, Czech Republic (August 30<sup>th</sup> – September 3<sup>rd</sup>, 2016).
- 19. 山川紘一郎, <u>荒川一郎</u>, "低温マトリックス中での水クラスターの形成と観察", 日本 真空学会 10 月研究例会, 北海道大学 (2016 年 10 月 6 日).
- N. Suzuki, G. Shimizu, H. Nasu, R. Tsuboi, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Far- and mid-infrared spectroscopy of amorphous H<sub>2</sub>O ice films formed by matrix sublimation method", Pacific Rim Symposium on Surface, Coating and interfaces 2016, Hawaii, USA (December 11<sup>th</sup> -15<sup>th</sup>, 2016).
- K. Yamakawa, A. Ishibashi, <u>I. Arakawa</u>, "Electric field strength in vapor deposited CO films determined from induced infrared absorption of H<sub>2</sub>", Pacific Rim Symposium on Surface, Coating and interfaces 2016, Hawaii, USA (December 11<sup>th</sup> -15<sup>th</sup>, 2016).
- 22. Y. Kato, K. Kawahara, H. Yamazaki, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Adsorption isotherms and the mean residence time of hydrogen", Pacific Rim Symposium on Surface, Coating and interfaces 2016, Hawaii, USA (December 11<sup>th</sup> -15<sup>th</sup>, 2016).
- 23. 石橋篤季,山川紘一郎,<u>荒川一郎,</u>"CO および CO<sub>2</sub> 凝縮層中に捕捉された H<sub>2</sub>の赤外 分光",第17回分子分光研究会,京都大学,京都(2017 年 5 月 19 日).
- K. Yamakawa, S. Azami, <u>I. Arakawa</u>, "Phonon-mediated nuclar spin relaxation of H<sub>2</sub>O trapped in Ar matrix", 1st Asian Workshop on Molecular Spectroscopy, Kyoto, Japan (May 20<sup>th</sup>-21<sup>st</sup>, 2017).
- 25. 河原幸太,加藤勇樹,山﨑勇澄,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,"低温銅表面に物理吸着した 水素の吸着等温線と平均滞在時間の測定",2017年真空・表面科学合同講演会,2017年 8月17-19日,横浜市立大学金沢八景キャンパス.
- 26. 那須裕一,清水元希,鈴木菜摘,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>,"マトリックス分離法を用いた 水クラスターおよび氷の遠赤外分光研究",2017年真空・表面科学合同講演会,2017年 8月17-19日,横浜市立大学金沢八景キャンパス.
- T. Sugimoto, K. Yamakawa, H. Nasu, <u>I. Arakawa</u>, "New assignments of combination and overtone bands of solid methane based on nuclear spin conversion", 25th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Helsinki, Finland (August 20<sup>th</sup>-25<sup>th</sup>, 2017).
- 28. 山川紘一郎, <u>荒川一郎</u>, "希ガス固体中に単離した D<sub>2</sub>O の核スピン緩和経路", 第11 回分子科学討論会, 東北大学 (2017 年 9 月 15-18 日).
- A. Ishibashi, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Electric field intensities in solid CO and CO<sub>2</sub> measured with induced infrared absorption of H<sub>2</sub>", Pacific Conference on Spectroscopy and Dynamics, San Diego (January 25<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2018).
- N. Suzuki, H. Nasu, G. Shimizu, K. Niwata, <u>I. Arakawa</u>, K. Yamakawa, "Terahertz spectroscopic observation of crystalline ice formed by matrix sublimation method", Pacific Conference on Spectroscopy and Dynamics, San Diego (January 25<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>, 2018).
- 31. 永本悠, 杉本建, <u>荒川一郎</u>, 山川紘一郎, "希ガスマトリックス中に単離した NH<sub>3</sub>の 核スピン転換", 第18回分子分光研究会, つくば国際交流センター (2018 年 3 月 19-20 日).
- 32. 稲名洋平,河原幸太,大滝寿一,平井亮,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>, "低温銅表面に物 理吸着した重水素の吸着等温線と平均滞在時間",2018年日本表面真空学会学術講演 会,神戸国際会議場(2018年11月19-21日).
- K. Yamaguchi, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Nuclear spin conversion of H<sub>2</sub>O in a Kr matrix", 10<sup>th</sup> International Conference on Advanced Vibrational Specgtroscopy, Auckland (July 7<sup>th</sup> -12<sup>th</sup>, 2019).
- Y. Inana, K. Kawahara, K. Yamakawa, <u>I. Arakawa</u>, "Measurement of the adsorption isotherms and the mean residence time of D2 physisorbed on a cold copper surface", 21<sup>st</sup> International Vacuum Congress, Malmo (July 1<sup>st</sup>-5<sup>th</sup>, 2019).

[代表的な論文]

- I. Arakawa, H. Shimizu, T. Kawarabuki, K. Yamakawa, and T. Miura, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 021602 (2015). "Application of electron stimulated desorption techniques to measure the isotherm and the mean residence time of hydrogen physisorbed on a metal surface" 査読有 https://doi.org/10.1116/1.4904033
- 河原幸太,加藤勇樹,久保田康介,山川紘一郎,<u>荒川一郎</u>, Vac. Surf. Sci. 61, 533 (2018).
   "極高真空領域における物理吸着研究装置の開発"査読有 https://doi.org/10.1380/vss.61.533

# 原子気体凝縮体における緩和過程の解明

教授 平野 琢也
助教 衞藤雄二郎
(2017年2月まで)
助教 柴田 康介
(2017年3月から)

## [目的]

原子気体のボース・アインシュタイン凝縮体は、10<sup>6</sup> 個程度の原子を100 nK 以下に冷却し て実現される制御性の良い量子系である。この人工的に制御された物質系を用いて、エネル ギー変換機構の基本原理を明らかにすることが本研究の目的である。実験では、ルビジウム 原子気体の量子凝縮体を生成し、光トラップで捕獲することにより、スピン自由度を持つ量 子凝縮体を実現し、豊富な内部自由度を有する量子系の緩和に関する研究を行った。

#### [結果と考察]

1. 自然にある散逸によるコヒーレンスの形成

極低温原子集団から原子が選択的に失われるときに、量子状態の位相が揃い、強磁性状態が形成される現象を発見した。これは、自然にある散逸により物質の量子状態の位相が 揃うことを初めて実証した研究成果である。一般に量子状態の位相は、環境との相互作用 により簡単に乱れ、この乱れやすさが、量子現象の観測や量子技術の実現を困難にしてい る大きな要因の一つである。我々は、多数の原子から成る量子系と環境との結合が位相を 乱すのではなく、むしろ自然に秩序が生み出されるという新奇な現象を世界で初めて観測 した[1]。

実験では、ボース・アインシュタイン凝縮した極低温ルビジウム原子集団を用いて、散 逸のある量子系で磁化がどのように時間発展していくかを観測した。この系における散逸 は、原子スピンの状態に依存して、原子が閉じ込め領域から失われるという特徴があり、 選択的な損失である。また、損失がないとき、原子スピン間の相互作用は、磁化しない状

態に対して相互作用のエネルギ ーが最小であり、通常は自発的 に磁化しない。しかしながら、 磁化のない状態に準備した極低 温原子集団が、選択的な損失が 本質的な役割を果たすことによ り、自発的な対称性の破れを伴 って強磁性状態へと自発的に発 展することを見いだした。量子 状態の時間発展の模式図に以下 に示す。量子系の初期状態(a)は 全ての原子が磁気副準位 m=0 に あり、全く磁化を持たない状態で



図1 観測したボース・アインシュタイン凝縮体の量 子状態の発展。(a)初期状態、(b)原子数損失がある 場合の発展、(c)原子数損失がない場合の発展。 ある。一方、バイアス磁場に対して垂直方向に磁化した状態は、5つの磁気副準位の位相 が揃った重ね合わせ状態である(b)。そのため、垂直方向に磁化した状態に時間発展すると いうことは、原子集団の位相が自発的に揃うことを意味しており、我々はこの自発的なコ ヒーレンスの形成が、原子の選択的な損失によって生じることを明らかにした。この選択 的な原子の損失は、この量子系に元々内在する自然な散逸であり、本研究は、たとえ量子 系に散逸があっても、その散逸に構造があれば、むしろ散逸により量子状態の位相が揃う ことを物質系で明確に示した。

#### 2. 混合スピノール BEC

<sup>87</sup>Rb 原子の基底状態にあるスピン1とスピン2の2つの超微細準位を利用して、スピン 1とスピン2の混合スピノール BEC 系を生成し、2つのスピンの相対的な角度や方向を制 御する方法を提案・実証した。提案した方法では、スピン1とスピン2の同時ラムゼイ干渉 計を用いて、2つのスピンのラーモア歳差運動周期の僅かな違いを抽出することにより、混 合スピンの制御を実現した。この方法は、スピン1とスピン2の同時ラムゼイ干渉計を用い て、混合系のそれぞれのスピン制御を実現するものであり、2つのスピンの相対的な角度や 方向を制御することが可能である。2つのスピン間の相互作用により誘起されるスピン1 の磁化の時間変化を観測し、理論との比較により、混合系では基底状態が変化することを明 らかにした[2]。

本研究では同時ラムゼイ干渉計の手法を用いて、スピン1とスピン2の向きが直交する 初期状態を準備し、その後の時間発展を観測した。バイアス磁場はz軸向きであり、スピン 1はz軸周りに歳差運動を行う。スピン2がある場合は、スピン1とスピン2の間の相互作 用のために、スピン1の3成分間の位相がずれ、z軸に対して垂直な磁化の振幅が小さくな ることが分かった。さらに、数値シミュレーションとの定量的な比較により、スピン1とス ピン2の間の相互作用の大きさを評価することができた[2]。

#### 3. 空間構造制御した非平衡ダイナミクス

パターン形成のような空間的な非平衡ダイナミクスを誘起するためには、空間的に不安 定な状態を生成する必要がある。混ざり合わない性質を持つ2成分 BEC 系では、空間的に 重なり合った状態を準備することにより相分離ダイナミクスを誘起することができ、これ まで混和性の大きさに敏感な多様な空間構造形成の観測が報告されている。一方、混ざり合 う2成分系において不安定な状態を生成するためには、2成分の重なり合いが少ないより 複雑な構造を作り出す必要があり、空間構造を十分制御した上での非平衡ダイナミクスの 観測はこれまで報告されていない。我々は、混ざり合わない BEC における相分離ダイナミ クスと外場による原子の内部状態遷移を利用することにより、混ざり合う BEC の空間構造 を制御することに成功した。更に、本手法を利用し、空間的な非平衡ダイナミクスを誘起し、 振動的に変化する多様な空間パターンの観測に成功した。理論シミュレーションとの比較 から、振動のダイナミクスが系の全エネルギーと密に関連することを明らかにした[3]。

#### 4. 混和性と非平衡ダイナミクス

多成分 BEC は、それらを空間的に重ね合わせて生成した場合に、その後混ざり合ったま まなのか、もしくは相分離を起こすかという混和性によって特徴づけることができる。我々 は系に大きなエネルギーを加えたよりダイ ナミックな状況において、混和性の違いがど のような影響をもたらすのかを明らかにす ることを目的に研究を行った。実験では、Rb 原子の豊富な内部自由度を利用して様々な 大きさの混和性を持つ多成分 BEC を生成し、 磁場勾配パルスを用いて多成分 BEC を衝突 させ、その後のダイナミクスを観測した。そ の結果、図2に示すように、混ざり合う BEC 間の反発やドメイン形成、混和性に敏感な混 ざり合わない BEC 間の通過など、一見直観 に反する多様なダイナミクスの観測に成功



図 2 混和性の異なる3種類の2成分 BECを衝突させたときの振る舞い

した。理論シミュレーションから、観測された非平衡ダイナミクスが系の全エネルギーには 直接依らず、局所的な構造が大きく起因する複雑な現象であることが明らかになった[4]。

# [まとめ]

本研究では、制御性の良い量子系である極低温冷却原子気体を研究対象として、この系に おける緩和に関する研究を行った。実験では、ルビジウム原子気体のボース・アインシュタ イン凝縮体を研究対象として用いた。ルビジウム 87 原子は全角運動量 F = 2の状態は5 つの、F=1 は3つの磁気副準位をもつので、合計で8成分の多成分量子凝縮体であり、微 小なエネルギー領域で起こる緩和現象を明らかにすることができた。特に、量子状態に対し て選択的な損失により、コヒーレンスが形成されるという新奇な現象が起こることを明ら かにすることができた。この現象は、損失の大きい現実の系において、損失の小さな状態に 自発的に緩和し、量子的なコヒーレンスが形成されうることを明らかにしたもので、効率的 なエネルギー変換機構の理解につながる成果である。

# [引用文献]

- Yujiro Eto, Hitoshi Shibayama, Kosuke Shibata, Aki Torii, Keita Nabeta, Hiroki Saito, and Takuya Hirano (2019), Dissipation-Assisted Coherence Formation in a Spinor Quantum Gas, Physical review letters 122, 245301.
- 2. Yujiro Eto, Hitoshi Shibayama, Hiroki Saito, and Takuya Hirano (2018), Spinor dynamics in a mixture of spin-1 and spin-2 Bose-Einstein condensates, Phys. Rev. A97, 021602(R).
- Yujiro Eto, Masahiro Takahashi, Masaya Kunimi, Hiroki Saito, and Takuya Hirano (2016), Nonequilibrium dynamics induced by miscible- immiscible transition in binary Bose- Einstein condensates, New Journal of Physics 17, 0703029/1-6.
- Yujiro Eto, Masahiro Takahashi, Keita Nabeta, Ryotaro Okada, Masaya Kunimi, Hiroki Saito, and Takuya Hirano (2016), Bouncing motion and penetration dynamics in multicomponent Bose-Einstein condensates, Physical Review A 93, 033615/1-6.

