



平成30年度・2018 年報

TREMS

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science
Annual Report 2018

はじめに

TREMS センター長 神原貴樹

エネルギー物質科学研究センター（TREMS）は、数理物質系および筑波大学の研究力の強化を目的に、その前身である学際物質科学研究センター（TIMS）が数理物質融合科学センター（CiRfSE）環境エネルギー材料研究拠点との融合により改組され、組織体制および人員も刷新された研究センターとして2017年10月1日に設立されました。

TREMSでは、数理物質系における「環境エネルギー材料分野」に軸足を置いた研究力の強化をセンターの第一の目的としています。「マテリアル分子設計部門」、「エネルギー物質部門」、「電気エネルギー制御部門」の3部門を設置し、高効率なエネルギー変換や物質変換およびエネルギー貯蔵、さらには再生可能エネルギーの高効率利用を可能にする革新的原理・物質・材料の開発を進めています。また、萌芽研究グループとの交流を可能とする基礎融合リサーチグループを置くことで、数理物質系の強みである基礎研究力のさらなる強化を継承します。さらには、応用面への展開も重視し、基礎から出口まで一貫通貫の研究を推進してエネルギーに関わる幅広い材料研究を展開できる仕組みの構築も図っています。つくばの地の利を活かした産学官連携による基礎研究の実用化、並びに海外の研究機関との連携強化を積極的に進めることで、大学の研究成果の社会還元を強力に推進するとともに、本学のプレゼンスの向上に貢献できる革新的な環境エネルギー材料を創製することを目指します。

2018年度は、2017年からはスタートした概算要求（機能強化経費）による支援の下、クロスアポイントメント教員、客員教員、卓越研究員などの人員を増強し、つくば地区並びに海外の研究機関との連携を円滑に行うことのできる体制整備を進めました。また、デュースブルクエッセン大学の研究センター（Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE)）と本学数理物質系における部局間協定の締結にも大きく貢献し、次世代の環境エネルギー分野を担う世界的な拠点形成が開始されました。さらに、センター構成教員の多くが、TIA連携プログラム探索推進事業「かけはし」の代表もしくはメンバーとして参画し、つくば地区における「新しい知の創造と産業界への橋渡し」に取り組みました。

このような活動を通じて、筑波大学の中期目標・中期計画にも謳われている「能動的産学連携活動」や「国際的な産学連携活動」を積極的に推進することで、TREMSはつくば地区におけるエネルギー物質科学の重要な拠点として社会に貢献すべく活動を行って参ります。

目次

はじめに	
1. 設置趣旨と沿革	1
1.1 設置の趣旨	1
1.2 沿革	2
1.3 歴代センター長	3
1.4 TREMS ロゴ	3
2. 組織	
2.1 構成員	4
2.2 委員会	5
2.3 学内委員会	5
2.4 組織図	6
2.5 部門	7
2.6 WEB	10
2.7 所在地	10
3. センター活動報告	
3.1 運営委員会等	11
3.2 セミナー、シンポジウム等開催記録	11
3.3 実績報告	17
3.4 TREMSが関わるその他の活動	20
4. 研究活動報告	
4.1 (1) マテリアル分子設計部門	23
(2) エネルギー物質部門	70
(3) 電気エネルギー制御部門	97
4.2 競争的資金獲得状況	134
4.3 共同研究	138
4.4 研究生等の受け入れ	143
4.5 受賞	144
4.6 学会活動・各種委員など	145
4.7 新聞報道・特記事項他	148

1.設置の趣旨と沿革

1.1 設置の趣旨

本センターの前身となる学際物質科学研究センター（TIMS）は白川英樹名誉教授のノーベル化学賞受賞を記念して平成15年に設立されました。その理念は、工学と理学の枠を超えた融合による革新的な機能性物質群の創成ですが、平成23年4月からはさらなる研究力強化を目的に、現代社会の喫緊の課題である環境エネルギー分野を研究領域のコアと定め、「物質創成」、「集積物性」、「ナノグリーン機能」の三つの研究コアを設置し、より視野の広い「グリーンイノベーション」「革新的な環境エネルギー材料の創製」をキャッチフレーズとして研究を推進することになりました。

さて平成26年9月に、TIMSの中で特に社会的要請を考慮し、系内の高い研究力をもつ研究グループを抽出して、数理物質融合科学センター（CiRfSE）の中に「物質変換材料研究部門」と「エネルギー変換・貯蔵物質研究部門」の二つの部門からなる「環境エネルギー材料研究拠点」を立ち上げました。独創的な研究には集中とダイバーシティの両方が不可欠ですが、ダイバーシティを重視したTIMSと、集中を重視したCiRfSEの拠点はその両輪をなすもので、実際、TIMSとCiRfSEの有機的連携により行われた共同研究によって優れた基礎研究の成果が数多く得られました。しかしそうした基礎研究の独創的シーズを熟成し、社会に還元できる材料やデバイスを創製するには、さらに次の二つが不可欠となります。一つは、上述した強い研究力の高い研究グループと異分野との共同研究推進、もう一つは、基礎と応用をつなぐ学理の確立を可能とする人材の確保と体制です。これに加えてさらに、つくば地区の強みを活かすことのできる他の研究機関との連携強化、つまりTIAなどの特徴あるつくば地区の重点プロジェクトを活かした、有機的なつくば連携による研究成果、装置、人材の交流をより活発にすることができれば、飛躍的な研究力強化が期待されます。

以上のことを鑑み、TIMS、CiRfSEおよび数理の研究力の高い環境エネルギー分野の教員が一つの組織の構成員となることで、異分野融合、学内連携、つくば連携、オールジャパン連携、さらにはグローバル連携の拠点として研究交流を活性化し、筑波大学の当該分野での存在感を高めるために、TIMSを改組し、平成29年10月に「エネルギー物質科学研究センター（TREMS）設立」の運びとなりました。

初年度の末にはドイツのCENIDEおよび台湾国立清華大学との合同シンポジウムを開催し、2年目となる平成30年度には、いくつもの研究会や国際シンポジウムを行うなど、国内外の連携に向けてその活動を加速させています。

1.2 沿革

2000年	11月		「白川記念学際物質科学研究センター」(仮称)WGの発足
	12月		白川英樹博士ノーベル化学賞受賞
2001年	9月		「学際物質科学研究センター」WGの発足
2002年	11月		概算要求事項の申請
2003年	2月		学際物質科学研究センター設置準備委員会の発足
	4月	1日	学際物質科学研究センターのスタート(4研究コア)
	5月	19日	センター看板上掲式(共同研究棟A)
	6月	17日	スタートアップシンポジウム(つくば研究交流センター)
	11月	10・11日	開所式、記念講演会(筑波大学大学会館)
2004年	6月	15日	TIMS客員研究員として1名採用
	10月	1日	融合物質生命コアが加わり、5研究コアとなる。
2006年	4月		三大学連携融合事業「アトミックテクノロジー」の開始
2007年	3月	16・17日	アトミックテクノロジー国際シンポジウム(ISAT-2007)の開催
	10月	1・2日	第2回アトミックテクノロジー国際シンポジウム(ISAT-2)の開催
	11月		筑波大プレ戦略イニシアティブ学際物質科学研究拠点に採択
2008年	3月	13・14日	第1回学際物質科学国際シンポジウム(ISIMS-1)の開催
	3月	25日	ネブラスカ大学バイオメディカルセンターとの部局間協定締結
	7月		学際物質科学研究拠点が戦略イニシアティブ(A)に昇格
2009年	1月	20日	台湾国立清華大学との合同ワークショップ開催
	3月	5・6日	第3回アトミックテクノロジー国際シンポジウム(ISAT-3)の開催
	3月	9・10日	第2回学際物質科学国際シンポジウム(ISIMS-2)の開催
	10月	10-12日	第2回筑波-新竹合同シンポジウム(TSAMS-2009)の開催
	11月	18・19日	第4回アトミックテクノロジー国際シンポジウム(ISAT-4)の開催
2010年	3月	18日	TIMS客員研究員を1名採用
	4月	2・3日	第3回筑波-新竹合同ワークショップ(TSAMS-2010)の開催
2011年	3月	9・10日	第3回学際物質科学国際シンポジウム(ISIMS-2011)の開催
	4月	1日	TIMS改組 新体制スタート(3分野9研究コア)
2012年	12月	1日	TIMS客員研究員として新たに5名採用
	12月	17・18日	第4回筑波大-台湾国立清華大合同シンポジウムの開催
2013年	8月	1日	TIMS客員教員として、新たに10名の教授・准教授の採用
	8月	26日~	筑波大学開学40+101周年記念事業として「つくば物質科学週間2013」を共催
	9月	6日	
2014年	1月	6・7日	2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology の開催
	8月	~翌3月	共同研究棟A耐震工事により10部屋を同棟1階へ移転
	9月	1日	新発足の数理物質融合科学センター(CiRfSE)内に環境エネルギー分野の2部門を設置し、TIMS教員が担当
2015年	3月	16・17日	2015 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Nanoscience and -technology の開催
	9月	30日	筑波大学がつくば国際会議場エポカルにおいて開催したTGSW2015に共催としてセッションを開催
	12月	4日	若手准教授3名がTIMS協力教員としてメンバーに加入
2016年	4月		共同研究棟A 1階のTIMS実験室がVBL棟の1階・2階・3階に移転
	9月		客員教員2名を新たに採用
	9月	17~19日	筑波大学がつくば国際会議場エポカルにおいて開催した

			TGSW2016 に共催としてセッションを開催
2017年	3月	10・11日	2017 TIMS-CENIDE-NTHU Joint Symposium on Nanoscience and Nanotechnology を筑波大学で開催
	9月	25~27日	筑波大学がつくば国際会議場エポカルにおいて開催した
	10月	1日	TGSW 2017 に共催としてセッションを開催する 学際物質科学研究センターと数理物質融合科学センター 環境エネルギー材料拠点との融合により、エネルギー物 質科学研究センター (TREMS) が設立 3 部門 27 名、基礎融合リサーチグループ 11 名
2018年	3月	8・9日	2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives)を筑波大学で開催
	4月	1日	基礎融合リサーチグループに 9 名が新たに採用
	7月	1日	客員教員 2 名が新たに採用
	10月	16日	客員教員 1 名が新たに採用
2019年	1月	1日	エネルギー物質部門に 1 名が新たに採用 基礎融合リサーチグループに 1 名が新たに採用

1.3 歴代センター長

TREMS

2017年10月～2019年3月	鍋島達弥	(化学域)
2019年4月1日～	神原貴樹	(物質工学域)

1.4 TREMS ロゴマーク



2.組織

2.1 構成員

センター長 鍋島達弥	教授	(数理物質系、化学域)
副センター長 神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
マテリアル分子設計部門		
中村潤児	教授	(数理物質系、物質工学域、部門長)
神原貴樹	教授	(数理物質系、物質工学域)
鍋島達弥	教授	(数理物質系、化学域)
山本泰彦	教授	(数理物質系、化学域)
山本洋平	教授	(数理物質系、物質工学域)
桑原純平	准教授	(数理物質系、物質工学域)
近藤剛弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
辻村清也	准教授	(数理物質系、物質工学域)
中村貴志	助教	(数理物質系、化学域)
エネルギー物質部門		
守友浩	教授	(数理物質系、物理学域、部門長)
岡田晋	教授	(数理物質系、物理学域)
都倉康弘	教授	(数理物質系、物理学域)
西堀英治	教授	(数理物質系、物理学域)
初貝安弘	教授	(数理物質系、物理学域)
柳原英人	准教授	(数理物質系、理工工学域)
羽田真毅	准教授	(数理物質系、理工工学域)
笠井秀隆	助教	(数理物質系、物理学域)
小林航	助教	(数理物質系、物理学域)
丹羽秀治	助教	(数理物質系、物理学域)
電気エネルギー制御部門		
上殿明良	教授	(数理物質系、理工工学域、部門長)
岩室憲幸	教授	(数理物質系、理工工学域)
佐々木正洋	教授	(数理物質系、理工工学域)
只野博	教授	(数理物質系、理工工学域)
梅田享英	准教授	(数理物質系、理工工学域)
櫻井岳暁	准教授	(数理物質系、理工工学域)
蓮沼隆准	教授	(数理物質系、理工工学域)
奥村宏典	助教	(数理物質系、理工工学域)
基礎融合リサーチグループ		
伊藤良一	准教授	(数理物質系、理工工学域)
神田晶申	教授	(数理物質系、物理学域)
末松崇	教授	(数理物質系、理工工学域)
都甲薫	准教授	(数理物質系、理工工学域)
丸本一弘	准教授	(数理物質系、物質工学域)
重田育照	教授	(数理物質系、物理学域)
松岡亮太	助教	(数理物質系、化学域)
所裕子	教授	(数理物質系、物質工学域)
藤谷忠博	研究チーム長	(産業技術研究所)
崔準哲	研究チーム長	(産業技術研究所)

	加納英明	准教授	(数理物質系、物理工学域)
	藤岡淳	准教授	(数理物質系、物質工学域)
	武安光太郎	助教	(数理物質系、物質工学域)
	山岸洋	助教	(数理物質系、物質工学域)
	矢野裕司	准教授	(数理物質系、物理工学域)
	Traore Aboulaye	助教	(数理物質系、物理工学域)
	小島隆彦	教授	(数理物質系、化学域)
	石橋孝章	教授	(数理物質系、化学域)
	千葉湧介	助教	(数理物質系、化学域)
	田中真伸	教授	(数理物質系、物理工学域)
	ISLAM Ashraful	教授	(数理物質系、物理学域)
客員教員	雨宮健太	客員教授	(高エネルギー加速器研究機構)
	荒川裕則	客員教授	(東京理科大学 名誉教授)
	大島武	客員教授	(量子科学技術研究開発機構)
	小笠原寛人	客員教授	(SLAC国立加速器研究所)
	駒場慎一	客員教授	(東京理科大学)
	坂田修身	客員教授	(物質・材料研究機構)
	竹口雅樹	客員教授	(物質・材料研究機構)
	筒井智嗣	客員教授	(高輝度光科学研究センター)
	松尾豊	客員教授	(University of Science and Technology of China 東京大学)
	森利之	客員教授	(物質・材料研究機構)
	安田弘之	客員教授	(産業技術総合研究所)
	大谷実	客員准教授	(産業技術総合研究所)
	安田剛	客員准教授	(物質・材料研究機構)
客員研究員	新井正男		(物質・材料研究機構)
	則包恭央		(産業技術総合研究所)
事務職員	太田啓一		(主任)
	小岩美樹		(事務補佐員)

2.2 委員会

TREMS 運営委員会

鍋島達弥	(センター長、TREMS)	神原貴樹	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	西堀英治	(TREMS)
佐々木正洋	(TREMS)		

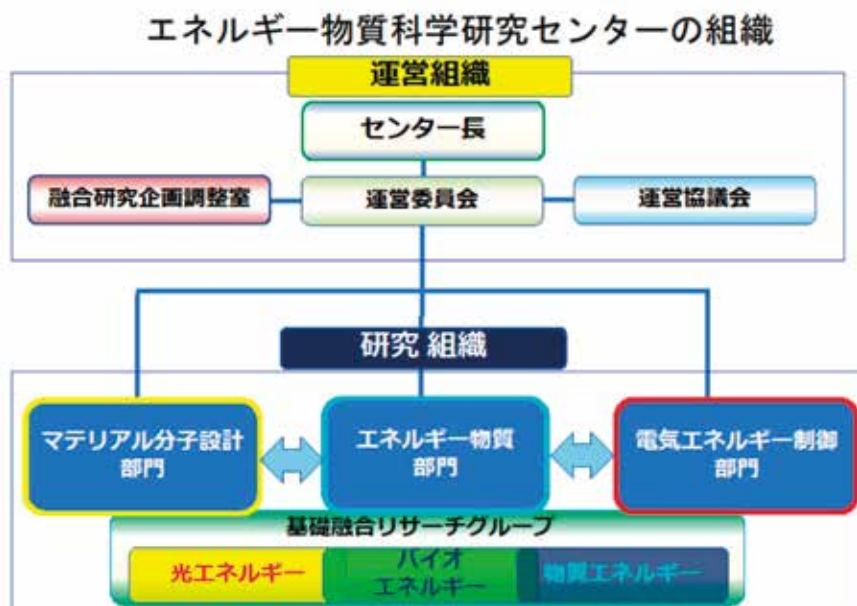
TREMS 運営協議委員会

鍋島達弥	(センター長、TREMS)	神原貴樹	(副センター長、TREMS)
中村潤児	(部門長、TREMS)	守友浩	(部門長、TREMS)
上殿明良	(部門長、TREMS)	斎藤一弥	(数理物質系長)
佐藤一彦	(産業技術総合研究所)	岸本直樹	(審議役、物質・材料研究機構)
西堀英治	(TREMS)	佐々木正洋	(TREMS)