# [雑誌論文]

- Y. Eto, M. Kunimi, H. Tokita, H. Saito, and <u>T. Hirano</u> (2015) Suppression of relative flow by multiple domains in two component Bose-Einstein condensates, Physical Review A 92, 013611/1-5. 査読有
- 2. Y. Zhang, R. Okubo, M. Hirano, Y. Eto, and <u>T. Hirano</u> (2015) Experimental realization of a spatially separated entanglement with continuous variable using laser pulse trains, Scientific Reports **5**, 13029/1-8. 査読有
- 3. 衞藤雄二郎, 斎藤弘樹, 平野琢也 (2015) 最近の研究から- 微弱な磁気双極子相互作用 によるボース・アインシュタイン凝縮体スピンの空間構造形成:磁性気体としての冷却 Rb 原子, 日本物理学会誌, 70, 614-619. 査読有
- 4. Y. Eto, M. Takahashi, K. Nabeta, R. Okada, M. Kunimi, H. Saito, and <u>T. Hirano</u> (2016) Bouncing motion and penetration dynamics in multicomponent Bose-Einstein condensates, Physical Review A **93**, 033615. 査読有
- 5. Y. Eto, M. Takahashi, M. Kunimi, H. Saito, and <u>T. Hirano</u>, (2016) Non-equilibrium dynamics induced by miscible-immiscible transition in binary Bose-Einstein condensates, New Journal of Physics **17**, 073029. 査読有
- 6. <u>T. Hirano</u>, T. Ichikawa, T. Matsubara, M. Ono, Y. Oguri, R. Namiki, K. Kasai, R. Matsumoto and T. Tsurumaru (2017) Implementation of continuous-variable quantum key distribution with discrete modulation, Quantum Science and Technology, **2**, 024010. 査読有
- 7. N. Irikura, Y. Eto, <u>T. Hirano</u>, and H. Saito (2018) Ground-state phases of a mixture of spin-1 and spin-2 Bose-Einstein condensates, Physical Review A **97**, 023622. 査読有
- 8. Y. Eto, H. Shibayama, H. Saito, and <u>T. Hirano</u> (2018) Spinor dynamics in a mixture of spin-1 and spin-2 Bose-Einstein condensates, Phys. Rev. A **97**, 021602(R). 査読有
- 9. Naoki Irikura, Yujiro Eto, <u>Takuya Hirano</u>, and Hiroki Saito (2018) Spinor dynamics in a mixture of spin-1 and spin-2 Bose-Einstein condensates, Phys. Rev. A**97**, 021602(R). 査読有
- 10. Y. Eto, M. Takahashi, M. Kunimi, H. Saito, and <u>T. Hirano</u>, (2018) Corrigendum: Non-equilibrium dynamics induced by miscible-immiscible transition in binary Bose-Einstein condensates, New Journal of Physics **20**, 019501. 査読有
- 11. Ryo Namiki, Akira Kitagawa, and <u>Takuya Hirano</u> (2018) Secret key rate of a continuous-variable quantum-key-distribution scheme when the detection process is inaccessible to eavesdroppers, Phys. Rev. A **98**, 042319. 査読有
- 12. Tobias A. Eriksson, <u>Takuya Hirano</u>, Benjamin J. Puttnam, Georg Rademacher, Ruben S. Luís, Mikio Fujiwara, Ryo Namiki, Yoshinari Awaji, Masahiro Takeoka, Naoya Wada & Masahide Sasaki (2019) Wavelength division multiplexing of continuous variable quantum key distribution and 18.3 Tbit/s data channels, Communications Physics 2(1), 9. 査読有
- 13. Yujiro Eto, Hitoshi Shibayama, Kosuke Shibata, Aki Torii, Keita Nabeta, Hiroki Saito, and <u>Takuya</u> <u>Hirano</u> (2019) Dissipation-Assisted Coherence Formation in a Spinor Quantum Gas, Phys. Rev. Lett.**122**, 245301. 査読有
- 14. Ami Shinjo, Yujiro Eto, and <u>Takuya Hirano</u> (2019) Pulse-resolved measurement of continuousvariable Einstein-Podolsky-Rosen entanglement with shaped local oscillators, Optics Express, **27**,17610-17619. 査読有
- 15. Kosuke Shibata, Aki Torii, Hitoshi Shibayama, Yujiro Eto, Hiroki Saito, and <u>Takuya Hirano</u> (2019) Interaction modulation in a long-lived Bose-Einstein condensate by rf coupling, Phys. Rev. A **99**, 013622. 査読有
- 16. Kosuke Shibata, Hidehiko Ikeda, Ryota Suzuki, and <u>Takuya Hirano</u> (2020) Compensation of gravity on cold atoms by a linear optical potential, Phys. Rev. Research 2, 013068. 査読有

# [図書]

1. Y. Eto, M. Sadgrove, and <u>T. Hirano</u> (2016) Cold atom magnetometers, In: Principles and Methods of Quantum Information Technologies, Y. Yamamoto and K. Semba (Eds.), Springer, 111-133.

# [学会発表]

- 1. 鴇田秀克、岡田涼太郎、鍋田慧太、衛藤雄二郎、<u>平野琢也</u>、國見昌哉、斎藤弘樹 二成 分ボース・アインシュタイン凝縮体におけるスピンドメインの安定性、新学術領域「ゆ らぎと構造の協奏:非平衡系における普遍法則の確立」第2回公開シンポジウム、2015 年5月1日、東京
- 新城亜美、橋山直侑、衛藤雄二郎、<u>平野琢也</u> 波形整形した局部発信光を用いたパルス 光エンタングルメントの生成 第 32 回量子情報技術研究会(QIT32), 2015 年 5 月 25-26 日、大阪
- 3. R. Okada, H. Tokita, M. Kunimi, K. Nabeta, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Suppression of Relative Current by Spin Domain Formation in Immiscible Bose-Einstein Condensates, nternational Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)、2015 年 8 月 20-23 日、京都
- 4. K. Nabeta, Y. Eto, M. Takahashi, R. Okada, H. Tokita, M. Kunimi, H. Saito, <u>T. Hirano</u> Collision-Induced Dynamics in Multi-Component Bose-Einstein Condensates, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)、2015 年 8 月 20-23 日、京 都
- 5. Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u> Coherent Control and Observation of Spin Dynamics in Bose-Einstein Condensates of <sup>87</sup>Rb Atoms, nternational Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)、2015 年 8 月 20-23 日、京都
- 6. <u>T. Hirano</u>, Control and Observation of Non-Equilibrium Dynamics in Multi-Component Bose-Einstein Condensates, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015 (SFS2015)、2015 年 8 月 20-23 日、京都
- 7. 新城亜美、菊地幸、衛藤雄二郎、<u>平野琢也</u>波形成形した局部発振光を用いたパルス 光エンタングルメントの観測II、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16-19 日、 大阪
- 8. 衛藤雄二郎、高橋雅裕、岡田涼太郎、鍋田慧太、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u>多 成分ボース・アインシュタイン凝縮体間の衝突と振動の緩和、日本物理学会 2015 年秋 季大会、2015 年 9 月 16-19 日、大阪
- 9. 平川皓大、小栗雄介、河野かおり、大矢翔太、中野匠、市川翼、<u>平野琢也</u>、鶴丸豊広 ホモダイン検出器を用いた物理乱数の生成、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9月 16-19 日、大阪
- <u>T. Hirano</u>, Y. Oguri, T. Matsubara, M. Ono, T. Ichikawa, K. Kasai, R. Matsumoto, T. Tsurumaru, M. Yoshida, T. Hirooka, K. Kasai and M. Nakazawa, Continuous-variable quantum key distribution and optical secure communication with quadrature amplitude modulation technology, 5th International Conference on Quantum Cryptography (QCrypt2015), 2015 年 9 月 28 日-10 月 2 日, Tokyo.
- 11. 岡田涼太郎、鴇田秀克、鍋田慧太、高橋雅裕、衞藤雄二郎、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平</u> <u>野琢也</u> 多成分ボース・アインシュタイン凝縮体の非平衡ダイナミクス、ImPACT 未 来開拓研究会、2015 年 10 月 13-18 日、北海道
- 12. 鴇田秀克、國見昌哉、衛藤雄二郎、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u> 二成分ボース・アインシュ タイン凝縮体の多重ドメインによる相対流の抑制、第9回物性科学領域横断研究会(領 域合同研究会)、2015年11月13-15日、東京
- 13. 鍋田慧太、衛藤 雄二郎、高橋 雅裕、岡田涼太郎、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u>多 成分ボース・アインシュタイン凝縮体の衝突ダイナミクス、第9回物性科学領域横断 研究会(領域合同研究会)、2015年11月13-15日、東京
- 14. 衛藤 雄二郎、高橋 雅裕、國見昌哉、斎藤弘樹、平野琢也 空間構造の転写による2

成分ボース・アインシュタイン凝縮体の非平衡ダイナミクス、第9回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会)、2015年11月13-15日、東京

- 15. <u>平野琢也</u> 多成分冷却原子気体における非平衡ダイナミクス、第9回物性科学領域横断研究会(領域合同研究会)、2015年11月13-15日、東京
- 平川皓大、小栗雄介、河野かおり、大矢翔太、中野匠、市川翼、<u>平野琢也</u>、鶴丸豊広 ホモダイン検出器を用いた物理乱数の生成、第 33 回量子情報技術研究会 (QIT33)、 2015 年 11 月 24-25 日、神奈川
- 新城亜美、菊地幸、衛藤雄二郎、<u>平野 琢也</u> 波形整形した局部発振光を用いたパルス 光エンタングルメントの直接観測、第 33 回量子情報技術研究会 (QIT33)、2015 年 11 月 24-25 日、神奈川
- 18. 岡田涼太郎、鍋田慧太、鳥居明季、高橋雅裕、衞藤雄二郎、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u>ラビ結合した二成分ボース・アインシュタイン凝縮体の相互作用制御、応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会「極限計測の科学と技術」、2015 年 12 月 18-20 日、山梨
- 19. 新城亜美、菊地幸、衛藤雄二郎、<u>平野 琢也</u> 波形整形した局部発振光を用いたパルス 光エンタングルメントの直接観測、応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会「極 限計測の科学と技術」、2015 年 12 月 18-20 日、山梨
- 20. <u>平野琢也</u>、衛藤雄二郎、高橋雅裕、國見昌哉、斎藤弘樹 多成分冷却原子気体における非平衡ダイナミクス、平成 27 年度物性研究所短期研究会、2016 年 1 月 5-7 日、東京、招待講演
- 21. <u>T. Hirano</u> CV-QKD. Multiplexing with Optical Communications 、 日 英 Quantum Communication Workshop series II、2016 年 3 月 16 17 日、東京
- 22. 松原多玖人、小野倫治、市川翼、<u>平野琢也</u>、笠井健太、松本隆太郎、鶴丸豊広 高速 動作する連続変数量子鍵配送装置による鍵生成2、日本物理学会第71回年次大会、 2016年3月19-22日、宮城
- 23. 岡田涼太郎、鍋田慧太、鳥居明季、高橋雅裕、衞藤雄二郎、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平</u> <u>野琢也</u><sup>87</sup>Rb ボース・アインシュタイン凝縮体におけるゼーマン準位間のラビ振動、 日本物理学会第 71 回年次大会、2016 年 3 月 19-22 日、宮城
- 24. K. Hirakawa, S. Oya, T. Nakano, T. Ichikawa, <u>T. Hirano</u>, T. Tsurumaru, Generation of physical random numbers by using homodyne detection, B-14、ImPACT 量子情報技術ワークショップ第2回全体会議、2016年3月28-30日、東京
- 25. <u>平野琢也</u> 光多値変調による量子鍵配送技術の研究開発、ImPACT 量子情報技術ワークショップ第2回全体会議、2016年3月28-30日、東京
- 26. A. Torii, K. Nabeta, R. Okada, H. Shibayama, M. Takahashi, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u> Rabi Coupling in Bose-Einstein Condesates of <sup>87</sup>Rb Atoms "p-31、新学術領域「ゆらぎと構造の協奏」第3回領域研究会、2016年6月17-19日、福岡
- 27. Y. Eto, M. Takahashi, M. Kunimi, H. Saito, <u>T. Hirano</u> Non-Equilibrium Dynamics Induced by Miscible-Immiscible Transition in Binary Bose-Einstein Condensates、新学術領域「ゆらぎ と構造の協奏」第3回領域研究会、2016年6月17-19日、福岡
- 38. 鍋田慧太、岡田涼太郎、鳥居明季、Mark Sadgrove、柴山均、衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>スピン2ボース・アインシュタイン凝縮体のmF=0状態を利用した多準位ラムゼイ干渉、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 13 日~16 日、石川
- 29. 衞藤雄二郎、高橋雅裕、國見昌哉、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u> 混和性制御による2成分ボ ース・アインシュタイン凝縮体の非平衡ダイナミクス、日本物理学会 2016 年秋季大 会、2016 年 9 月 13 日~16 日、石川
- T. Matsubara, M. Ono, Y. Oguri, T. Ichikawa, <u>T. Hirano</u>, Continuous operation of four-states continuous-variable quantum key distribution、SPIE SECURITY+DEFENCE 2016、2016 年 9 月 27-28 日、Edinburgh, United Kingdom
- K. Hirakawa, S. Oya, Y. Oguri, T. Ichikawa, Y. Eto, <u>T. Hirano</u>, Generation of physical random numbers by using homodyne detection, SPIE SECURITY+DEFENCE 2016、2016 年 9 月 27-28 日、Edinburgh, United Kingdom