2.3 学内委員等

サブネットワーク管理委員会	委員長	鍋島達弥
環境安全管理室	廃棄物管理責任者	鍋島達弥

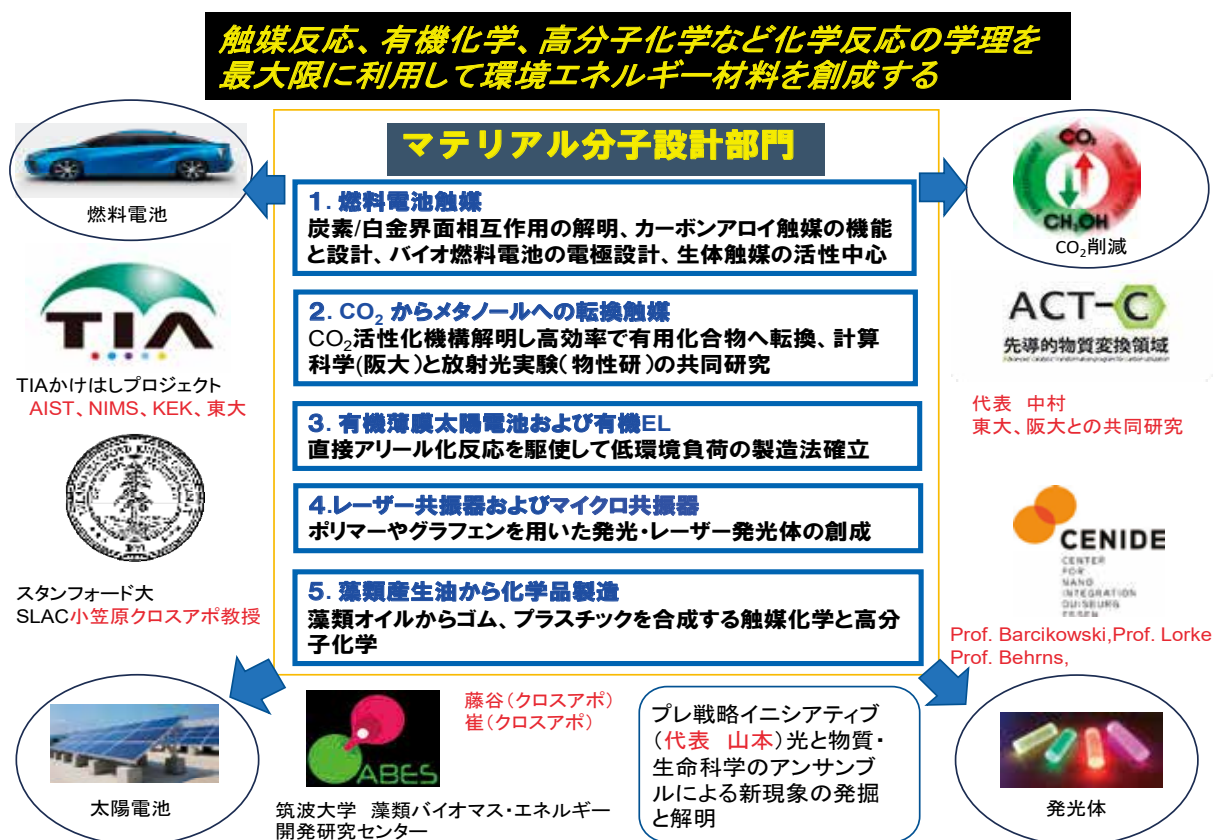
2.4 組織図



2.5 部門

マテリアル分子設計部門

マテリアル分子設計部門では、レアメタルの白金に代わる燃料電池炭素触媒、CO₂のメタノールへの触媒的転換、高分子半導体として機能する共役高分子材料の簡便な合成手法の開発、新規な設計指針に基づく光機能をもつ分子群の合成、 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振、ヘムと四重鎖 DNA の複合体が示す酸化触媒機構の解明、生体分子の電極触媒、ホウ化水素シートの生成に関する研究で成果を挙げ、Science、Advanced Materials、Nano Letters、Chem.Commun、Macromolecules などの学術誌に論文が掲載された。また、2016 年度に SCIENCE 誌に発表した窒素ドーパカーボン触媒の活性点に関する論文は引用件数が 1300 回を超えた。本論文の焦点となったピリジニック窒素に関する研究は世界的に活発となり、研究の波及効果が極めて大きい。科研費獲得も順調であり、科研基盤 A 2 件、科研基盤 B 3 件のほか、JSPS 二国間交流事業共同研究に 3 件採択されている。受賞として、文部科学大臣表彰科学技術分野、触媒学会賞、Polym. J. 賞・日本ゼオン賞があり、学会において業績が高く評価された。TIA かけはしプロジェクト「白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション」、「最先端光材料・光テクノロジー国際研究拠点形成に向けた TIA 連携」を進めており、コンソーシアムおよび株式会社プリウエイズ（代表取締役）を設立した。国際共同研究が活発に進められており、Simon Fraser 大学、韓国高麗大学、Indiana University、Grenoble Alpes 大学、Aix-Marseille 大学、Bordeaux 大学、Queensland 大学、University College London、Universidad Autónoma de Madrid、Strasbourg 大学、Malaga 大学、Heidelberg 大学、国立清華大学、Duisburg-Essen 大学、Leibniz 光学研究所と共同研究を行った。また、プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」のプロジェクトを進めている。



エネルギー物質部門


本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と (2) エネルギーイノベーションの実現の二つです。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象（光電気変換、熱電池変換、物質電気変換、蓄電、等）を電子論的・微視的に解明することです。そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光 X 線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要があります。我々は、エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要がある、と考えています。根源的な理解の上には、高機能材料開発の指針だけでなく、異分野融合による新デバイスの提案が可能になります。実際に本部門では、二次電池と熱電変換を融合した熱発電セルを提案し、その実現を目指しています。

エネルギー物質部門

1. 物質、計測、計算を融合したエネルギー・マテリアル・サイエンス(EMS)の発信
2. EMSに根差したエネルギー・イノベーションの実現

他の部門との協力関係

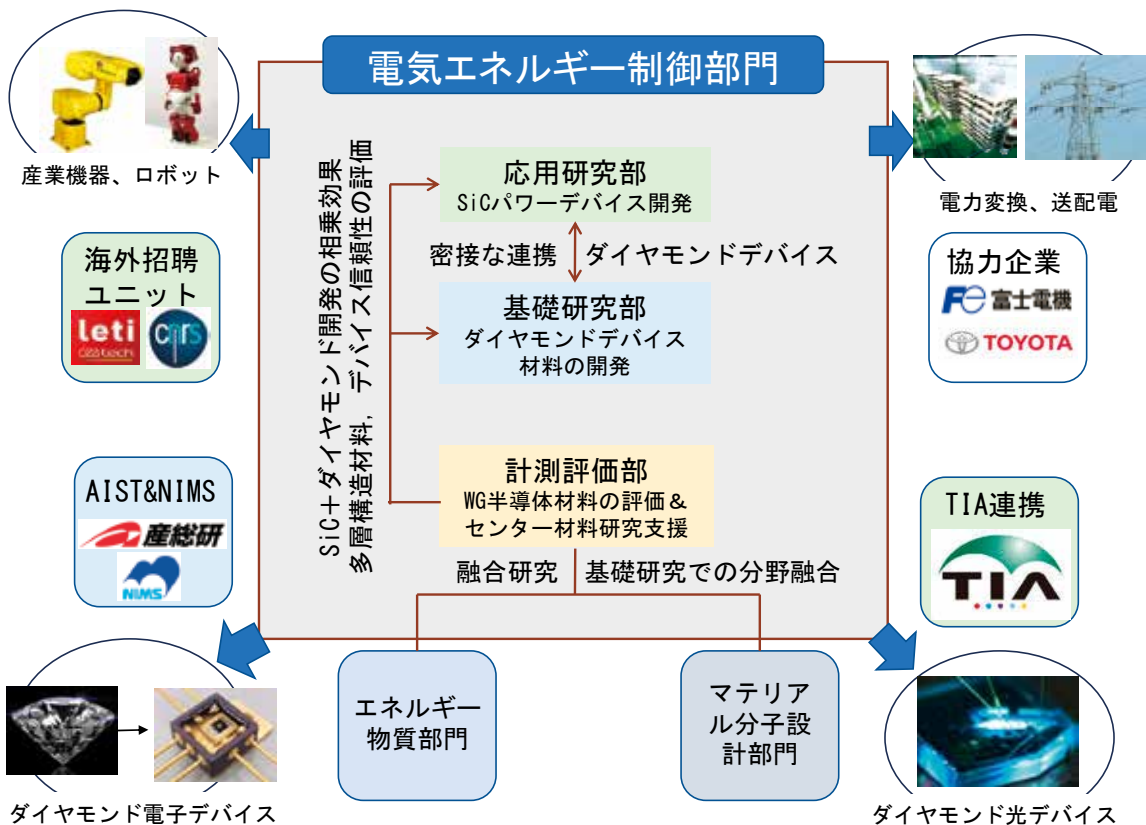
1. EMS手法の分子物質、半導体物質への転用
2. 強相関物質と分子物質、半導体物質を融合したエネルギー・イノベーションの実現

構成員			
 雨宮	守友 浩、小林 航、丹羽秀治(物質開発 → デバイス提案・試作)		 Di-Jing
	西堀英治、笠井秀隆(新規計測手法 → 性能の起源解明)		
	岡田 晋(計算物質開発 → 性能予測)		
学内連携		 Iversen	
 神山	初貝安弘(層状物質計算) 神田晶申(層状物質デバイス)		 UMR6508 Pralong
	丸本一弘(太陽電池)、櫻井岳暁(太陽電池) 柳原英人(磁性材料)、小島 隆(人口光合成)		
 重田		竹口、三石、坂田 梅沢、韓、Islam	 山本、周、大谷
		 大石	

電気エネルギー部門

「変換」、「貯蔵」したエネルギーを社会に活かすためには電気エネルギーを経る必要があるが、その過程を担うのがパワーエレクトロニクスである。電気エネルギー制御においては、エネルギーを制御する際の損失をできるだけ少なくすべきであり、実際、これがシステム全体の効率を決める要素となることも多い。一方、エネルギーの有効利用は、使用材料の物性値だけで制限されるわけではなく、それを使うシステムとのマッチング、例えばその材料を用いたデバイス構造やシステム構成等にも依存する。パワーエレクトロニクスの研究は社会インフラを担う重要な技術であるが、従来からシリコ

ンがパワーエレクトロニクス材料として使用されてきた。近年は、炭化シリコン(SiC)を用いたデバイスが使用されるようになってきたが、SiC と SiC デバイスに関連した材料については、まだ十分な伸びしろがあり、その性能向上が期待されている。電気エネルギー制御部門では、SiC と SiC デバイス関連材料を、材料基礎からシステムまで見据えた俯瞰的な立場から研究する。加えて、究極のパワーエレクトロニクス材料と言われるダイヤモンドの研究にいち早く着手し、パワーエレクトロニクスへの応用だけでなく、量子情報デバイスや高機能センサーとしてのダイヤモンドの利用についても基礎から応用までをカバーし研究を行う。



基礎融合リサーチグループ

「光エネルギー」「バイオエネルギー」「マテリアルエネルギー」の三つの大きな分野に関わる基礎研究を行うアクティブな研究者からなるリサーチグループで、グループ内の融合・共同研究を押し進めるだけでなく、3つの主要部門とも連携することで、単独の研究者では発想できない観点からの新しい研究の萌芽を創出することを目的とします。これにより、研究ピークとダイバーシティによる独創的研究の推進に寄与します。できるだけ若手研究者をメンバーに加え、将来の新しい部門の設立も視野に入れて活動し、センターはこれを支援します。また上述の三つの主要部門とのメンバーの入れ替えも適宜行うなど、柔軟な組織として運用します。

2.6 WEB

TREMS <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>

2.7 所在地

センター固有の建物は未整備のため、以下の共同利用スペースを借用して活動している。

総合研究棟 B 201 (センター事務室)、222、223、224、225、226、1225、1226、1227

共同研究棟 D 103、104-1、104-2、201-1、201-2、202-1、202-2、301-1、302-1、302-2、303-1、303-2、304



総合研究棟 B



共同研究棟 D



学内地図



3.センター活動報告

3.1 運営委員会等

エネルギー物質科学研究センター運営委員会

原則として、毎月1回運営委員会を開催し、TREMSの運営全般に関して緊密な意見交換を行い、センター活動の活性化を図っている。平成30年度は、4/19(木)、5/21(月)、6/29(金)、9/5(金)、10/16(火)、11/12(月)、12/20(木)、1/30(水)、3/6(水)の計9回開催した。

3.2 TREMS セミナー、シンポジウム 等開催記録

TREMS セミナー・講演会

- 2018/04/18 大学院セミナー： 大島武（量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門プロジェクトリーダー/上席研究員）「炭化ケイ素半導体の放射線照射効果に関する研究－放射線を悪とみるか善とみるか－」
会場： 筑波大学 第3エリア 3F800
世話人： 上殿明良
- 2018/04/18 大学院セミナー： 山崎聡（産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター）「ダイヤモンド半導体のおもしろさと研究開発動向」
会場： 筑波大学 第3エリア 3F800
世話人： 上殿明良
- 2018/04/19 物質科学セミナー： 林正太郎（防衛大学校応用化学科 講師）「柔軟で稠密な π 造形システム～Elastic Organic Crystals of π -Conjugated Molecules～」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/05/14 物質科学セミナー： 武田洋平（大阪大学大学院工学研究科 准教授）「新奇ドナー・アクセプター系 π 共役分子を活用した次世代発光分子材料の創製」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/05/30 物性論セミナー： 下出敦夫（理化学研究所 基礎科学特別研究員）
“Theory of Orbital Magnetic Quadrupole Moment and Magnetoelectric Susceptibility”
会場： 筑波大学自然系学系棟 B 棟 602 号室
世話人： 吉田恒也
- 2018/06/18 超分子化学講演会： Prof. Jeremy Brandel (Strasbourg University, France)
“Ionic recognition in solution applied to the fields of environment and health”
会場： 筑波大学 総合研究棟 B 0609-2

- 世話人： 鍋島達弥
- 2018/06/18 物質科学セミナー： 保科宏道（理化学研究所 テラヘルツイメージング研究チーム「テラヘルツ光による高分子構造の解明と操作」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/07/09 物質科学セミナー： 植村卓史(東京大学大学院新領域創成科学研究科教授)「錯体ナノ空間で高分子を制御する」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/7/24 物質科学セミナー： 森崎泰弘(関西学院大学理工学部 教授)「[2.2]パラシクロファンが創る積層 π 電子系の構築と機能」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/08/01 物質科学セミナー： Professor E.W.Meijer (Institute for Complex Molecular Systems, Laboratory of Macromolecular and Organic Chemistry & Laboratory of Chemical Biology, Eindhoven University of Technology) “Mastering complexity: non-covalent synthesis of functional supramolecular systems and materials” (共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/08/06 大学院共通科目「地球規模課題と国際社会：環境・エネルギー」
荒川裕則(東京理科大学名誉教授)、松尾豊(東京大学)、安田剛(NIMS)
会場： 筑波大学総合研究棟 B 609-2
- 2018/09/19 筑波大学—NIMS 特別セミナー： Dr. Samindranath Mitra (Editor, Physical Review Letters 誌編集長) “Physics after the lab and the desk: Your work inPRL” (共催)
会場： つくば国際会議場 中会議室 202
世話役： Yasuhiro Hatsugai (Univ. Tsukuba)、Ken-ichi Uchida (NIMS)
- 2018/11/13 物質科学セミナー： 森本正和(立教大学理学部化学科 教授)「フォトクロミック分子・分子結晶の光応答機能」(共催)
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/11/20 超分子化学講演会： 服部徹太郎(東北大学大学院工学研究科 教授)「難分離性混合物の分離を志向したカリックスアレーン結晶による有機分子の包接に関する研究」(共催)
会場： 筑波大学総合研究棟 B 0110 公開講義室
世話人： 鍋島達弥
- 2018/12/11 物質科学セミナー： 廣瀬崇至(京都大学化学研究所 教授)「キラリティーを持つ多環芳香族化合物の合成と分子機能の開拓」(共催)

- 会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2018/12/14 物性論セミナー： 松田祐司（京都大学理学研究科 教授）"Majorana fermions and half-integer thermal quantum Hall effect in a quantum spin liquid"
会場： 筑波大学自然系学系棟 B602 号室
世話人： 初貝安弘
- 2018/12/19 物性論セミナー： 大熊信之氏（京都大学基礎物理学研究所）"Real-Space Topological Classification: Higher-order topology and Atiyah-Hirzebruch spectral sequence"
会場： 筑波大学自然系学系棟 B602 号室
世話人： 溝口知成
- 2019/01/15 プレ戦略「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」講演会
TIA かけはし「温度変化で発電するモバイル発電機」講演会
講師： 筒井智嗣氏（高輝度光研究センター主幹研究員（非弾性散乱チームリーダー））
タイトル： 「高分解能 X 線非弾性散乱によるフォノン物性」
会場： 筑波大学自然系学系棟 B118 大教室
- 2019/01/16 物質科学セミナー： 熊谷崇氏（フリッツハーバー研究所 グループリーダー）"Physical Chemistry with Single Molecules—Hydrogen-Transfer Dynamics Studied by Scanning Probe Microscopy"（共催）
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 近藤剛弘
- 2019/02/19 理工学域セミナー： Fedor Jelezko 教授
（Institute of Quantum optics, Ulm University, Germany Center for Integrated Quantum Science and Technology (IQst), Ulm University, Germany）"Diamond quantum sensors"（主催）
会場： 筑波大学第3エリア 3F800
世話人： 磯谷順一，上殿明良
- 2019/02/26 物質科学セミナー： 松永有理氏（三井化学株式会社 コーポレートコミュニケーション部）「B2B 企業とクリエイティブの出会い 部活から始めるイノベーション」（共催）
植草貴行氏（三井化学株式会社 エラストマー事業部）「オレフィン系ポリマー『ABSORTOMER®』の開発と用途展開」（共催）
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平
- 2019/03/14 物質科学セミナー： 辻勇人（神奈川大学理学部 教授）「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン（COPV）:極低温環境を温室で」（共催）
会場： 筑波大学 3B213 プレゼンテーションルーム
世話人： 山本洋平

シンポジウム・ワークショップ

- 2018/06/19 筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS) 全体会議
会場： 総合研究棟 B 0110 公開講義室
TREMS 構成メンバー「全体ミーティング」
- 2018/08/29 第 6 回 TIA ナノグリーン・サマースクール (主催)
~31 会場： 筑波大学総合研究棟 B
松尾豊 (東京大学)、安田剛 (NIMS)、
則包恭央 (AIST)、竹口正樹 (NIMS)
安田弘之 (AIST)、森利之 (NIMS)
- 2018/09/20 TGSW 2018 Session 7-1 「材料研究に関する学生ポスター発表会」
(共催) 学生ポスター発表会 ポスター48件
会場： つくば国際会議場 小会議室 201A
- 2018/09/22 TGSW 2018 Session 4-1 「持続可能な社会の実現に向けた光と分子・
物質・生命科学のアンサンブル」(共催)
会場： つくば国際会議場 小会議室 202B
Prof. Amar Flood (Indiana Univ. USA)
”Anions in Molecular Recognition, Switching, and Hierarchical Assembly”
Dr. Katsuhiko Ariga (NIMS & Univ. of Tokyo, Japan)
“Control of Molecular Machine, 2D Material, and Life at Langmuir
Interface”
Prof. Hyo Jae Yoon (Korea Univ. Korea)
” Mixing for Good: Charge Tunneling across Large-area Molecular
Electronic Devices based on Mixed Self-Assembled Monolayers”
Prof. Tatsuya Nabeshima (Univ. Tsukuba)
” Design, Synthesis and Novel Functions of BODIPY Derivatives”
Dr. Jer-Shing Huang (Leibniz Inst. Germany)
“Goos-Hänchen Shift and Plasmon Coupling of Whispering-gallery Modes
in a Self-assembled Fluorescent π -conjugated Polymer Sphere on Ultra Flat
Gold Surface”
Dr. Yasuhiro Ishida (RIKEN)
” Photonic Crystals Composed of 99% Water and 1% Inorganic Nanosheet”
Dr. Takashi Nakanishi (NIMS)
” Novel Soft Matter/Materials; Optoelectronically-active Alkyl- π Molecular Liquids”
Prof. Maurizio Ferrari (CNRS, Italy)
” Glass and Glass-Ceramic Photonic Systems: advances and perspectives”
Dr. Tadaaki Nagao (NIMS) Thang D. Dao, Kai Chen, Satoshi Ishii, Robert
P. H. Chang
” Nanomaterials and Their Surface Functionalization for Infrared
Plasmonics Applications”