- 32. A. Shinjo, N. Hashiyama, A. Koshio, Y. Eto, <u>T. Hirano</u>, Observation of strong continuousvariable Einstein-Podolsky-Rosen entanglement using shaped local oscillators、SPIE SECURITY+DEFENCE 2016、2016年9月27-28日、Edinburgh, United Kingdom
- 33. <u>平野琢也</u> 光多値変調による量子鍵配送技術、ImPACT 未来開拓研究会、2016 年 11 月 17-22 日、東京、招待講演
- 34. <u>平野琢也</u>、並木亮、中沢正隆、吉田真人、廣岡俊彦、葛西恵介 光直交振幅変調による 量子暗号通信—CVQKD と高速光通信の融合—、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム「量子情報技術がささえるセキュアな情報社会」、2017 年 3 月 14 日、神 奈川、招待講演
- 35. 新城亜美、菊地幸、衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>時間幅の短い局部発振光を用いたパルス光 連続変数エンタングルメントの時間領域測定、日本物理学会第72回年次大会、2017年 3月17日~20日、大阪
- 36. 小野倫治、松原多玖人、市川翼、並木亮、<u>平野琢也</u> Individual attack に対して安全な通 信路 100km の連続量量子鍵配送、日本物理学会 第72回年次大会、2017 年 3 月 17 日 ~20 日、大阪
- 37. 衞藤雄二郎、柴山均、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u>スピン1・スピン2混合ボース凝縮体にお ける rephasing の観測、日本物理学会 第72回年次大会、2017年3月17日~20日、 大阪
- 38. 柴山均、岡田涼太郎、衞藤雄二郎、斉藤弘樹、<u>平野琢也</u>ボース・アインシュタイン凝縮体相分離ダイナミクスの光トラップ形状依存性、日本物理学会 第72回年次大会、2017年3月17日~20日、大阪
- 39. 鳥居明季、鍋田慧太、高橋雅裕、柴山均、衞藤雄二郎、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u> RF スピン制御された 87Rb ボース・アインシュタイン凝縮体におけるスピン交換衝突、日本物理学会 第72 回年次大会、2017 年3月17日~20日、大阪
- 40. <u>T. Hirano</u>, Quantum key distribution using quadrature amplitude modulation technology, ImPACT 量子情報技術ワークショップ 第3回全体会議、2017年3月27日~29日、 東京
- 41. 新城亜美、衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u> 波形整形したピコ秒パルスを用いた連続変数エンタ ングルメントの時間領域測定、第 36 回量子情報技術研究会 (QIT36)、2017 年 5 月 29 日~30 日、京都
- 42. <u>T. Hirano</u>, Nonequilibrium dynamics in spinor Bose-Einstein condensates, June 12–15 2017, International Workshop on Topological Structures in Quantum Matter, Hanaholmen, Finland, 招待講演
- 43. A. Torii, M. Takahashi, H. Shibayama, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Spontaneous Symmetry Breaking in Dissipative Spinor Bose-Einstein Condensates,新学術領域「ゆらぎと構造の協奏」第4回領域研究会、2017年6月23日~24日、東京
- 44. H. Shibayama, A. Torii, K. Shibata, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Phase separation dynamics of two-component Bose-Einstein condensates in various optical trap shapes、新学術領域「ゆらぎと構造の協奏」第4回領域研究会、2017年6月23日~24日、東京
- 45. <u>T. Hirano</u>, Non-equilibrium Dynamics of Multi-component Bose-Einstein Condensates、新学術領域「ゆらぎと構造の協奏」第4回領域研究会、2017年6月23日~24日、東京
- 46. H. Shibayama, T. Kuwamoto, Development for vortex nucleation in optically trapped Bose-Einstein condensate by topological phase imprinting, August 21-25 2017, The 24th Congress of the International Commission for Optics, Keio Plaza Hotel, Tokyo.
- 47. A. Shinjo, Y. Eto, <u>T. Hirano</u>, Time-domain measurement of continuous-variable entanglement using temporally shaped local oscillator pulses, August 21-25 2017, The 24th Congress of the International Commission for Optics, Keio Plaza Hotel, Tokyo.
- S. Oya, K. Hirakawa, T. Igarashi, N. Inoue, R. Namiki, <u>T. Hirano</u>, High-speed operation of fourstate continuous-variable quantum key distribution using quantum random numbers, August 21-25 2017, The 24th Congress of the International Commission for Optics, Keio Plaza Hotel, Tokyo.

- 49. M. Ono, T. Matsubara, T. Ichikawa, R. Namiki, <u>T. Hirano</u>, Development of 100 km continuousvariable quantum key distribution system secure against an individual attack, August 21-25 2017, The 24th Congress of the International Commission for Optics, Keio Plaza Hotel, Tokyo.
- 50. H. Shibayama, A. Torii, K. Shibata, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Phase separation dynamics of two-component Bose Einstein condensates in various optical trap shapes, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia, 2017 年 9 月 5 日~8 日、福岡
- 51. K. Shibata, H. Shibayama, A. Torii, R. Suzuki, H. Toda, Y. Eto, M. Takahashi, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Phase separation of Rabi-coupled spin states in an <sup>87</sup> Rb F =1 BEC, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia, 2017 年 9 月 5 日~8 日、福岡
- Y. Eto, H. Shibayama, A. Torii, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Observation of self-organized coherence in dissipative spinor Bose-Einstein condensates, 第 78 回応用物理学会 秋季学術講演会 JSAP-OSA Joint Symposia, 2017 年 9 月 5 日~8 日、福岡
- 53. <u>平野琢也</u> 多成分ボース・アインシュタイン凝縮体における原子衝突、原子衝突学会第 42 回年会、2017 年 9 月 8 日~9 日、東京、招待講演
- 54. <u>T. Hirano</u>, R. Namiki, M. Ono, T. Ichikawa, M. Yoshida, T. Hirooka, K. Kasai, and M. Nakazawa, Demonstration of quantum cipher communication using quadrature amplitude modulation technologies over 100 km optical fiber, September 18-22 2017, 7th International Conference on Quantum Cryptography (QCrypt 2017), University of Cambridge, United Kingdom.
- 55. A. Torii, R. Suzuki, H. Toda, H. Shibayama, K. Shibata, M. Takahashi, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Phase Separation of Rabi-Coupled Spin States in an <sup>87</sup>Rb F=1 BEC, 2017 年 11 月 20 日 ~ 23 日, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017(SFS2017), 宮城
- 56. H. Shibayama, A. Torii, K. Shibata, M. Takahashi, Y. Eto, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Phase Separation and Pattern Formation of Binary Bose-Einstein Condensates in Various Optical Trap Shapes, 2017 年 11 月 20 日(月)~23 日(木), International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017(SFS2017), 宮城
- 57. K. Shibata, H. Shibayama, A. Torii, R. Suzuki, H. Toda, <u>T. Hirano</u>, In Situ Observation of Bose-Einstein Condensates in Optical Traps of Various Shapes, 2017 年 11 月 20 日(月)~23 日(木), International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017(SFS2017), 宮 城
- 58. Y. Eto, H. Shibayama, A. Torii, H. Saito, <u>T. Hirano</u>, Spin Sculpting in Dissipative Spinor Bose-Einstein Condensates, 2017 年 11 月 20 日(月)~23 日(木), International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017(SFS2017), 宮城
- 59. 柴田康介、柴山均、鳥居明季、戸田寛之、鈴木涼太、衞藤雄二郎、斎藤弘樹、<u>平野琢</u> <u>也</u> ラビ結合した2成分ボース・アインシュタイン凝縮体の相分離ダイナミクス、日本 物理学会第73回年次大会、2018年3月22日~25日、千葉
- 60. 柴山均、鳥居明季、柴田康介、衞藤雄二郎、斎藤弘樹、<u>平野琢也</u> ボース・アインシュ タイン凝縮体の相分離ダイナミクス光トラップ形状依存性 III、日本物理学会第 73 回 年次大会、2018 年 3 月 22 日~25 日、千葉
- 61. 戸田寛之、鳥居明季、鈴木涼太、柴山均、柴田康介、<u>平野琢也</u>スピン2ボース・アインシュタイン凝縮体の連続撮像、日本物理学会第73回年次大会、2018年3月22日~
   25日、千葉
- 62. 新城亜美、衞藤雄二郎、片山拓哉、<u>平野琢也</u>時間幅の短い局部発振光を用いたパルス 光連続変数エンタングルメントの時間領域測定、第38回量子情報技術研究会 (QIT38)、 2018年6月4日(月)~5日(火)、広島
- 63. A. Shinjjo, Y. Eto, and <u>T. Hirano</u>, Time-Domain Measurement of Continuous-Variable Entanglement Using Temporally Shaped Local Oscillator Pulses, (July 9-11 2018) IEEE Summer Topicals Meeting Series, Hawaii, USA.
- 64. 柴田康介、戸田寛之、鈴木涼太、<u>平野琢也</u>スピン2ボース・アインシュタイン凝縮 体の連続撮像 II、日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年 9 月 9 日(日)~12 日(水)、京 都

- 65. 鈴木涼太、戸田寛之、柴田康介、<u>平野琢也</u>空間光変調器を用いたボース・アインシュタイン凝縮体の空間形状の制御、日本物理学会 2018 年 秋季大会、2018 年 9月9日 (日)~12 日(水)、京都
- 66. 衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>周期分極反転光導波路による高効率な第2高調波発生とパルス波形の変形、日本物理学会2018年秋季大会、2018年9月9日(日)~12日(水)、京都
- 67. 新城亜美、片山拓哉、衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>時間幅の短い局部発振光を用いたパル ス光連続変数エンタングルメントの時間領域測定II、日本物理学会 2018 年 秋季大会、 2018 年 9 月 9 日(日)~12 日(水)、京都
- 68. 入倉直輝、 衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>、斎藤弘樹 スピン1・スピン 2BEC の混合系における基底状態の相図、日本物理学会 2018 年 秋季大会、2018 年 9 月 9 日(日)~12 日 (水)、京都
- 69. A. Shinjo, T. Katayama, Y. Eto, <u>T. Hirano</u>, Pulse-resolved measurement of continuous-variable EPR entanglement with shaped local oscillators, The 79<sup>th</sup> JSAP Autumn Meeting, JSAP-OSA Joint Symposia, (2018 年 9 月 18 日(火)~21 日(金), 名古屋
- 70. 波多腰紗英、遠山俊介、<u>平野琢也</u> Type-II 光導波路を用いた量子揺らぎの制御、第66 回応用物理学会 春季学術講演会、2019 年 3 月 9 日(土)~ 12 日(火)、東京
- 71. 新城亜美、片山拓哉、衞藤雄二郎、<u>平野琢也</u>波形整形した局部発振光を用いた パルス光連続変数エン タングルメントの時間領域測定、第66回応用物理学会春季学術 講演会 講演奨励賞受賞記念講演、2019年3月9日(土)~12日(火)、東京、招待講演
- 72. 池田英彦、鈴木涼太、戸田寛之、柴田康介、<u>平野琢也</u>光ペインティングを用いた<sup>87</sup>Rb BEC の重力補正、日本物理学会第74回年次大会、2019年3月14日(木)~17日(日)、 福岡
- 73. 関口直太、鳥居明季、倉本涼平、福田大起、柴田康介、<u>平野琢也</u>ボース・アインシュタイン凝縮体スピンダイナミクスの連続観測、日本物理学会 2019 年秋季大会、2019 年9月10日(火)~13日(金)、岐阜
- 74. <u>T. Hirano</u>, Non-Equilibrium Dynamics of a spinor Bose-Einstein Condensate, CQD2019: Okinawa School in Physics, 2019 年 9 月 24 日(火)~10 月 3 日(木), 沖縄
- 75. 柴田康介、関ロ直太、鳥居明季、倉本涼平、福田大起、<u>平野琢也</u> 量子増強計測を目 指した高性能 BEC 空間磁力計の開発、第 41 回量子情報技術研究会、2019 年 11 月 18 日(月)~19 日(火)、東京
- 76. A. Torii, N. Sekiguchi, R. Kuramoto, D. Fukuda, K. Shibata, <u>T. Hirano</u>, Development of Pulsed Squeezed Light Resonant on an <sup>87</sup>Rb D1 Line, EU-USA-Japan International Symposium on Quantum Technology (ISQT), 2019 年 12 月 16 日(月)~ 17 日(火), 京都
- 77. K. Shibata, N. Sekiguchi, A. Torii, R. Kuramoto, D. Fukuda, <u>T. Hirano</u>, Sensitive Spin Imaging of a Spinor BEC for Spatial Magnetometry, EU-USA-Japan International Symposium on Quantum Technology (ISQT), 2019 年 12 月 16 日(月)~ 17 日(火), 京都
- <u>T. Hirano</u>, R. Namiki, Continuous operation of four-states continuous-variable quantum key distribution system, EU-USA-Japan International Symposium on Quantum Technology (ISQT), 2019 年 12 月 16 日(月)~ 17 日(火), 京都
- 79. 柴田康介、関口直太、鳥居明季、倉本涼平、福田大起、<u>平野琢也</u>ルビジウム BEC における高感度スピンイメージング、日本物理学会第75回年次大会、2020年3月16日(月)~3月19日、名古屋
- 80. 関ロ直太、鳥居明季、倉本良平、福田大起、柴田康介、<u>平野琢也</u> BEC のコヒーレントスピン操作を利用した交流磁場検出、日本物理学会第75回年次大会、2020年3月16日(月)~3月19日、名古屋