- Prof. Yohei Yamamoto (Univ. Tsukuba)
 ” Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Photoswitchable Arrays”
 Dr. Fumio Sasaki (AIST)
 “Developments of organic semiconductor microcavities: from wafer processes to solution processes”
 Prof. Tatsuya Mori (Univ. Tsukuba)
 ” Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Lyophilized Protein Lysozyme – Universal Dynamics of Disordered System in the Terahertz Region–”
 Mr. Mario Ziegler (Leibniz Inst. Germany)
 ” Metastable Atomic Layer Deposition”
- 2018/10/09 2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology (Workshop of Pre-Strategic Initiatives)
 会場： イイノホール&カンファレンズセンター4階
- 2018/11/07 Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials 2018
 ~11/09 (SACSEM2018) (共催)
 会場： 筑波大学総合研究棟 B 0110 公開講義室、0112 講義室
 Prof. Radovic Ljubisa (Penn State Univ.), Prof. Loh Kee Shyuan, Prof. Azizan Ahmad, Dr. Teh Lee Peng, Dr. Mohd Sukor Bin Su Ait, Dr. Mohd Asri Mat Teridi (Universiti Kebangsaan Malaysia), Prof. Hirohito Ogasawara (SLAC), Prof. Arie Wibowo (Instiut Teknologi Bandung), Prof. Rikson Asman Fertiles Siburian (Universitas Sumatera Utara), Prof. Enrique Herrero Rodriguez (Univ.of Alicante), Prof. Kotaro Takeyasu, Prof. Seiya Tsujimura, Prof. Yohei Yamamoto, Prof. Takashi Suemasu, Prof. Takeaki Sakurai, Prof. Muneaki Hasem, Prf. Junji Nakamura (Univ.of Tsukuba)
- 2018/11/26 第一回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点
 第一回 TIA かけはし研究会「温度変化で発電するモバイル発電器」
 会場： 筑波大学自然系学系棟 B 118
 守友浩（物理学域、TREMS）「趣旨説明」
 竹内恒博（豊田工大）「Cu₂Se で観測される異常ゼーベック効果と巨大な無次元性能指数」
 柳原英人（物理工学域、TREMS）「正方晶フェライト磁石材料の開発」
 守友浩（物理学域、TREMS）「エントロピーの視点からの熱発電セル物質探索」
 西堀英治（TREMS）「超臨界反応場における CeO₂ ナノ粒子の構造」
 百武篤也（化学域）「第二高調波（SHG）顕微鏡のための分子開発」
 福住勇也（物理学専攻）「NaxCoO₂ の起電力の温度係数の x 依存性と物理的解釈」
- 2018/12/10 第2回 TIA かけはし研究会「温度変化で発電するモバイル発電器」
 会場： 筑波大学自然系学系棟 B602

- 下位幸弘 (AIST) 「シミュレーションを用いた有機材料研究」
 安田剛 (NIMS) 「有機薄膜デバイス用高分子材料の現状」
 守友浩 (物理学域、TREMS) 「熱発電セル材料と材料の要求仕様」
 世話人： 守友浩 (物理学域、TREMS)
- 2018/12/17 第2回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」
 第3回TIA かけはし研究会「温度変化で発電するモバイル発電器」
 会場： 筑波大学自然系学系棟 B118 大教室
 守友浩 (筑波大、TREMS) 「趣旨説明」
 内田健一 (NIMS) 「スピнкаロリトロニクス の現状と展望」
 藤井武則 (東大低温センター) 「電気二重層を使った新規熱電素子の開発」
 柴田恭幸 (群馬高専) 「発電セル (仮題)」
 櫻井岳暁 (筑波大、TREMS) 「Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池のバンドエンジニアリングによる高効率化とその課題」
 丹羽秀治 (筑波大、TREMS) 「軟 X 線吸収分光法による Na_xCoO₂ の酸素正孔観察」
 世話人： 守友浩 (物理学域、TREMS)
- 2019/01/12 エネルギー物質科学研究センターTREMS ワークショップ成果報告会(主催)
 会場： 筑波大学総合研究棟 B 0110 公開講義室
 中村潤児 (筑波大) 「マテリアル分子設計部門の研究成果」
 辻村清也 (筑波大) 「印刷型酵素電池の開発」
 山岸洋 (筑波大) 「耐熱性と自己修復性を両立した多孔性結晶の発見」
 桑原純平 (筑波大) 「共役高分子材料の短工程合成」
 守友浩 (筑波大) 「部門の紹介」「酸化還元を利用したエネルギーハーベスト」
 西堀英治 (筑波大) 「エネルギー関連物質の放射光構造科学研究 – 合成その場観察と、精密構造評価 –」
 岡田晋 (筑波大) 「新しい原子層エネルギー材料設計に向けたヘテロ境界のエネルギー論」
 柳原英人 (筑波大) 「高周波磁気評価技術の開発と高磁気異方性材料の開拓」
 都倉康弘 (筑波大) 「量子ドット系を用いた熱サイクルと 2 フォノンプロセス」
 初貝安弘 (筑波大) 「トポロジカル物質を用いたエネルギー輸送」
 上殿明良 (筑波大) 「本日の報告会について」
 磯部高範 (筑波大) 「高速スイッチングパワーデバイス特性を引き出すパワエレ回路の研究」
 アボライ・トラオレ (筑波大)・牧野俊晴 (AIST)
 “Dynamic properties of diamond bipolar devices”
 櫻井岳暁 (筑波大) 「共焦点ラマン分光による 4H-SiC/SiO₂ 界面物性評価」
 大島武 (QST) 「量子センシングに向けた量子ビームを用いた炭化ケイ素中への発光中心の創製」

- 磯谷順一（筑波大・名誉教授）「ダイヤモンドのカラーセンターを用いる高感度磁気センサ」
- 2019/01/21 第3回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」
会場： 筑波大学自然系学系棟 B118 大教室
笠井秀隆（西堀研）「実験電子密度を用いた熱電材料 ZnSb の化学結合の研究」
Muhammad Monirul ISLAM（櫻井研）”Study of Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of BiVO₄ materials”
佐伯亮（大塩研）「段階的プロトン脱離に伴う電子状態変化を示す金属錯体の研」
Kailong Hu（伊藤研）”Graphene layer encapsulation of non-noble metal nanoparticles as acid-stable hydrogen evolution catalysts”
世話人： 守友浩（物理学域、TREMS）
- 2019/01/25 Meeting on An interaction program between University of Tsukuba and Chonnam（共催）
会場： 筑波大学総合研究棟 B
- 2019/01/28 The 2nd Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy
～ 29 Materials(SACSEM 2nd)（共催）
会場： 筑波大学総合研究棟 B 0110 公開講義室、0112 講義室
Kazuhiro Hono, Takao Mori, Yoshihiko Takano, Seiji Mitani, Masayuki Takeuchi (NIMS), Shinji Yuasa, Hiromichi Kataura, Yasuo Norikane (AIST), Hari Muhammad, Brian Yulianto, Afriyanti Sumboja, Arie Wibowo (Institute Teknologi Bandung), Mohammad Bin Kassim, Azizan Ahmad, Lee Tian Khoon (Universiti Kebangsaan Malaysia), Suhaila Sepeai (Solar Energy Research Institute), Hayyiratul Fatimah Bt Mohd Zaid (Universiti Teknologi PETRONAS)

3.3 エネルギー物質科学研究センター実績報告

エネルギー物質科学研究センター（TREMS）は、エネルギー物質科学に係わる研究を推進するとともに、グローバルな視野と競争力を持つ若手研究者の育成、及びつくば地区の研究拠点となるべく活動を行っており、基礎的な研究成果の社会還元や国際研究協力にも努めている。平成 30 年度は「TGSW2018」において2つのシンポジウムを企画し、多くの参加者を集めた。6月には TREMS 全体会議を、1月には TREMS ワークショップを開催し、各部門・グループの研究成果を共有するとともに、学内外における連携・共同研究を促進する活動に努めた。海外の研究機関とのジョイントシンポジウムも積極的に開催し、国際的な連携強化の推進を図った。総計としては、シンポジウム・ワークショップの主催・共催が8回、セミナー・講習会は（共催含む）14回となった。さらに、教育的な観点から継続しているナノグリーン・サマースクールも例年通りに開催し、TREMS 教員・客員教員が

講義及びポスター発表等の指導を行い、ナノグリーン分野の若手研究者の育成を推進した。その他、多くの外部資金の獲得や受賞、国内外の学会での発表、国際一流誌における多数の論文発表など、平成 30 年度も本センターの活動は極めて順調であり、筑波大学のプレゼンスの向上に少なからず貢献することができた。

TREMS 全体会議

2018 年 6 月 19 日（火）に、筑波大学エネルギー物質科学研究センター（TREMS）の全体ミーティングが開催されました。マテリアル分子設計部門、エネルギー物質部門、電気エネルギー制御部門、基礎融合リサーチの研究紹介を行った。他大学関係者の参加者を集めた。

日時：平成 30 年 6 月 19 日（火） 13:40~18:15

場所：筑波大学 総合研究棟 B 0110 公開講義室

懇親会会場：第二エリア 2 B 棟 1 F カフェ マルハバン

主催：筑波大学エネルギー物質科学研究センター

参加人数：約 60 名（TREMS 関係者、その他大学関係者）



第 6 回 TIA ナノグリーン・サマースクール

8 月 29 日～31 日の日程で環境エネルギー分野のイノベーション、いわゆるグリーンイノベーションに貢献する人材育成教育プログラムとして、第 6 回 TIA ナノグリーン・サマースクールを開催した。対象はナノグリーンに興味を持つ大学院生及び社会人で、今年受講者は外国人 2 名を含む 17 名であった。そのうち筑波大学以外の大学院からの参加者 1 名、社会人大学院生 1 名、また講義の聴講も 2 名おり、幅広い研究交流の場となった。本サマースクールのプログラムの根幹は、ナノグリーンに関する基礎から先端研究までを含む講義である。TREMS 客員教 7 名（産総研、NIMS、東京理科大、東大）が講義を担当し、太陽電池、光デバイス、燃料電池、先端計測についての講義を行った。また、TIA ナノエレクトロニクス・サマースクールとの合同ポスターセッション、レポート作成などを通じて、将来グリーンイノベーションに貢献する人材を育成するために実践的なトレーニングを課した。最終日には物質・材料研究機構（NIMS）の見学等もあり大学内にとどまらない有意義な教育プログラムとなった。

日時：2018 年 8 月 29 日（水）～31 日（金）

主催：筑波大学大学院数理物質科学研究科

：筑波大学エネルギー物質科学研究センター

会場：筑波大学 総合研究棟 B

参加者：17 名

内訳：大学院生 15 名

 研究員 1 名

 学部生 1 名

表彰者：ポスター奨励賞 3 名



○カリキュラム内容

太陽電池I 荒川裕則（産業技術総合研究所）
太陽電池II 松尾 豊（東京大学）
光デバイスI 安田 剛（物質・材料研究機構）
光デバイスII 則包恭央（産業技術総合研究所）
先端計測 竹口雅樹（物質・材料研究機構）
触媒 安田弘之（産業技術総合研究所）
燃料電池 森 利之（物質・材料研究機構）
ナノエレ・ナノグリーン合同ポスターセッション
施設見学 物質・材料研究機構
ナノエレ・ナノグリーン合同交流会



Tsukuba Global Science Week 2018 (TGSW 2018)

2018年9月22日（土）につくば国際会議場において Tsukuba Global Science Week 2018 (TGSW 2018) が開催された。

Session 4-1

Ensemble of Light with Molecules, Materials, and Life for Sustainable Society

(持続可能な社会の実現に向けた光と分子・物質・生命科学のアンサンブル)

日時：平成30年9月22日（土）9:30~18:00

場所：つくば国際会議場 小会議室 202B

参加者総数：44名

内訳：講演者13名（学外10名 学内3名）内 外国人5名

一般13名

学生18名



2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology

(Workshop of Pre-Strategic Initiatives)

2018年10月9日（火）シンポジウムでは、TIAのオープンイノベーションプラットフォームから生まれた光電子技術の産業化やMEMSなどのイノベーション事例を紹介されるとともに、TIAの成果と「かけはし」の進展状況などを紹介するポスター（53枚）によるポスターセッションを実施されました。このポスターセッションにおいて TREMS の宣伝を行った。

日時 : 2018年10月9日(火)
主催 : TIA
共催 : 筑波大学エネルギー物質科学研究センター
(TREMS)
会場 : イイノホール&カンファレンズセンター4階



エネルギー物質科学研究センターTREMS ワークショップ

2019年1月12日(土)、筑波大学総合研究棟B0110公開講義室において、「平成30年エネルギー科学研究センター(TREMS)ワークショップ報告会」を開催した。マテリアル分子設計部門、エネルギー物質部門、電気エネルギー制御部門の研究内容の紹介を行った。

日時 : 2019年1月12日(土) 13:00~18:10
場所 : 筑波大学総合研究棟B0110公開講義室
主催 : エネルギー物質科学研究センター

参加員総数 : 34名

内訳 : 教職員 28名
学生 3名
一般 3名



3.4 TREMS が関わるその他の活動

- ・平成30年度プレ戦略イニシアティブ「光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明」(拠点代表者:山本洋平) 継続

新しい光技術の開発とそれらを用いた物質科学・生命科学研究への展開に対する期待が高まっており、また、物質・生命科学研究を行う上で最先端光計測技術の利用は必要不可欠となっている。本拠点では、最先端光技術を駆使して新しい物質科学・生命科学研究を展開し、未知なる現象の発掘と新原理の解明に向けた研究を推進する。また、さらなる光計測技術の開発を進め、世界オンリーワンの光物質科学研究拠点の形成を目指す。

- ・平成30年度プレ戦略イニシアティブ「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」(拠点代表者:守友浩) 継続

次世代物質・デバイス戦略開発拠点では、技術革新の源である機能物質を戦略的に開発することを目的とする。特に、(1)既存デバイスの飛躍的な高性能化、(2)新しい原理に基づくデバイスの創出、(3)新しい機能を示す生体物質等の開発を目指す。

- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：最先端光材料・光テクノロジー国際拠点に向けた TIA 連携（研究代表者：山本洋平）継続

光化学研究国際コンソーシアムの形成に向けた調査研究を実施する。筑波大学のソフト光機能材料研究と NIMS・AIST による光物性評価・デバイスの構築、さらに企業や海外の研究機関との連携研究を推進し、産官学によるソフト光材料・光テクノロジー研究拠点形成に向けた活動を推進する。
- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：モバイル発電機の科学基盤の構築と高効率化（研究代表者：守友浩）継続

二次電池技術を転用した新しいタイプの発電変換素子（熱発電セル）を提案する。このセルでは二次電池の正極と負極に熱起電力の符号の異なるレドックス物質を配置する。このセルは温度変化を電力に変換するため、モバイル発電等、様々な用途で活用できる。本デバイス実現に向けて、巨大熱発電起電力を示すレドックス材料の開発を行う。
- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：放射光 X 線解析を用いた革新的二次電池材料の設計へ向けた調査研究（丹羽秀治 研究代表者：細野英司（AIST））継続

二次電池を中心に、放射光分析を軸に理論的解析から材料合成までを包括した研究開発により、理論に基づいた新奇な開発指針、設計指針を擁立する。
- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：ダイヤモンド電子デバイス実用化のための調査研究：企業参画の加速（上殿明良 研究代表者：山崎聡（AIST））継続

ダイヤモンド半導体は、絶縁破壊電界や熱伝導率などの素晴らしい特性を持ち、加えて、他の半導体にはないユニークな物性を持っている。この特性を使い、他半導体を凌駕する特性の電気デバイスを作製するため、共同研究体制を構築する。
- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：高性能発電材料の創成と量子ビーム解析（西堀英治 研究代表者：神山崇（KEK））継続

高効率の熱電材料の創生には、基礎となる結晶構造、電気伝導率を向上させるための電子状態、熱伝導度を低下させるための格子ダイナミクス、の 3 つの理解と制御が鍵である。量子ビームを用いた微視的な物性評価を結びつけることにより、熱電材料基礎研究の推進力を高めスピード化を目指す。
- 平成 30 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」：白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベーション（研究代表者：中村潤児）継続

燃料電池自動車の本格普及には高価な白金を使用しない触媒開発が必須である。本計画では、白金フリーカーボン触媒の基礎研究から産業化まで繋ぐ国内初の大規模研究拠点の設立を目指す。申請代表者の基礎研究成果を発展させ、さらに実用化へ結びつけるために、TIA の 5 研究機関を含む組織が協同して、戦略構築、産業界との交流、情報収集、探索実験、ワークショップ開催および大型プロジェクト申請を行う。

- ・平成 30 年度筑波大学・ドイツ学術交流会 (DAAD) パートナーシップ・プログラム：グリーンテクノロジーのための日本-ドイツ共同研究 -太陽電池、パワーデバイス及び低消費電力デバイスの研究 - (上殿明良)

本取り組みは、筑波大学と DAAD との共同イニシアティブで、DAAD および筑波大学が共同で出資提供を行うプログラムであり、個人およびグループの人的交流のための資金提供を通じて筑波大学とドイツの高等教育機関との長期的な協力関係の促進を目的としている。上殿が 9 月 3-8 日 ミュンヘン工科大学、10 月 14-20 日 ボーフム大学、ハレ大学、櫻井が 10 月 7-15 日 バレ大学を訪問し、TUR および MLU の研究者と共同で陽電子消滅を用いた物性評価を実施し、成果を上げた。

- ・筑波大学海外教育研究ユニット招致プログラム：オーフス大学材料結晶学センター研究室 (西堀英治)

スーパーグローバル大学創成支援の一環として海外の世界トップレベルの大学、研究所機関の外国人研究者を Principal Investigator(PI)および副 PI として招致し、本学内に世界トップレベルの教育機関拠点を実現することにより国際共同研究の強化、国際共著論文の増加、海外の大学または研究機関との教育および研究の連携強化等を図ることを目的としている。

- ・平成 30 年度筑波大学数理物質系・デュースブルクエッセン大学 Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CeNIDE) との部局間協定を締結 (中村潤児)

TREMS ではこれまでに CeNIDE とのジョイントシンポジウム・共同研究を通じて、触媒や光機能材料などに関する多くの研究成果を挙げてきた。これらの成果に基づき、今後さらに、エネルギー材料科学に関わる国際共同研究の強化、国際共著論文の増加、研究集会の促進、並びに大学院学生の交流促進を目的として、平成 30 年 2 月に CeNIDE と本学数理物質系における部局間協定を締結するに至った。

4.研究活動報告

(1) マテリアル分子設計部門

教員：

中村潤児 (数理物質系・物質工学域・教授)
神原貴樹 (数理物質系・物質工学域・教授)
鍋島達弥 (数理物質系・化学域・教授)
山本泰彦 (数理物質系・化学域・教授)
山本洋平 (数理物質系・物質工学域・教授)
近藤剛弘 (数理物質系・物質工学域・准教授)
辻村清也 (数理物質系・物質工学域・准教授)
桑原純平 (数理物質系・物質工学域・准教授)
武安光太郎 (数理物質系・物質工学域・助教)
中村貴志 (数理物質系・化学域・助教)
松岡亮太 (数理物質系・化学域・助教)
千葉湧介 (数理物質系・化学域・助教)
山岸洋 (数理物質系・物質工学域・助教)