[代表的な論文]

 Yujiro Eto, Hitoshi Shibayama, Kosuke Shibata, Aki Torii, Keita Nabeta, Hiroki Saito, and <u>Takuya Hirano</u> (2019), Dissipation-Assisted Coherence Formation in a Spinor Quantum Gas, Physical review letters 122, 245301.

https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.122.245301

 Yujiro Eto, Hitoshi Shibayama, Hiroki Saito, and <u>Takuya Hirano</u> (2018), Spinor dynamics in a mixture of spin-1 and spin-2 Bose-Einstein condensates, Phys. Rev. A97, 021602(R). https:// journals.aps.org/pra/abstract/10.1103/PhysRevA.97.021602

## 固体 NMR 法を用いた機能性酸化物における原子の動的挙動の解明

教授 高橋 利宏

助教 開 康一

(両名とも 2017 年度まで)

[目的]

固体広幅 NMR 分光法は、物質中の着目した原子核位置での内部磁場の空間分布を高 精度に検出するのみならず、吸収線幅や緩和時間の解析により動的挙動を明らかにでき るので、物質科学において強力な測定手段である。我々は固体広幅 NMR 分光法で有機、 無機を問わず電子スピンや分子運動の静的/動的挙動を知ることで、その物質が示す物 理的または物理化学的性質を明らかにする研究を行ってきた。

本研究グループは機能性酸化物、または機能性酸化物と同様に電子相関がその性質を 決めるうえで重要な役割を果たしている分子性伝導物質の電子スピンや分子運動の静 的/動的挙動がどのように物性にかかわっているか NMR 微視的に明らかにすることを 目的とする。

#### [結果と考察]

1. α型ドナーの I3 錯体の電子状態

 $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>と略称される分子性物質は常圧では 135K で電荷秩序を伴う金属・絶縁体転移を示す。絶縁体状態では単位胞内 4 つの ET 分子 (A, A', B 及び C) が電荷 rich な分子(A (または A) と B) と電荷 poor な分子(A'(または A) と C) に価数分離することが 我々の NMR の実験を含め複数の実験手段により確認されている[1-3]。 135 K の転移 は圧力印加により抑制するとゼロギャップ状態が興味を持たれ、実験理論ともに注目さ れている。我々はこの系に圧力を印加した場合の電子状態の変化に注目し、i) 物理圧力 を印加した場合、ii) 元素置換による化学圧力を印加した場合についてそれぞれ研究を 行った。

# (1) 物理的圧力

 $\alpha$ -ET<sub>2</sub>I<sub>3</sub>に圧力を印加し単結晶 NMR 測定を行った。圧力下でも角度依存の測定がで きるよう装置を工夫し、低温までの測定を行い以下の結果を得た。高温でのスペクトル の解析から、各分子の局所磁化率を $\chi_{C}\chi_{AA}\gg\chi_{B}$ であり、常圧のそれらと対応している ことを明らかにした。また、低温絶縁体状態で A と A'の価数状態は異なっており、電 荷不均化による絶縁体状態が圧力下においても実現していることを明らかにした[4]。

## (2) 化学的圧力

ET 分子のうちの一部の S を Se で置換した分子(STF)で合成した同系物質は、S→Se のイオン半径の増大により ET に圧力を印加した状態に対応すると期待されている。実際電気抵抗は約 80K で急激に増大しあたかも ET 系に圧力を移管したと同様の振舞が 観測されている。我々は NMR 測定のために <sup>13</sup>C 同位体置換した STF 分子を合成し、I<sub>3</sub>錯体を作成しこの単結晶試料で NMR 測定を行った。高温金属相の NMR スペクトルの解析から STF 分子の局所磁化率を求め、 $\chi_{C}>\chi_{AA}>>\chi_{B}$ であり、ET 塩と同様の振舞を示すことを見出した[5]。 低温絶縁体状態での各分子の価数を見積もるために低温での NMR スペクトルの測定を行った。その結果 A と A 分子に有為な局所磁化率またはケミカルシフトの違いが見いだされなかった[6]。このことは STF などの Se 置換系物質の 絶縁体状態は、高温金属相の電子状態が ET とほぼ同様であるにもかかわらず、電荷秩

序を伴うものではなく、理論的に研究されている merging による絶縁化が起きている 可能性を示唆する結果である[7]。

# 2. (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>

(TMTSF)<sub>2</sub>X は平面分子 TMTSF と閉殻陰イオン X の電荷移動錯体であり、有機物で 初めて超伝導が観測されたことでも知られる物質群である。結晶中で TMTSF 分子が一 次元軸に規則正しく並ぶためその構造を反映して電気伝導も強い一次元性を示す。一次 元性に起因する物性や一次元物質で実現される超伝導を調べるためのモデル物質とし て多くの研究がなされている。X は 1 価のハロゲンイオンや PF<sub>6</sub>-、ClO<sub>4</sub>-などであり、 TMTSF の一次元バンドに正孔を注入するほか、化学的圧力効果により系にかける実効 的な圧力を決める役割を持つ。電気伝導の主役は TMTSF 上の電子であり X は電気伝 導に直接寄与することはないのだが、ある場合にはその構造に起因する自由度により、 系の電子状態にかかわる。例えば、ReO<sub>4</sub>-など四面体型の陰イオンがある温度/圧力で長 周期的に再配列(陰イオン秩序)することで新たな周期性ができ、そのことで Brillouin 域が折りたたまれたり消失するなどの現象が確認されている。より積極的に分子自由度 を増やしたら電子系にどのような変化が期待できるだろうか。

FSO<sub>3</sub>・は ReO<sub>4</sub>・と同様に四面体構造であり、また、O と F の電気陰性度の違いにより 永久電気双極子モーメントが陰イオンに存在している。四面体の配向の自由度に加えて 電気双極子モーメントの配向というもう一つの自由度が陰イオンサイトに存在すると 電気伝導の主役である TMTSF の伝導電子と結合し、新たな電子状態が期待されている [8,9]。

我々は、(TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>の伝導電子の多様な電子状態に対する FSO<sub>3</sub>陰イオンの分子 内自由度の役割に着目し、擬一次元 TMTSF 鎖上の Se と陰イオン上の Fの核磁気共鳴 (NMR)の実験を様々な温度や圧力で詳細に行った。Se と F のそれぞれの NMR 吸収 線や緩和率の解析から、伝導電子の挙動に FSO<sub>3</sub>イオンの回転や電気双極子の配向秩序 などが強くかかわっていることが明らかにされた。

実験および解析の結果、i) 高温では FSO3 イオンは 3 次元的に高速回転しており平均 構造で期待される電子系が実現している、ii) 常圧の金属・絶縁体転移は四面体と双極子 モーメントの配向秩序のためにブリルアン域が折りたたまれることによるフェルミ面の 消失で説明できる、iii)圧力を印加した場合に観測される電気伝導の 2 段階の転移は四 面体の配向と電気双極子モーメントの配向が異なる温度で起きるためである、iv) 上の相転移 I と II の間の温度域で TMTSF 分子上に電荷不均化が生じ時間的に揺らい でいるとともに、FSO3 イオンが徐々に整列する、 v)電荷不均化は他の分子性伝導体 でよく起きているような分子間クーロン反発のためというより電気双極子モーメントと の相互作用による分子内電荷不均化であることが示唆される、などのこの系のそれぞ れの電子相を微視的に明らかにした。i)とii)は主に構造的自由度が電子系にかかわって いる現象である。一方 iii)の点は四面体が整列しても電気双極子が整列するまでギャッ プが開かないことを意味している。それは電気双極子の向きがポテンシャルに乱れを生 み、電子系にとって周期的なポテンシャルに見えないということであり、これは、新し い自由度を導入したことによる効果である。iv)と v)は電気双極子の整列に向かう比較 的ゆっくりした運動は電荷の不均化のゆらぎと結合し、NMR 線幅の増大の原因となっ ていることに対応している。

電気双極子モーメントを陰イオンサイトに導入したことによる特有の現象は今回の研 究でそれが初めて実証され、詳細が明らかになった。電子系としては脇役と考えられて きた分子性電荷移動錯体での対イオン分子の自由度が伝導電子に大きな影響を与え ているという点はこれまでにない振舞である[10]。

#### 3. HMTSF-TCNQ

平面分子である HMTSF ドナーと TCNQ アクセプタの 1:1 組成比の電荷移動錯体で ある。[11] 初めての有機伝導体である TTF-TCNQ の類似物質であり、強い一次元伝導 性を示す。有機伝導体研究の初期である 1970 年代に合成されたものであるが、良質な 試料を得ることが難しかったこともあり研究例は多くない。しかし、近年良質な単結晶 試料を得ることが可能になり、その試料を使って行われた測定でいくつかの興味深い現 象が観測され、注目された。我々はこの系について、良質な試料を作成し、静磁化率、 <sup>13</sup>C および <sup>77</sup>Se-NMR 測定を同一試料について系統的に行った。

## (1) 常圧の CDW 転移

室温以下金属的に振舞うが約 30 K で電荷密度波(CDW)転移を示す。[12] HMTSF の伝導電子スピンのダイナミクスを知るために HMTSF 分子に含まれている Se 核で、 TCNQ のそれを知るために <sup>13</sup>C 置換した TCNQ の <sup>13</sup>C 核で NMR 測定をそれぞれ行っ た。Se-NMR シフトの解析から HMTSF 鎖は 100K 以下で非磁性になること、<sup>13</sup>C-NMR シフトが 30 K 付近で急激に減少することから 30 K での CDW 転移には TCNQ 鎖が寄 与していることが明らかになった。

#### (2) 常圧で観測される異常な磁性

100K以下で異常に大きな反磁性が観測されている[13]。100K以下で観測される反磁性の起源について、当時の著者らはLandau-Peierls型の、つまりFermi面の再構成による反磁性の可能性を議論したが、試料の質の問題もあり現状では必ずしも明確な理解は得られていない。我々はNMRにも用いた結晶で静磁化率を測定した。その結果、今回作成された試料の磁化率は不純物が非常に少ない良質のであることを確認した。それでもSodaらによる100K以下での大きな反磁性は絶対値を含めて再現された。各分子の局所磁化率の解析から、HMTSFは少なくとも100K以下で、TCNQは30Kで非磁性になり両鎖のフェルミ面が消失していると考えられる30K以下で最大となり、ほぼ飽和している。このことは、文献1で示唆されているようなLandau-Peierls反磁性では説明できず、最近活発に議論されている「バンド間反磁性」として理解すべきものと思われる。

# (3) 圧力下での磁場誘起 CDW の可能性

加圧により抑制された CDW が低温強磁場下で復活する磁場誘起 CDW の可能性が 電気抵抗の測定から議論されている。このことを明らかにするため加圧下での NMR 測 定を行った。5.5 kbar 加圧下で 13C 信号の観測に成功し、30 K で CDW 転移に伴う異 常が観測された。このことから少なくとも 5.5 kbar 加圧下では常圧と同様の電子状態 であることが期待される。

# 4. Cu<sub>2</sub>Oの NQR 周波数の圧力依存

核スピン数が1以上の原子核は四重極モーメントを持つ。原子核の四重極モーメント と周囲のイオンが作る電場の空間勾配との相互作用により、零磁場下でNMR 信号が観 測されることがある。この現象を核四重極共鳴(NQR)と呼ぶ。温度や圧力などの外的 要因により結晶構造がわずかに変化すること、そのわずかな変化を NQR は検出するこ とが期待され、実際 NQR 周波数から系にかかっている圧力を換算する方法が報告され ている[14]。我々は酸化銅(I)として知られる Cu<sub>2</sub>O の Cu-NQR 信号を観測し、様々な 圧力で NQR 信号の温度変化を測定した。これらのデータを解析し、圧力マーカーとし て使用することで精度の高い圧力依存実験を行うことに成功した。

# [まとめ]

いくつかの系で系統的な NMR 測定を行うことにより電子スピンや分子運動のダイ ナミクスを明らかにすることができた。NMR の特徴を生かした微視的な理解が得られ た。ここで開発された手法は新規機能性酸化物の電子状態の微視的な解析、格子系のダ イナミクスの解析に応用することが期待される。