研究員：

全家美 (研究員)
Santosh K.Singh (研究員)
Paul Bappi (研究員)
齊藤仁志 (博士特別研究員)
Amandeep Jindal (博士研究員)
松山英治 (技術職員)
伊藤伸一 (客員研究員)
林里香 (技術補佐員)
松井暁子 (技術補佐員)

大学院生：

大嶽和久 (数理物質科学研究科・D3)
牛坊勇貴 (数理物質科学研究科・D3)
野田卓夢 (数理物質科学研究科・D3)
岡田大地 (数理物質科学研究科 D3)
Zakarias Seba Ngara (数理物質科学研究科 D3)
Qiagedeer Airong (数理物質科学研究科 D2)
田畑顕一 (数理物質科学研究科 D2)
丹治顕人 (数理物質科学研究科・M2)
藤野朝日 (数理物質科学研究科・M2)
茂木智泰 (数理物質科学研究科・M2)
市毛明斗 (数理物質科学研究科・M2)
大石修平 (数理物質科学研究科・M2)
小野瀬悠佑 (数理物質科学研究科・M2)

丸山啓輔 (数理物質科学研究科・M2)
江鑫 (数理物質科学研究科・M2)
出口理沙 (数理物質科学研究科・M2)
下山雄人 (数理物質科学研究科・M2)
田下紘 (数理物質科学研究科・M2)
佃真之介 (数理物質科学研究科・M2)
永井瑛 (数理物質科学研究科・M2)
檜森宗 (数理物質科学研究科・M2)
北條智大 (数理物質科学研究科・M2)
武藤圭汰 (数理物質科学研究科・M2)
篠宮僚介 (数理物質科学研究科・M2)
中村俊平 (数理物質科学研究科・M2)
早坂公佑 (数理物質科学研究科・M2)
大木理 (数理物質科学研究科 M2)
Yoo Jooyoung (数理物質科学研究科 M2)
北山雄介 (数理物質科学研究科・M2)
藤野朝日 (数理物質科学研究科・M2)
石居周二 (数理物質科学研究科・M2)
内田真世 (数理物質科学研究科・M2)
竹内聖詞 (数理物質科学研究科・M2)
根本美貴 (数理物質科学研究科・M2)
秋光上歩 (数理物質科学研究科・M1)
石引涼太 (数理物質科学研究科・M1)
今林拓海 (数理物質科学研究科・M1)
木村和哉 (数理物質科学研究科・M1)
古川萌子 (数理物質科学研究科・M1)
大井香穂 (数理物質科学研究科・M1)
田中智恵 (数理物質科学研究科・M1)
蛭田剛基 (数理物質科学研究科・M1)
佐藤亮太 (数理物質科学研究科・M1)
周宗揚 (数理物質科学研究科・M1)
陳熹 (数理物質科学研究科・M1)
郭舒揚 (数理物質科学研究科・M1)
青木孝介 (数理物質科学研究科・M1)
石原拓磨 (数理物質科学研究科・M1)
川島拓馬 (数理物質科学研究科・M1)
住吉昭信 (数理物質科学研究科・M1)
両角拓磨 (数理物質科学研究科・M1)
矢島未希 (数理物質科学研究科・M1)
米村颯太 (数理物質科学研究科・M1)
馮瑞雲 (数理物質科学研究科・M1)
荒木はるか (数理物質科学研究科・M1)
内山真見 (数理物質科学研究科・M1)
内藤潤 (数理物質科学研究科M1)

中山亜実 (数理物質科学研究科・M1)

秋光上歩 (数理物質科学研究科・M1)

石引涼太 (数理物質科学研究科・M1)

田中俊也 (数理物質科学研究科・M1)

中村潤児・武安光太郎

<研究成果>

本年度は、【1】窒素ドーピンググラフェンの三次元構造による酸素還元反応の活性向上に成功し、その機構に迫った。【2】また、窒素含有芳香族分子をベースとしたボトムアップ型触媒を用いて、酸素還元反応に先立って N-H が生成し、酸素吸着を促進することを明らかにした。【3】CO₂ の水素化によるメタノール生成反応において、CO₂ の変角振動がホルメートの生成効率を大幅に上昇させることを明らかにした。

【 1 】

窒素ドーピングカーボン触媒は、燃料電池カソード電極の白金代替触媒として極めて有力な候補である。中でも窒素ドーピンググラフェンは高い活性を示すが、窒素ドーピング中の加熱処理によってスタッキングを起こす。我々は、このスタッキングを避けることができれば、反応時の供給が改善されて活性が上昇すると考えた。そこで、グラフェン合成時に、NaCl 水溶液とグラフェンを混合し NaCl を析出させた。続いて窒素ドーピング処理を行い、その後 NaCl を水溶させて除去した。この手順で合成した窒素ドーピンググラフェンの SEM 像を図 1(a)に示す。グラフェンがスタッキングせずに、三次元的な構造を作っていることが分かる。この試料の酸素還元反応活性を 0.1 M の硫酸中で測定したところ、図 1(b)に示すように 0.91 V vs RHE の立ち上がり電圧を示した。一方、従来の方法で窒素ドーピングを行い、スタッキングした試料の立ち上がり電圧は 0.72 V に留まった。また Tafel 勾配を見ると、Pt/C 触媒および三次元的な窒素ドーピンググラフェンはそれぞれ 62 mV dec⁻¹、58 mV dec⁻¹ だったのに対して、スタッキングした窒素ドーピングカーボンでは 146 mV dec⁻¹ だった。これは、三次元的な窒素ドーピンググラフェンとスタッキングした窒素ドーピングカーボンで反応素過程が異なることを示している。酸素還元反応活性の酸素分圧依存性および酸素の補足能測定の結果から、三次元的な窒素ドーピンググラフェンでは酸素分子が三次元構造内にトラップされ、実効的な吸着被覆率が高くなっていると考えられる。本研究では、窒素ドーピングカーボン材料において、

三次元構造の導入による酸素補足能の改善と、それによる酸素還元反応活性の向上を初めて定量的に示した。

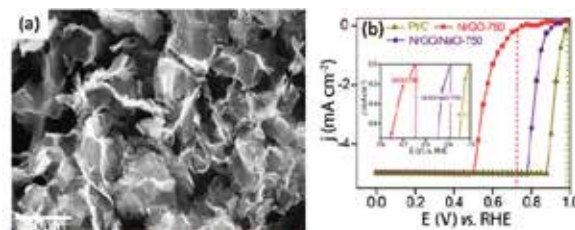


図 1 (a)合成時に NaCl を用いることでスタッキングを避けた三次元的な窒素ドーピンググラフェンの SEM 像。(b)三次元的な窒素ドーピンググラフェン、スタッキングした窒素ドーピンググラフェン、Pt/C 触媒の酸素還元反応活性。

【 2 】

我々は窒素を含有した芳香族分子を吸着させた担体が酸素還元反応触媒として機能を発揮することを示してきた。この分子をベースにボトムアップ的に作製した触媒を用いて、触媒活性の構造依存性を調べたところ、1,10-phenanthroline 構造がより高い活性を持つことが分かった。このボトムアップ触媒を用いて反応素過程の調査を行った。まず 1,10-phenanthroline をカーボンブラック担体に吸着させた触媒を、異なる濃度の硫酸に浸漬し、その前後で XPS 測定を行った。図 2(a)に示すように、硫酸浸漬前には 398.8 eV にピリジン型窒素由来のピークが見られたが、1 M の硫酸浸漬後には、401.7 eV にピリジニウム (N⁺-H) 由来の単一のピークが見られた。これは、1,10-phenanthroline の 2 つの窒素に硫酸中でプロトンが吸着していることを示す。また、硫酸濃度が 0.01 M 近傍でピリジン型窒素からピリジニウムへの移行が起きることから、実効的な pK_a が 2 程度になっていると考えられる。この触媒に 0.8 V vs RHE の電圧を印加し、その後に XPS 測定を行ったところ、図 2(b)に示すように 400 eV 付近に新たなピークが観測された。DFT 計算を援用し、このピークが N-H に由来すると帰属した。これはつまり、反応条件下では一部の窒素が N-H となっていることを示している。DFT 計算によって酸素の吸着過程を調べたところ、窒素に H が吸着していない状態あ

るいは H^+ が吸着した状態では酸素分子の吸着は起こらなかった。一方 N-H が生成した際には触媒分子の π^* 軌道に電子がドープされ、その電子を酸素分子が求電子的に引きつけながら吸着することが分かった。同様の実験を Dibenz-acridine に対して行ったところ、硫酸中では N^+-H に対してカウンターアニオンとして HSO_3^- が吸着していることが示唆された。さらに、電圧印加時にはN-Hの生成が観測された。以上の結果から、窒素ドープカーボン触媒においては、窒素への H^+ 吸着に続き、N-Hの生成が起きることが酸素吸着を促進する上で重要であると考えられる。