# [引用文献]

- 1. Y. Takano, H. M. Yamamoto, K. Hiraki, T. Nakamura and T. Takahashi (2001) Charge Disproportionation of α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. J. Phys. Chem. Solids **62** 393.
- T. Kawai and A. Kawamoto (2009) <sup>13</sup>C-NMR Study of Charge Ordering State in the Organic Conductor, α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. J. Phys. Soc. Jpn. 78 074711.
- M. Hirata, K. Miyagawa, K. Kanoda and M. Tamura (2012) Electron correlations in the quasitwo-dimensional organic conductor θ-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> investigated by <sup>13</sup>C NMR. Phys. Rev. B85, 195146.
- Y. Takano, K. Hiraki, Y. Takada, H. M. Yamamoto and T. Takahashi (2010) Local Spin Susceptibility Characteristic of Zero-Gap State of α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>. J. Phys. Soc. Jpn. 79, 104704.
- 5. K. Hiraki, S. Harada, K. Arai, Y. Takano, T. Takahashi, N. Tajima, R. Kato and T. Naito (2011) Local Spin Susceptibility of  $\alpha$ -D<sub>2</sub>I<sub>3</sub> (D = bis(ethylendithio)tetraselenafulvalene (BETS) and bis(ethylendithio)dithiadiselenafulvalene (BEDT-STF)) Studied by <sup>77</sup>Se NMR. J. Phys. Soc. Jpn. **80** 014715.
- 開康一、島本卓弥、高橋利宏、α-(STF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の<sup>13</sup>C-NMR、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月19-22日、東北学院大学、宮城
- T. Morinari and Y. Suzumura (2014) On the Possible Zero-Gap State in Organic Conductor α-(BEDT-TSF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> under Pressure. J. Phys. Soc. Jpn. 83 094701.
- F. Wudl, E. Aharon, Shalom, D. Nalewajek, J. V. Waszczak, W. M. Walsh Jr., and L. W. Rupp Jr. (1982) Ditetramethyltetraselenafulvalenium fluorosulfonate: The effect of a dipolar anion on the solid state physical properties of the (TMTSF)<sub>2</sub>X phase. J. Chem. Phys. **76**, 5497.
- 9. Y. J. Jo, E. S. Choi, Haeyong Kang, W. Kang, I. S. Seo, and O. H. Chung (2003) Refinement of the pressure-temperature phase diagram of the organic superconductor with asymmetric anions (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>. Phys. Rev. **B67**, 014516.
- H. Satsukawa, A. Yajima, K. Hiraki, T. Takahashi, H. Kang, Y. Jo, W. Kang, and O. H. Chung (2016) NMR Evidences of the Coupling between Conduction Electrons and Molecular Degrees of Freedom in the Exotic Member of the Bechgaard Salt (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>. J. Phys. Soc. Jpn. 85 124710.
- A. N. Bloch, D. O. Cowan, K. Bechgaard, R. E. Pyle, R. H Banks, T. O Poehler (1975) Low-Temperature Metallic Behavior and Resistance Minimum in a New Quasi One-Dimensional Organic Conductor. Phys. Rev. Lett. 34, 1561.
- J. R. Cooper, M. Weger, D. Jérome, D.Lefur, K.Bechgaard, A. N. Bloch and D. O. Cowan (1976) Semi-metallic behaviour of HMTSF-TCNQ at low temperatures under pressure. Solid State Commun. 19 749.
- 13. G. Soda, D. Jérome, M. Weger, K. Bechgaard and E. Pedersen (1976) Spin relaxation and magnetic susceptibilitystudies of HMTSF-TCNQ. Solid State Commun. **20**, 107.
- A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson (1992) Cuprous oxide manometer for high - pressure magnetic resonance experiments. Rev. Sci. Instrum. 63, 3120.

# [雑誌論文]

 H. Satsukawa, A. Yajima, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, H. Kang, Y. Jo, W. Kang, O. H. Chung (2016) NMR Evidences for the coupling between conduction electrons and molecular degrees of freedom in the exotic member of the Bechgaard salt, (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 85124710 査読有

# [学会発表]

- K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, T. Nakamura, B. Zhou and R. Kato, Metal-Insulator transition of the Field Induced Superconductor, λ-BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>; Studied by microscopic point of view, The 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Magnets (ISCOM2015), Sept. 6-11, 2015, Bad Goegging, Germany.
- A. Hasegawa, M. Sato, R. Sugiura, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, K. Murata and R. Kato, Microscopic study of donor-acceptor type one dimensional charge transfer complex, HMTSF-TCNQ, The 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Magnets (ISCOM2015), Sept. 6-11, 2015, Bad Goegging, Germany.
- M. Takagi, T. Yoshikawa, K. Otsuka, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u> and R. Kato, Pt-NMR study on X[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> system, The 11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors, and Magnets (ISCOM2015), Sept. 6-11, 2015, Bad Goegging, Germany.
- D. P. Sari, R. Asih, K. Hiraki, Y. Ishii, H. Kumagai, A. Kawamoto, <u>T. Takahashi</u>, I. Watanabe, T. Nakano, Y. Nozue, Superconducting Properties of Non-magnetic Anion Based Organic Superconductor λ-(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> Studied by µSR, 日本物理学会2015年度秋季大会、2015 年9 月16日~19日、大阪
- 5. 開康一、島本匠哉、<u>高橋利宏</u> α-(STF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の<sup>13</sup>C-NMR日本物理学会第71回年次大会、 2016年3月19~22日、宮城
- 6. 佐藤昌志、長谷川綾香、開康一、<u>高橋利宏</u>、中村敏和、村田恵三、加藤礼三、擬一 次元導体HMTSF-TCNQ の<sup>77</sup>Se-NMR 測定III、日本物理学会第71回年次大会、2016年 3月19~22日、宮城
- D. P. Sari, R. Asih, K. Hiraki, Y. Ishii, H. Kumagai, A. Kawamoto, <u>T. Takahashi</u>, I. Watanabe, T. Nakano, Y. Nozue, Probing the Superconducting Ground State of Organic Superconductor λ-(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>、日本物理学会第71回年次大会、2016年3月19~22日、宮城
- K. Hiraki, T. Shimamoto and <u>T. Takahashi</u>, Local susceptibility and charge imbalance in the α type I<sub>3</sub> salts, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), 26 June – 1 July 2016, Guangzhou, China.
- M. Takagi, K. Otsuka, T. Yoshikawa, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u> and R. Kato, <sup>195</sup>Pt-NMR study of (Me<sub>4</sub>P)[Pt(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), 26 June – 1 July 2016, Guangzhou, China.
- R. Sugiura, M. Sato, A. Hasegawa, K.Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, T. Nakamura, K. Murata and R. Kato, NMR study of one dimensional charge transfer complex, HMTSF-TCNQ, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), 26 June 1 July 2016, Guangzhou, China.
- H. Kurahashi, A. Yajima, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, H. Kang, Y. J. Jo, W. Kang and O. H. Chung, Anion dynamics of (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub> under pressure; <sup>19</sup>F-NMR analysis, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), 26 June-1 July 2016, Guangzhou, China.
- K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u> and R. Kato, Spin dynamics in the low magnetic field region of λ-(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>; <sup>13</sup>C-NMR analysis, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2016 (ICSM2016), 26 June-1 July 2016, Guangzhou, China.

- 13. 杉浦亮、佐藤昌志、長谷川綾香、開康一、<u>高橋利宏</u>、中村敏和、村田恵三、加藤礼 三、擬一次元導体HMTSF-TCNQ のNMR 研究IV、日本物理学会2016年度秋季大会、 2016 年9 月13日~16日、石川
- 14. 倉橋裕之、谷島昭雄、薩川秀隆、開康一、<u>高橋利宏</u>、H. Kang、Y. J. Jo、W. Kang, O. H. Chung、(TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>の高圧領域での<sup>19</sup>F-NMR 研究、日本物理学会2016年度秋季 大会、2016 年9月13日~16日、石川
- D. P. Sari, R. Asih, K. Hiraki, Y. Ishii, H. Kumagai, A. Kawamoto, <u>T. Takahashi</u>, I. Watanabe, T. Nakano, Y. Nozue, Superconducting Pairing Symmetry of the Non-Magnetic Anion Based Organic Superconductor λ-(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>、日本物理学会2016年度秋季大会、2016年9月 13日~16日、石川
- 16. 開康一、島本卓哉、<u>高橋利宏</u>、α-(STF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の<sup>13</sup>C-NMR、日本物理学会第72 回年次大会、 2017 年3月17日~20日、大阪
- 17. 杉浦亮、佐藤昌志、長谷川綾香、開康一、<u>高橋利宏</u>、中村敏和、村田恵三、加藤礼 三、擬一次元導体HMTSF-TCNQ のNMR 研究V、日本物理学会第72 回年次大会、 2017年3 月17日~20日、大阪
- D. P. Sari, R. Asih, K. Hiraki, Y. Ishii, <u>T. Takahashi</u>, T. Koretsune, H. Seo, I. Watanabe, T. Nakano and Y. Nozue, Superconducting state of λ-(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> studied by µSR and DFT calculations、日本物理学会第72 回年次大会、2017年3月17日~20日、大阪
- 19. 開康一、杉浦亮、佐藤昌志、長谷川綾香、<u>高橋利宏</u>、村田惠三、中村敏和、加藤礼 三、擬一次元導体 HMTSF-TCNQ の NMR 研究 VI、日本物理学会第73 回年次大 会、2018 年3 月22日~25日、千葉

[代表的な論文]

 H. Satsukawa, A. Yajima, K. Hiraki, <u>T. Takahashi</u>, H. Kang, Y. Jo, W. Kang, O. H. Chung (2016) NMR Evidences for the coupling between conduction electrons and molecular degrees of freedom in the exotic member of the Bechgaard salt, (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 85124710

https://journals.jps.jp/doi/full/10.7566/JPSJ.85.124710

## 正常散乱過程に立脚したフォノン熱輸送機構の研究

## 准教授 町田 洋

助教 磯野 貴之

(両名とも 2018 年度から)

[目的]

固体中の原子の集団振動は、フォノンと呼ばれる擬粒子として捉えられる。誘電結晶にお ける熱抵抗はこれらフォノンの運動量が、フォノン同士、またはフォノンと欠陥、不純物、 試料境界との衝突を通じて緩和することにより生じる。フォノン同士の衝突においてはウ ムクラップ散乱が運動量損失の起源であり、衝突に伴ってフォノンは逆格子ベクトル分そ の運動量を失う。一方、フォノン同士の衝突において、運動量が衝突前後で保存される正常 散乱によって散乱機構が支配される場合、フォノンがあたかも粘性をもつ流体、フォノン粘 性流体として振る舞う可能性が、古くに Gurzhi によって提唱された[1]。フォノン粘性流体 における熱抵抗は、通常の流体におけるそれと同様に粘性によって決まる。また正常散乱が 支配的な場合、フォノンの運動量は境界散乱でのみ失われることに起因して、フォノン粘性 流体では通常の緩和時間近似に基づくボルツマン描像の範疇では考えられない、熱伝導率 が試料サイズに依存する非フーリエ熱伝導など特異な輸送現象が発現することが知られて いる。

これまでフォノンの流体的性質は極低温下におかれた超純良結晶や原子層物質、超微細 試料などの、極端条件下にあるいわば極限的物質においてのみ観測されると考えられてき た。一方、正常散乱がウムクラップ散乱や不純物散乱などの運動量損失を伴う散乱過程を凌 ぐ程に高頻度に起これば、化学的・結晶学的純良性を必要とせず、フォノンの流体的熱輸送 が実現することは原理上、自然に期待される。本研究ではこれまでの通説とは異なり、フォ ノン粘性流体が特定の極限的物質に限定されることなく、固体結晶に普遍的に見出され得 る現象であるという考えに基づき、フォノンの流体的熱輸送の発現のための新たな機構を 見出すと共に、その現象の普遍性を明らかにすることを目的とした。

[結果と考察]

1. 黒リンにおけるフォノンのポワズイユ流の観測

フォノンの流体的性質はフォノンのポワズイユ流として現れる。フォノンのポワズイユ 流の特徴は、フォノンの平均自由行程が試料サイズを超えて伸長する点と、フォノンの熱伝 導率が低温で格子比熱よりも早い増大を示す点として現れる。この現象は、ウムクラップ散 乱や不純物散乱などのフォノンの運動量が失われる散乱過程が支配的な拡散領域よりも低 温の、フォノンが試料の端から端まで弾道的に伝搬する弾道領域よりも高温の、中間温度域 に現れる。この領域では、試料の中心付近においてはフォノンは無散逸に輸送されるが、境 界付近では境界散乱によりその運動量は失われるため、熱流の速度分布は中心付近で大き く境界付近では小さい放物線状となる。この分布は円菅内の圧力差によって駆動された流 体によるポワズイユ流と相似になることからフォノンのポワズイユ流と呼ばれる。このと き正常散乱の平均自由行程が短いほどフォノンの平均自由工程 *I*<sub>ph</sub> は長い(熱伝導率は高い) という逆説的な状況が実現し、理想的な場合、 $l_{ph}$ は試料の中心付近では試料サイズを超え、  $T^5$ に比例して変化する。熱伝導率は、気体分子運動論に基づく考察から $\kappa = (1/3)C < \nu > l_{ph}$ (C:フォノンの比熱、 $<\nu>:$ フォノンの平均速度)と与えられ、比熱Cは低温で $T^3$ に比例する ため $\kappa \sim T^8$ と得られ、熱伝導率が比熱の $T^3$ より速い増大を示すことになる。この現象は固 体へリウム中で初めて観測された[2]。

我々は固体ヘリウムと同様の熱伝導率κが比熱の T<sup>3</sup>より早い増加を示す、フォノンの流体的熱輸送現象を2次元層状構造をもつ半導体黒リンのバルク試料において見出した。ここで固体ヘリウムとの重要な違いは、黒リンの試料が超純良ではない点にあり、超純良ではない系でフォノン粘性流体が見出されたのは、黒リンが初めてである。一般に黒リンは酸素や湿気に弱く、結晶中に欠陥を含むことが知られており、従来の通説に照らすとフォノンの流体的挙動が期待される系ではない。それでもなおこのような挙動が観測された背景には、ウムクラップ散乱や不純物散乱を凌ぐ程、正常散乱を高頻度に実現する何らかの機構が存在していることを示している。黒リンは数 GPa の比較的低い圧力下で斜方晶から菱面体晶へと構造相転移することから、構造不安定性を内包していることが知られている。これに起因してフォノンは比較的ソフト化しており、低エネルギー領域にフォノンの大きな状態密度を有している。黒リンにおけるフォノンの流体的挙動は、正常散乱に関わる波数ベクトルの小さい多数のフォノンの励起を可能にするこの高い低エネルギー状態密度が鍵となっている可能性が考えられる。

2. グラファイトにおけるフォノン流体と高い熱伝導率

黒リンと同様の層状構造をもつグラファイトおよびその単原子層物質のグラフェンでは フォノン流体が実現する可能性が理論的に指摘されていた[3]。実際に、ごく最近、グラファ イトにおいてフォノンの流体的性質の一つである第二音波が窒素温度を超える比較的高温 まで観測された[4]。我々は熱伝導率測定からグラファイトでのフォノンの流体的性質に迫 った。高配向熱分解グラファイトに対する面内の熱伝導率測定の結果、熱伝導率が比熱より も早い増加を示すフォノンの流体的挙動を捉えた。面白いことにこのような熱伝導率の振 る舞いは様々な研究グループによる過去の測定結果にも見出すことができた。しかしいず れの文献においてもフォノン流体の存在には触れられておらず、半世紀以上もの間その存 在が見過ごされていたことが分かった。

同一の高配向熱分解グラファイト試料を用いて、試料の長さと幅は変えずに厚さのみを 変えて熱伝導率測定を行ったところ、試料の厚さを薄くするに従い熱伝導率が増加するこ とが分かった。既に述べたとおりフォノン粘性流体に対しては、熱伝導率が試料サイズに依 存することは期待される現象である。この場合、試料を薄くすると境界散乱の影響が実効的 に高まるため熱伝導率は減少することが期待される。このような現象が実際に固体ヘリウ ムなどで観測されており、上記の黒リンにおいても我々は観測している。したがって試料の 厚さを減ずることによって、熱伝導率が増加することは極めて非自明な現象と言える。

我々は試料の厚さを8ミクロン程度まで薄くすると室温付近の熱伝導率がおよそ 4300 W/Km まで増加することを見出した。この値は室温付近で最も大きな熱伝導率を持つこと で知られるダイヤモンドのそれを凌いでおり、バルク物質における室温付近での熱伝導率 の最大値を更新した。

グラファイト試料の厚さの低下に伴う熱伝導率の増加には、グラファイト特有の極めて
異方的なフォノンの分散関係が関わっていることが考えられる。面内では炭素原子同士の 強い共有結合を反映して、フォノンの分散の立ち上がりは極めて大きいのに対し、c軸方向 では層間の弱いファン・デル・ワールス力を反映して、立ち上がりは非常に小さい。そのた め面内方向では室温付近においても、励起されるフォノンの波数ベクトルは第一ブリルア ンゾーンの大きさに比べて有意に小さく、ウムクラップ散乱は起きにくい状況にある。一 方、c軸方向では低温でも第一ブリルアンゾーンの大きさと同程度の波数ベクトルをもつ フォノンが励起されやすい状況にある。したがって温度勾配によって面内方向に駆動され るフォノンがわずかでもc軸方向に速度成分を持っていれば、そのフォノンはたちまちウ ムクラップ散乱を起こし、熱の流れを妨げるように作用することになる。

試料の厚さを薄くすることは、 c 軸方向のフォノンがとり得る状態数を減らすことにつ ながる。そのためウムクラップ散乱に関わる c 軸方向の運動量をもったフォノンの割合が 減り、ウムクラップ散乱の発生頻度が抑えられたため熱伝導率が向上したと考えられる。加 えて高配向熱分解グラファイトならではの特殊性も寄与している可能性がある。高配向熱 分解グラファイトは数ミクロンの大きさをもつグラファイトの微結晶が寄り集まったもの である。原子レベルでフラットな界面をもつ微結晶の相境界では、結晶軸が互いにずれてい る場合フォノンは透過できずに、運動量が保存される鏡面反射を起こしながら熱流方向に 伝搬していると考えられる。このことが薄い試料においても境界散乱の影響を弱めている 可能性がある。

### [まとめ]

2次元層状構造をもつ黒リンおよびグラファイトにおいて、フォノンの流体的挙動を熱伝 導率測定から見出した。両物質とも化学的・結晶学的純良性を有せず、特殊なフォノンの分 散関係に依拠した、これまでとは異なる機構によってフォノン流体が実現していることを 明らかにした。またグラファイトにおいて、試料の厚さを薄くしてフォノンの流体的性質を 顕在化させることにより、熱伝導率がダイヤモンドを凌ぐ程に非常に大きくなることを見 出した。この知見はデバイスの廃熱促進を目的とした高熱伝導材料開発に資するものと期 待される。

## [引用文献]

- 1. R. N. Gurzhi, Sov. Phys. Usp. 11, 255–270 (1968).
- 2. L. P. Mezhov-Deglin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 49, 66 (1965).
- 3. S. Lee, D. Broido, K. Esfarjani, G. Chen, Nat. Commun. 6, 6290 (2015).
- 4. S. Huberman et al., Science 364, 375–379 (2019).

#### [雑誌論文]

- Y. Machida, A. Subedi, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Akahama, K. Izawa, K. Behnia (2018) Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus, Sci. Adv. 4, eaat3374. 査 読有
- 2. <u>Y. Machida</u>, N. Matsumoto, T. Isono, K. Behnia (2020) Phonon hydrodynamics and ultrahighroom-temperature thermal conductivity in thin graphite, Science **367** (6475), 309-312. 査読有

## [学会発表]

- 1. <u>Y. Machida</u>, A. Subedi, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Akahama, K. Izawa, K. Behnia Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus, APS march meeting, March 4-8, 2019, Boston, USA. 招待講演
- 2. <u>Y. Machida</u> Thermoelectric properties of insulating solids, Conference on Modern Concepts and New Materials for Thermoelectricity, March 11-15, 2019, Trieste, Italy.
- 3. 中島優奈,大西嵐,磯野貴之,町田洋,赤浜裕一 黒リンの金属絶縁体転移近傍における熱電応答、日本物理学会2019秋季大会、2019年9月10-13日、岐阜
- 4. <u>町田洋</u>,松本那由他,磯野貴之 グラファイトにおけるフォノンの流体的熱輸送、日本物理学会2019秋季大会、2019年9月10-13日、岐阜
- 5. 上原大毅, 紺野羽亜人, 磯野貴之, <u>町田洋</u>, 大槻匠, Mayukh Kumar Ray, 中辻知 Pr<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の低温熱輸送係数測定、 日本物理学会 2019 秋季大会、2019 年 9 月 10-13 日、 岐阜

# [代表的な論文]

- Y. Machida, A. Subedi, K. Akiba, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Akahama, K. Izawa, K. Behnia (2018) Observation of Poiseuille flow of phonons in black phosphorus, Sci. Adv. 4, eaat3374. <u>https://advances.sciencemag.org/content/4/6/eaat3374</u>
- Y. Machida, N. Matsumoto, T. Isono, K. Behnia (2020) Phonon hydrodynamics and ultrahighroom-temperature thermal conductivity in thin graphite, Science 367 (6475), 309-312. <u>https://science.sciencemag.org/content/367/6475/309</u>

## 多体量子系における低散逸エネルギー輸送機構の解明

准教授 宇田川 将文

[目的]

近年、巨視的な量子コヒーレンスを有する多体量子状態として、量子スピン液体状態が 理論的に提唱され、多くの物質系でその実現可能性が議論されている。量子スピン液体 は基礎物理学的な関心が高いのみならず、量子情報を担う素子としての可能性や、散逸 を極度に抑えた電流/熱流輸送の可能性を提起し、応用面でも高い潜在性を有する。

現在,量子スピン液体の候補物質として挙げられる物質の数こそ多いものの、その存在 が確実視されている系はまだ存在しない。その理由として、量子スピン液体の基底状態が、 いかなる局所的観測量に対しても鋭い応答を示さないため、実験的な相の同定が難しいこ とが挙げられる。従って、励起状態を利用した検出法を考案することが自然な流れと言え るが、量子スピン液体の素励起については大枠の理論が存在するのみで、実験との比較に 耐えうるような定量理論の建設にはほど遠いのが現状である。

そこで本研究では、微視的理論模型に基づいて、量子スピン液体の素励起分散とその応 答関数の記述を試みる。具体的には Kitaev 量子スピン液体と量子スピンアイスの2種類の スピン液体状態を念頭に、六角格子上の Kitaev 模型と、パイロクロア格子上の量子 XXZ 模 型について、その動的相関関数の定量的に信頼できる解析を目指す。

#### [結果と考察]

1. Kitaev 量子スピン液体の動的磁気相関

Kitaev 模型は基底状態として量子スピン液体相を実現する、厳密な理論的取り扱いが可能 な数少ない理論模型の一つである。また、Kitaev スピン液体はα-RuCl<sub>3</sub>を初めとする多くの 物質系での実現が有力視されており、実験で観測される物理量と、理論模型から期待され る振る舞いを詳細に比較することが期待される。しかしながら、厳密解で記述されるのは 基底状態の静的な性質のみであり、実験上重要な動的性質についてはこれまで、不完全な 理論解析の手段に頼らざるを得なかった。

このような状況を踏まえ、本研究ではまず、実験的観測量に直接関係する動的相関関数 の厳密解の構築を行なった。得られた解析解は、ダイナミクスに関する情報を実時間表示 で記述することを許し、例えば非弾性中性子散乱実験で観測される動的磁気構造因子のよ うな物理量を正確に計算することが出来る。特に束縛状態に起因する共鳴ピークのような 微細な構造はこれまでの近似的な手法では記述が困難であったが、本手法により始めて高 精度で解析することが可能になった[1]。

本研究ではまず、この動的相関関数の厳密解をスピン欠陥周りの局所磁気スペクトルの 解析に応用した。Kitaevスピン液体ではスピン欠陥は不対マヨラナによるゼロエネルギー励 起を誘起し、動的スペクトルに鋭いゼロエネルギー共鳴ピークを生じさせる。本研究では この共鳴構造を明らかにした他、NMRの縦核磁気緩和率を利用した検出法についても提案 を行なった[1]。 また、Kitaev スピン液体相の実現が有力視されているα-RuCl<sub>3</sub>では最近、磁場中において、 熱ホール伝導度の半整数量子化という現象が見出された[2]。この現象は、α-RuCl<sub>3</sub>におい て、カイラルスピン液体相が実現することを示唆し、マヨラナ粒子を伴い、非可換エニオ ンとして振る舞う vison 励起の発現が有望視される。そこで我々は、本研究で見出した解析 解を応用し、カイラルスピン液体相で期待される非弾性中性子散乱の共鳴ピーク構造を調 べた。その結果、従来期待されていた vison 対励起に伴うピークの他、vison の束縛状態に 起因する共鳴ピークの存在を見出すことが出来た。これらの結果は、α-RuCl<sub>3</sub>において近年、 盛んに行なわれている、Raman 散乱、非弾性中性子散乱、ESR、THz spectroscopy 等の諸実 験で得られたスペクトル構造の解析に役立つことが期待される。

2. 量子スピンアイスの励起スペクトル

スピンアイスとはパイロクロア格子上で定義される氷の磁性体対応物であり、その基底 状態スピン配置が巨視的な縮退を有し、有限の残留エントロピーを示すことによって見か け上、熱力学第三法則を破る。さて、それではこの膨大な数の基底状態が量子効果によっ て重ね合わせを行なったならばどのような性質をもつ状態が期待されるだろうか?この、 シュレディンガーの猫ならぬ、「シュレディンガーの氷」の状態が量子スピンアイスである。

量子スピンアイスの素励起はモノポールと呼ばれ、スピン励起が分裂して生じる、分数 励起と呼ばれるものの一種となっている。モノポールの運動は背景のスピンアイス自由度 と強く結合しており、その特性を記述するのは困難であった。

本研究では state graph mapping という手法を開発することにより、量子モノポールの状態 密度を高い精度で求めることに成功した。特に、背景スピンアイスにより、運動が強く制 限されることを反映して、状態密度にはエネルギーの-1/2 乗に比例して発散する、特異性の 高い「1 次元的な」van-Hove 特異性が生じることを明らかにした。モノポールの分散がもつ この特異性は、観測量としては、動的磁気構造因子のエネルギー依存性についての非連続 的特異性として現れる[3]。実際の実験では外因的な理由により broadening の効果が避けら れないが、定性的に我々の理論と一致するスペクトル形状が観測されている[4]。

モノポール励起のエネルギースペクトル構造が進展したことにより、量子スピンアイス の熱力学および輸送特性の理解が飛躍的に高まる可能性がある。とりわけ、モノポール分 散の van-Hove 特異点は比熱や熱伝導度などの物理量に観測可能な痕跡を残すことが期待さ れ、その具体的な振る舞いを明らかにする理論解析が今後必要と思われる。量子スピンア イスの素励起スペクトルについての本研究[3]は Physical Review Letters 誌の"Featured in Physics"及び"Editors' suggestion"に選出され、解説記事(Synopsis)のページにおいて紹 介された。

3. 分数電荷の相互作用と再構成

トポロジカル秩序で特徴付けられる系は、しばしば電荷やスピンなどの基本的な量子数 が分数値を示す、分数励起を有する。多くの理論解析では第0近似として分数励起はお互 いに相互作用を及ぼさない自由粒子として扱うが、分数励起間に相互作用が働く場合に生 じる非自明な効果として、分数励起の再結合が挙げられる。すなわち、分数励起が元のパ ートナーとは異なる相手と結合を組み、非自明な相に転移する可能性が生じる。本研究で は、パイロクロア格子及びカゴメ格子上において、次近接、次々近接相互作用を加えた J1-J2-J3 イジング模型を取り上げて、この可能性について考察を行なった。この模型は J2=J3=0の極限ではマクロ縮退した基底状態を持つ古典スピン液体状態を示し、その励起状 態は分数性を示す。J2=J3=J に対応する結合は分数励起間に最隣接間相互作用を及ぼし、相 互作用する分数励起の最も簡単な模型を与える。

本研究では特に、パイロクロア格子系において、分数励起に起因する集団励起形成[5,6]、 カゴメ格子系において、新しい古典スピン液体相の性質を見出した [7]。カゴメ格子系のス ピン液体相は新奇な基底状態の縮退度を有し、その空間構造は磁気構造因子に現れる半月 構造によって特徴付けられる。この半月構造は、しばしばフラストレート磁性体の非弾性 中性子散乱で観測される「分子励起」と関係付けられる。

4. 第二種 Weyl 半金属とそのカイラル量子異常

近年、Weyl 半金属状態はトポロジカルに非自明な性質をもつギャップレス相として、大きな注目を集めている。Weyl 半金属相の大きな特徴として、微小な摂動に対する縮退点の安定性が挙げられるが、本研究では Weyl 相を不安定化させるもうひとつの要素として、Weyl 分散の「傾き」の効果を考える。

Weyl 分散の傾きを大きくして臨界値に達すると、分散は完全に倒れ、一種の Lifshitz 転移を生じて Fermi 面が形成される。このように、Weyl 点の縮退を保ったまま、Weyl 分散が倒れることによって金属化した系は第二種 Weyl 半金属と呼ばれ、WTe<sub>2</sub> をはじめとするいくつかの系で、その実現が期待されている。第二種 Weyl 半金属では Fermi 面の存在のために、比熱等の熱力学量は金属的に振る舞い、Weyl 点の存在を反映しない。

本研究では、このように倒れた Weyl 分散をもつ系のトポロジカルな特性について考察する。特に、磁場中でのカイラルモード形成に注目し、Weyl 半金属を形成する単純な格子モデルを仮定して詳細な解析を行なった。その結果、(i) カイラルモードの出現が磁場方向に強く依存する事、(ii) Weyl 分散の傾きに応じて、カイラルモードの速度の反転が起こる事を見出した。また、(ii) に関して、光学伝導度に生じるサイクロトロン共鳴が、Fermi 面に埋もれた Weyl 点の存在の検出に大きく役立つ事を見出した[8]。

### [まとめ]

量子スピン液体の例として Kitaev 六角格子模型と量子スピンアイスを取り上げ、そのダ イナミクスを高い精度で記述する方法論を構築した。特に Kitaev 模型においては非弾性中 性子散乱で観測される動的磁気構造因子の解析を行ない、不純物周りの不対マヨラナゼロ モードに起因する共鳴ピークや、vison の束縛状態が産み出す共鳴構造の存在を明らかにし た。一方、量子スピンアイスについては、state graph mapping の手法によりモノポール励起 の分散関係を高精度で求め、一次元的な強い強度の van Hove 特異性の存在を明らかにした。 また、これらの成果に加えて相互作用する分数励起の多体問題と励起の再構成の可能性、 第二種 Weyl 半金属特有のカイラル量子異常と、その光学応答への影響についてあきらかに することができた。

### [引用文献]

1. M. Udagawa (2018), Vison-Majorana complex zero-energy resonance in Kitaev's spin liquid, Phys. Rev. B **98**, 220404(R).

- Y. Kasahara, T. Ohnishi, Y. Mizukami, O. Tanaka, S. Ma, K. Sugii, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, et al., Majorana quantization and half-integer thermal quantum Hall effect in a Kitaev spin liquid, Nature 559, 227 (2018).
- 3. M. Udagawa and R. Moessner (2019), Spectrum of itinerant fractional excitations in quantum spin ice, Phys. Rev. Lett. **122**, 117201.
- 4. Romain Sibille, Nicolas Gauthier, Han Yan, Monica Ciomaga Hatnean, Jacques Ollivier, Barry Winn, Uwe Filges, Geetha Balakrishnan, Michel Kenzelmann, Nic Shannon, Tom Fennell, Neutron scattering signatures of a quantum spin ice, Swiss Neutron News 53, 12-22 (2019).
- 5. M. Udagawa, L. D. C. Jaubert, C. Castelnovo, R. Moessner (2016) When opposites repel: from metastability to extended chiral spin textures in spin ice with short-range topological-defect interactions, Phys. Rev. B **94**, 104416 1-24.
- 6. T. Mizoguchi, Ludovic D. C. Jaubert, R. Moessner, M. Udagawa (2018), Magnetic clustering, half-moons, and shadow pinch points as signals of a proximate Coulomb phase in frustrated Heisenberg magnets, Phys. Rev. B **98**, 144446.
- 7. T. Mizoguchi, L. D. C. Jaubert and M. Udagawa (2017), Clustering of Topological Charges in Kagome Classical Spin Liquid, Phys. Rev. Lett. **119**, 077207.
- 8. M. Udagawa and E.J. Bergholtz (2016), Field-Selective Anomaly and Chiral Mode Reversal in Type-II Weyl Materials, Phys. Rev. Lett. **117**, 086401 1-5.

## [雑誌論文]

- E.J. Bergholtz, Z. Liu, M. Trescher, R. Moessner, <u>M. Udagawa</u> (2015), Topology and Interactions in a Frustrated Slab: Tuning from Weyl Semimetals to C > 1 Fractional Chern Insulators, Phys. Rev. Lett. **114**, 016806. 査読有
- J. Nasu, <u>M. Udagawa</u> and Y. Motome (2015), Thermal fractionalization of quantum spins in a Kitaev model: T-linear specific heat and coherent transport of Majorana fermions, Phys. Rev. B 92, 115122. 査読有
- Y. Tokiwa, T. Yamashita, <u>M. Udagawa</u>, S. Kittaka, T. Sakakibara, D. Terazawa, Y. Shimoyama, T. Terashima, Y. Yasui, T. Shibauchi, Y. Matsuda (2015), Thermal conductivity of quantum magnetic monopoles in the frustrated pyrochlore Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nature Communications 7, 10807. 査読有
- 4. <u>M. Udagawa</u>, L. D. C. Jaubert, C. Castelnovo, R. Moessner (2016) When opposites repel: from metastability to extended chiral spin textures in spin ice with short-range topological-defect interactions, Phys. Rev. B **94**, 104416 1-24. 査読有
- 5. <u>M. Udagawa</u> and E.J. Bergholtz (2016), Field-Selective Anomaly and Chiral Mode Reversal in Type-II Weyl Materials, Phys. Rev. Lett. **117**, 086401 1-5. 査読有
- 6. T. Yoshida and <u>M. Udagawa</u> (2016), Generic Weyl phase in the vortex state of quasi-two-dimensional chiral superconductors, Phys. Rev. B **94**, 060507(R) 1-4. 査読有
- 7. K. Essafi, L. D. C. Jaubert and <u>M. Udagawa</u> (2017), Flat bands and Dirac cones in breathing lattices, J. Phys.: Condens. Matter, **29**, 315802. 査読有
- 8. T. Mizoguchi, L. D. C. Jaubert and <u>M. Udagawa</u> (2017), Clustering of Topological Charges in Kagome Classical Spin Liquid, Phys. Rev. Lett. **119**, 077207. 査読有
- 9. M. Trescher, E. J. Bergholtz, <u>M. Udagawa</u> and J. Knolle (2017) Charge density wave instabilities of type-II Weyl semimetals in a strong magnetic field. Phys. Rev. B **96**, 201101. 查

読有

- 10. T. Mizoguchi, L. D. C. Jaubert, R. Moessner, <u>M. Udagawa</u> (2018), Magnetic clustering, half-moons, and shadow pinch points as signals of a proximate Coulomb phase in frustrated Heisenberg magnets, Phys. Rev. B **98**, 144446. 査読有
- 11. <u>M. Udagawa</u> (2018), Vison-Majorana complex zero-energy resonance in Kitaev's spin liquid, Phys. Rev. B **98**, 220404(R). 査読有
- 12. T. Mizoguchi and <u>M. Udagawa</u> (2019), Flat-band engineering in tight-binding models: Beyond the nearest-neighbor hopping, Phys. Rev. B **99**, 235118. 査読有
- 13. <u>M. Udagawa</u> and R. Moessner (2019), Spectrum of itinerant fractional excitations in quantum spin ice, Phys. Rev. Lett. **122**, 117201. 査読有
- 14. K. Tokushuku, T. Mizoguchi and <u>M. Udagawa</u> (2019), Trimer classical spin liquid from interacting fractional charges, Phys. Rev. B 100, 134415. 査読有

## [図書]

1. <u>宇田川 将文</u> (2020) 物理科学, この1年 2020, パリティ編集委員会(編集), 丸善出版, 29-33.

## [学会発表]

- 1. 溝口 知成、L. D. C. Jaubert, <u>宇田川 将文</u> 古典スピン液体における分数励起間相互作 用の効果、日本物理学会秋期大会、2016 年 9 月 14 日~17 日、石川
- 2. <u>宇田川 将文</u>、E. J. Bergholtz, 第二種 Weyl 半金属における量子異常、日本物理学会秋 期大会、2016 年 9 月 14 日~17 日、石川
- 3. <u>M. Udagawa</u>, Recombination of fractional excitations in frustrated magnets, EPiQS-TMS Trans-Pacific Conference, (3-8 Dec. 2016, Moorea, Tahiti) 招待講演
- 4. <u>宇田川 将文</u>、Recombination of fractional excitations, 第2回TMS領域研究会、2016年12 月16日~18日、宮城
- 5. <u>M. Udagawa</u>, Fractional Excitations in Spin Ice, Theory of Correlated Topological Materials, (6 Feb. 3 Mar. 2017, Kashiwa) 招待講演
- 6. <u>M. Udagawa</u>, Dynamical properties of fractional excitations in Kitaev spin liquids, APS March meeting (13-17 Mar. 2017, New Orleans, U.S.A.).
- 7. <u>M. Udagawa</u>, Fractional excitations of quantum spin ice in pre-coherency temperature range, International conferences on Frustrated Magnetism (10-12 Apr. 2017, Chennai, India) 招待講 演
- 8. <u>M. Udagawa</u>, Recombination of Fractional Excitations in Frustrated Magnets, Asia Pacific Workshop on Quantum Magnetism (28-30 Aug. 2017, Seoul, Korea) 招待講演.
- 9. 溝口知成、Ludovic D. C. Jaubert、<u>宇田川将文</u>ガウスの法則を用いたスピンアイス型 模型の基底状態相図の導出、日本物理学会2017年秋季大会、2017年9月21日~24日、岩 手
- 10. 溝口知成、<u>宇田川将文</u>、遷移金属スピネルにおけるスピン分子励起のトポロジカル描像、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9月 21 日~24 日、 岩手
- 満口知成、Ludovic D. C. Jaubert、<u>宇田川将文</u>パイロクロア格子ハイゼンベルグ模型 におけるスピンのクラスタ化とそのダイナミクス、日本物理学会第73回年次大会、 2018年3月22日~25日、千葉
- 12. T. Mizoguchi, L. D. C. Jaubert, and <u>M. Udagawa</u>, Clustering of topological charges and novel classical spin liquid in kagome Ising model, Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases (BEC2018), (5 Jan. 8 Jan. 2018, Tsukuba) 招待講演
- 13. M. Udagawa, Local magnetic resonance in Kitaev's spin liquid, KIAS-KAISR Workshop on Topology and Correlation (7-8 Jul. 2018, Seoul, Korea) 招待講演

- 14. <u>宇田川 将文</u>、 Vison-Majorana complex zero-energy resonance in Kitaev's spin liquid, TMS seminar、2018年7月30日、名古屋、 招待講演
- 15. 徳宿邦夫、溝口知成、<u>宇田川将文</u>、J1-J2-J3チェッカーボード格子の磁化過程、日本 物理学会2018年秋季大会、2018年9月9日-12日、京都
- <u>宇田川 将文</u>、Kitaevスピン液体のVison励起と動的応答、名古屋大学S研コロキウム、 2018年11月13日、名古屋、 招待講演
- 17. <u>宇田川 将文</u>、量子スピン液体の素励起、第12回物性科学領域横断研究会、2018年11 月30日-12月1日、奈良、 招待講演
- 18. <u>M. Udagawa</u>, Dynamics of fractional excitations in Kitaev's spin liquid, The 2nd Asia Pacific Workshop on Quantum Magnetism (Nov. 29 Dec. 07 2018, Bangalore, India) 招待講演
- 19. <u>宇田川 将文</u>、キタエフスピン液体におけるゼロエネルギーマヨラナ状態、TMS第4 回 領域研究会、2019年1月23日、名古屋、 招待講演
- 20. 徳宿邦夫、溝口知成、<u>宇田川将文</u>、フラストレート格子上のモノポール相互作用による磁化プラトーの形成、日本物理学会2019年年次大会、2019年3月14~17日、福岡
- <u>M. Udagawa</u> and R. Moessner, Spectrum of itinerant fractional excitations in quantum spin ice, International Workshop on Constrained Many-body Dynamics (Mar. 26-30 2019, Dresden, Germany) 招待講演
- 22. <u>M. Udagawa</u> and R. Moessner, Dimensional diversication in quantum spin ice, SFB workshop (11-12 Jun. 2019, Dresden, Germany) 招待講演
- 23. <u>M. Udagawa</u>, Itinerant Majorana fermions in frustrated magnetism From Integer Quantum Hall Effect to Majorana Qubit -, LOMA colloquium (25 Jun. 2019, Bordeaux, France) 招待講演
- 24. Kunio Tokushuku, Tomonari Mizoguchi, <u>Masafumi Udagawa</u>, Interacting fractional charge and magnetic field induced trimer classical spin liquid, LOMA Theory Day (11 Jul. 2019, Bordeaux, France) 招待講演
- **25.** 徳宿邦夫、<u>宇田川将文</u>、パイロクロア格子上のValence Bond Crystal相に ドープされた ホールのダイナミクス、日本物理学会2019年秋季大会、2019年9月10~13日、岐阜
- 26. <u>M. Udagawa</u>, Finite temperature dynamics of Kitaev's spin liquid, Oxford seminar (9 Oct. 2019, Oxford, England) 招待講演
- 27. <u>M. Udagawa</u>, Magnetic and Charge response of Kitaev's spin liquid, IBSPCS-KIAS workshop (14 Oct. 2019, Dajeon, Korea) 招待講演
- 28. <u>M. Udagawa</u>, Dynamical response of Kitaev's spin liquid, The 3rd Asia Pacific Workshop on Quantum Magnetism (Nov. 24 30 2019, Shanghai, China) 招待講演
- 29. <u>M. Udagawa</u>, Exploration of Majorana in Kitaev dynamics, TopoMat2019 (Dec. 4-8 2019, Kyoto, Japan) 招待講演
- 30. <u>M. Udagawa</u>, Exploration of Majorana in the dynamics of Kitaev's spin liquid, CMD seminar (Jan. 30 2020, Dresden, Germany) 招待講演
- 31. <u>M. Udagawa</u> and R. Moessner, Dimensional transmutation of quantum monopole dynamics, APS March meeting (Mar. 2-6 2020, Denver, U.S.A.) 招待講演

## [代表的な論文]

- <u>M. Udagawa</u> (2018), Vison-Majorana complex zero-energy resonance in Kitaev's spin liquid, Physical Review B 98, 220404(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.220404
- M. Udagawa and R. Moessner (2019), Spectrum of itinerant fractional excitations in quantum spin ice, Physical Review Letters 122, 117201. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.117201

### エネルギー変換機構の理論的解明

### 教授 田崎 晴明

助教 白石 直人

(2019年度から)

### [目的]

マクロな物理系におけるエネルギー変換機構を理解するために、二つの相補的な側面から基礎的な研究を進める。

一つは非平衡統計力学を用いた熱機関に関する一般的な理論である。熱機関はもっとも 基本的なエネルギー変換機構であり、ワットらの時代から極めて多くの研究がなされてい るが、それでも原理的な未解決問題は少なくない。我々は非平衡統計力学の現代的な手法 を用いて熱機関の不変的な性質を明らかにすることを目指す。

もう一つは近年注目を集めるトポロジカル物質についての数理的な研究である。効率的 なエネルギー輸送のためには新素材の開発が重要でありトポロジカル絶縁体に期待が集ま っている。ここでは、トポロジカル絶縁体と関連の深い量子スピン鎖でのトポロジカル相 について、特に端状態やエネルギーギャップに注目して基礎的な性質を明らかにするため の数理的な研究を進める。

### [結果と考察]

1. 白石(発表当時は慶応大に所属)と田崎らは、非平衡統計力学を用いて、マルコフ過程 の枠組みの中で、一般的な熱機関(外部熱源を用いる)の効率と仕事率の問題を扱い、一般 的な熱機関における効率と仕事率の間に、「効率を高めようとすると、仕事率が不可避的に 小さくなる」ことを示す原理的な関係式を導き出した。この原理は、熱エンジンの性能評価 の基準や開発の指針として有用である。この白石と田崎らの研究は、二百年以上の歴史を持 つ熱力学の分野に新たな原理を付け加えた業績として高く評価されている。

2. Haldane はノーベル賞につながった 1983 年の論文で、整数スピンを持つ反強磁性量子 スピン鎖は「乱れた基底状態」を持つことを論じた。Haldane の主張は、1987 年に発見さ れた Affleck, Kennedy, Lieb, 田崎のモデル (今日では AKLT model として知られる) で厳密 に確認された。

その後の長年の研究により、AKLT model の基底状態は「非自明な対称性に守られたトポ ロジカル相 = SPT 相」に属すると考えられるようになった。しかし、AKLT model と自明 なスピン鎖の間で生じると期待される相転移が存在するという証明は極めて困難だった。 2018 年に、田崎は AKLT model と自明なスピン鎖の間には対称性に守られた相転移が存在 することを初めて厳密に証明した。

新物質開発などの実用からはまだ遠い研究だが、トポロジカル物性における基礎的で重要な進展の一つである。

## [まとめ]

白石と田崎は熱機関の効率と仕事率の相補性についての重要な結果を証明した。また、 田崎は量子スピン鎖のトポロジカル相についての基礎的な研究を進展させた。

### [引用文献]

- 1. N. Shiraishi, K. Saito, H. Tasaki (2016), Universal trade-off relation between power and efficiency for heat engines, Phys. Rev. Lett., **117**, 190601.
- 2. H. Tasaki (2018), Topological phase transition and Z<sub>2</sub> index for *S*=1 quantum spin chains, Phys. Rev. Lett., **121**, 140604.

## [雑誌論文]

- S. Goldstein, T. Hara, <u>H. Tasaki</u> (2015) Extremely quick thermalization in a macroscopic quantum system for a typical nonequilibrium subspace, New J. Phys., **17** (4), 045002. 査 読有
- T.S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, <u>H. Tasaki</u> (2015), Exact equalities and thermodynamic relations for nonequilibrium steady states, J. Stat. Phys., **159** (6), 1237-1285. 査読有
- S. Aoki, T. Iritani, M. Nozaki, T. Numasawa, N. Shiba, <u>H. Tasaki</u> (2015), On the definition of entanglement entropy in lattice gauge theories, J. High Energy Phys., 2015(6), 2015-06-26. 査読有
- H. Tasaki (2016), Quantum Statistical Mechanical Derivation of the Second Law of Thermodynamics: A Hybrid Setting Approach, Phys. Rev. Lett., 116 (17), 170402. 査読 有
- 5. <u>H. Tasaki</u> (2016), Typicality of thermal equilibrium and thermalization in isolated macroscopic quantum systems, J. Stat. Phys., **163** (5), 937-997. 査読有
- 6. A. Tanaka, <u>H. Tasaki</u> (2016), Metallic ferromagnetism supported by a single band in a multi-band Hubbard model, J. Stat. Phys., **163** (5), 1049-1068. 査読有
- 7. N. Shiraishi, K. Saito, <u>H. Tasaki</u> (2016), Universal trade-off relation between power and efficiency for heat engines, Phys. Rev. Lett., **117**, 190601. 査読有
- 8. <u>H. Tasaki</u> (2018), Lieb–Schultz–Mattis Theorem with a Local Twist for General One-Dimensional Quantum Systems, J. Stat. Phys., **170**, 653-671. 査読有
- H. Tasaki (2018), Topological phase transition and Z<sub>2</sub> index for S=1 quantum spin chains, Phys. Rev. Lett., 121, 140604. 査読有
- 10. <u>H. Tasaki</u> (2018), On the local equivalence between the canonical and the microcanonical ensembles for quantum spin systems, J. Stat. Phys., **172** (4), 905-926. 査読有

- 11. <u>H. Tasaki</u> (2019), Long-range order, "tower" of states, and symmetry breaking in lattice quantum systems, J. Stat. Phys., **174** (4), 735-761. 査読有
- 12. Y. Ogata and <u>H. Tasaki</u> (2019), Lieb–Schultz–Mattis type theorems for quantum spin chains without continuous symmetry, Comm. Math. Phys., **372** (3), 951-962. 査読有
- H. Tasaki (2019), Spontaneous symmetry breaking in coupled Bose–Einstein condensates,
  J. Stat. Phys., 178 (2), 379-391. 査読有

# [学会発表]

- 1. <u>H. Tasaki</u>, Typicality and Thermalization in Isolated Macroscopic Quantum Systems, 113th Statistical Mechacanics Meeting (May 12, 2015, Rutgers University, New Jersey, USA) 招待講演
- H. Tasaki, Typicality and thermalization in isolated quantum systems, Yukawa International Seminar 2015 (YKIS 2015): New Frontiers in Non-equilibrium Statistical Physics 2015, (Aug. 19, 2015, YITP, Kyoto) 招待講演
- 3. <u>H. Tasaki</u>, What is thermal equilibrium and how do we get there?, "Statistics, Quantum Information and Gravity", IPMU (Kashiwa), September 26, 2016 招待講演
- 4. <u>H. Tasaki</u>, What is thermal equilibrium and how do we get there?, Quantum Entanglement 2017, National center for theoretical sciences, Taipei, Taiwan, January 7, 2017 招待講演
- 5. <u>H. Tasaki</u>, Spontaneous "symmetry breaking" and entanglement formation in coupled Bose-Einstein condensates, Quantum Entanglement 2017, National center for theoretical sciences, Taipei, Taiwan, January 9, 2017 招待講演
- 6. <u>H. Tasaki</u>, What is thermal equilibrium and how do we get there?, "Physical and mathematical approaches to interacting particle systems", Tokyo Institute of Technology (Tokyo), January 11, 2017 招待講演
- 7. <u>H. Tasaki</u>, Efficient Heat Engines are Powerless: Universal tradeoff relation between current and dissipation, ZiF workshop, March 28, 2017, Bielefeld, Germany 招待講演
- 8. <u>H. Tasaki</u>, What is thermal equilibrium and How do we get there? An approach from macroscopic isolated quantum systems, Spring Korean Physical Society Meeting, Daejeon, Korea, April 19, 2017 招待講演
- 9. <u>H. Tasaki</u>, What is thermal equilibrium and How do we get there? An approach from macroscopic isolated quantum systems, 14th Granada seminar "Quantum Systems in and out of Equilibrium: Fundamentals, dynamics and applications", Granada, Spain, June 24, 2017 招待 講演
- 10. <u>H. Tasaki</u>, The second law of thermodynamics from the view points of Thermodynamics, Statistical Mechanics, and Quantum mechanics with some flavor of information theory, Beyond IID, July 28, 2017, Singapore 招待講演
- 11. <u>H. Tasaki</u>, Efficient Heat Engines are Powerless: Universal tradeoff relation between current and dissipation, Tosio Kato Centennial Conference, September 4-8, 2017, Tokyo, 招待講演
- 12. <u>田崎晴明</u> Haldane 現象をめぐる理論と実験、日本物理学会 2017 年秋季大会シンポジ ウム『Haldane 現象とその展開』、2017 年 9 月 23 日、岩手、招待講演
- 13. <u>H. Tasaki</u>, Efficient Heat Engines are Powerless: Universal tradeoff relation between current and dissipation, East Asia Joint Seminar on Statistical Physics Oct. 20, 2017, Kaohsiung, Taiwan 招待講演
- 14. <u>H. Tasaki</u>, Rigorous results on topological phase transition in valence-bond ground states, 30 years of AKLT: Interacting Systems in Low Dimensions, April 26, 2018, Vancouver, Canda 招待講演

- H. Tasaki, Mathematical Physics of Quantum Spin Chains: Haldane Phenomena, AKLT Model, and Topological Phase Transition, 日本物理学会 2018 年秋季大会(田辺市)) 2018 年 9 月 招待講演
- 16. <u>田崎晴明</u>、量子スピン鎖における指数と SPT 相、日本物理学会 2018 年秋季大会(田 辺市) 2018 年 9 月
- 17. <u>田崎晴明</u>、「量子シミュレーション」への期待、日本物理学会第 74 回年次大会(福岡市) 2019 年 3 月招待講演
- 18. <u>田崎晴明</u>、Lieb-Schultz-Mattis type theorem without continuous symmetry: quantum spin chains and von Neumann algebra 日本物理学会第 74 回年次大会(福岡市) 2019 年 3 月
- 19. <u>H. Tasaki</u>, "Quantum Spin Chains and von Neumann Algebra: A Lieb-Schultz-Mattis type theorem without continuous symmetry", Quantum Information and String Theory 2019, Kyoto, June 10 招待講演
- 20. <u>H. Tasaki</u>, "A Lieb-Schultz-Mattis type theorem without continuous symmetry", Thermalization, Many body localization and Hydrodynamics, Bangalore, India, November 11, 2019 招待講演

## [代表的な論文]

- N. Shiraishi, K. Saito, <u>H. Tasaki</u> (2016), Universal trade-off relation between power and efficiency for heat engines, Phys. Rev. Lett., **117**, 190601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.190601
- <u>H. Tasaki</u> (2018), Topological phase transition and Z<sub>2</sub> index for S=1 quantum spin chains, Phys. Rev. Lett., **121**, 140604.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.140604