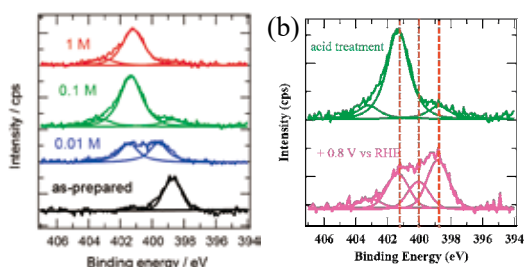


図 2 1,10-phenanthroline/カーボンブラック触媒の(a)硫酸浸漬前後および(b)電圧印加前後のXPS スペクトル。

【 】

CO_2 の水素化によるメタノール生成反応の初期過程において、フォルメート生成効率へ入射 CO_2 の並進および振動エネルギーが及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。具体的には、並進・振動エネルギーを制御した超音速 CO_2 分子線を Cu(111)および Cu(100)の水素吸着表面に照射し、フォルメート生成効率の表面温度、 CO_2 の並進・振動エネルギー依存性を調べた。 CO_2 の並進エネルギー 1.97 eV、ノズル温度 1000 K、Cu 表面温度 120~220 K の条件では、反応確率が表面温度に依存せず、初期反応確率 P_{re} は 2.5×10^{-3} でほぼ一定となった。これは、 CO_2 が Cu 表面にトラップされることなく、表面の水素原子と直接衝突するという Eley-Rideal 型の反応機構を支持している。高压反応器におけるフォルメート生成反応では 353 K の反応条件で $P_{re} \sim 10^{-12}$ であり、 CO_2 の並進・振動エネルギーを上昇させることで反応確率が極めて大きく上昇することが分

かった。さらに、反応確率が CO_2 の並進エネルギーと振動エネルギーのどちらが反応に重要であるかを調べるために、 P_{re} の各エネルギーに対する依存性 (反応効率因子 $\Delta \ln P_{re} / \Delta E$) の比較を行った (図 3)。並進エネルギーに対しては、反応効率因子は $1.6 \sim 2.0 \text{ eV}^{-1}$ であったのに対して、振動エネルギーに対しては 13.4 eV^{-1} と 10 桁以上も値が大きいことが分かった。これは、特に振動エネルギーの増加が反応を効果的に促進させていることを意味する。第一原理計算の結果から、分子振動の中でも特に変角振動モードが反応促進に有効に作用していることが明らかになった。本研究によって、表面の結合生成反応を入射分子の振動が促進する効果が初めて示された。

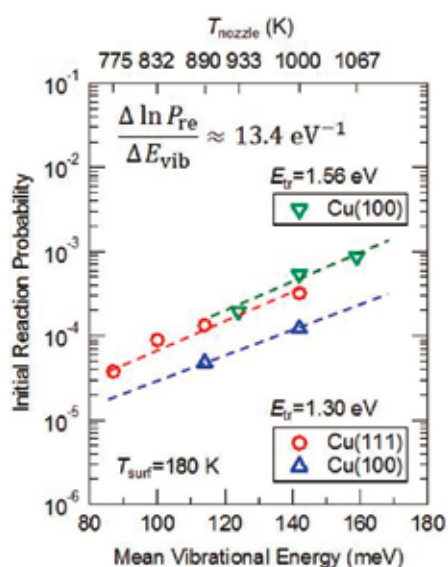


図 3 CO_2 の水素吸着 Cu 表面における初期反応確率の振動エネルギー依存性。

< 学位論文 >

1. 茂木智泰「超音速分子線を用いた Cu 表面での CO_2 の反応ダイナミクス解析」(数理物質科学研究科、物性・分子工学専攻、修士論文、2019.3)
2. 丹治顕人「金および銅単結晶モデル触媒を用いた反応メカニズムの解明」(数理物質科学研究科、物性・分子工学専攻、修士論文、2019.3)
3. 藤野朝日「エタノール改質反応によるホウ化水素シートの触媒特性解明」(数理物質科学研究科、物性・分子工学専攻、修士論文、2019.3)

< 論文 >

1. Santosh K. Singh, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura, “Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen - Doped Carbon Materials”, *Advanced Materials*, 1804297 (2018).
2. Ina Haxhiaj, Sebastian Tigges, Damian Firla, Xiaorui Zhang, Ulrich Hagemann, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Galina Marzun, Stephan Barcikowski, “Platinum nanoparticles supported on reduced graphene oxide prepared in situ by a continuous one-step laser process”, *Appl. Surf. Sci.*, **469**, 811~820 (2019).
3. Kotaro Takeyasu, Tadahiro Fujitani, Junji Nakamura, “Argument on Cu-Zn Active Site for Methanol Synthesis”, *Accounts of Materials & Surface Research* **4** (1), 9-17 (2019).

< 学会発表 >

国際会議

1. Takahiro Kondo, Junji Nakamura, “Catalyst Design for Oxygen Reduction Reaction Using Pyridinic Nitrogen-Doped Carbon Materials”, *233rd ECS Meeting*, Washington State (USA), May 15, 2018. (Oral).
2. Junji Nakamura, “Model catalyst studies of methanol synthesis on Cu/ZnO”, *International Symposium on Spectroscopy and Dynamics at Surface and Interface*, Kyoto University (Kyoto, Japan), May 25, 2018. (Invited)
3. T. Kondo, R. Shibuya, J. Nakamura, “Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for oxygen reduction reaction”, *The World Conference on Carbon (Carbon 2018)*, Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center (Madrid, Spain), June 2, 2018.(Oral)
4. Junji Nakamura, “Model catalyst studies using surface science techniques”, *Tailored surfaces in operando conditions*, Ystad Saltsjöbaden (Sweden), June 11, 2018. (Invited)
5. Junji Nakamura, “Education and research related to energy materials”, *International Conference on Natural Resources and Sustainable Development (ICNRSD)*, Grand Inna Medan (Medan, Indonesia), August 3, 2018. (Invited)
6. Takumi IMABAYASHI, Jiamei QUAN, Taijun KOZARASHI, Tomoyasu MOGI, Takahiro KONDO, Kotaro TAKEYASU, Junji NAKAMURA, “Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surface via Eley-Rideal type mechanism”, *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Pacifico Yokohama (Japan), August 6, 2018. (Poster) (TOCAT8 Poster Prize 受賞 2018年8月9日)
7. Kazuya KIMURA, Kazuma SHIRAISHI, Junji NAKAMURA, Tadahiro FUJITANI, “Production of isoprene by pyrolysis of algae-producing oil derived from squalene”, *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Pacifico Yokohama (Japan), August 7, 2018. (Poster)
8. Moeko FURUKAWA, Riku SHIBUYA, Kotaro TAKEYASU, Junji NAKAMURA, “Bottom-up design of ORR catalyst using pyridinic nitrogen containing molecules and carbon nanotubes”, *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Pacifico Yokohama (Japan), August 7, 2018. (Poster)
9. Takaho AKIMITSU, Riku SHIBUYA, Kotaro TAKEYASU, Takahiro KONDO, Junji NAKAMURA, “Preparation of the model electrode catalyst surface composed by nitrogen containing molecules on graphite surface”, *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Pacifico Yokohama (Japan), August 7, 2018. (Poster)
10. Asahi FUJINO, Hiroaki NISHINO, Ryota ISHIBIKI, Shin-ichi ITO, Tadahiro FUJITANI, Junji NAKAMURA, Hideo HOSONO, Takahiro KONDO, “Catalytic property of hydrogen boride sheets”, *The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8)*, Pacifico Yokohama (Japan), August 7, 2018. (Poster)
11. T. Kondo, R. Shibuya, J. Nakamura, “Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction”, *34th European conference on surface science (ECOSS34)*, Scandinavian Congress Centre, Aarhus (Denmark), August 28, 2018.(Oral)
12. J. Quan, T. Kondo, T. Mogi, T. Imabayashi, J. Nakamura, “Bending vibration-driven activation of

- CO₂ on Cu surfaces”, *34th European conference on surface science (ECOSS34)*, Scandinavian Congress Centre, Aarhus (Denmark), August 30, 2018. (Oral)
13. J. Nakamura, J.M. Quan, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, K. Takeyasu, T. Kondo, “Vibration-driven Reaction of CO₂ on Cu Surfaces via Eley-Rideal Type Mechanism”, *AVS 65th International Symposium & Exhibition*, Long Beach Convention Center (USA), October 24, 2018. (Oral)
 14. Junji Nakamura, “Model study of nitrogen-doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction”, *International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018*, Bayview Hotel Langkawi (Malaysia), October 31, 2018. (Invited)
 15. Kotaro Takeyasu, Yuto Shimoyama, Moeko Furukawa, Samtosh K. Singh, Junji Nakamura “Effective local structure for pyridinic nitrogen in carbon-based ORR catalyst synthesized with a bottom-up approach”, *Southeast Asia Collaborative Symposium on Energy Materials 2018 (SACSEM 2018)*, Univ. Tsukuba (Japan), November 8, 2018. (Invited)
 16. A. Fujino, H. Nisino, R. Ishibiki, S.Ito, T. Fujitani, J. Nakamura, H.Hosono, T. Kondo, “Hydrogen Boride Sheets Showing Catalytic Activity As Solid Acid Catalyst”, *31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018)*, Sapporo Park Hotel (Japan), November 15, 2018.(Poster)
 17. T. Akimitsu, R. Shibuya, K. Takeyasu, T. Kondo and J. Nakamura, “Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Studied with Model Catalysts of Pyridinic-N Containing Molecules on HOPG”, *31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018)*, Sapporo Park Hotel (Japan), November 15, 2018.(Poster)
 18. R. Ishibiki, A. Fujino, T. Goto, H.Nishino, S. Ito, N.T. Cuong, M.Miyauchi, J. Nakamura, H.Hosono, and T. Kondo, “Thermal Stability and Chemical Stability of Hydrogen Boride Sheets”, *31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018)*, Sapporo Park Hotel (Japan), November 16, 2018.(Oral)
- 国内会議
1. 古川萌子, SINGH,Santosh, 武安光太郎, 中村潤児 「ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元触媒のボトムアップデザイン」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 2. 秋光上歩, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児 「ピリジン型窒素含有分子を用いたグラファイト担持モデル電極触媒」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 3. 今林拓海, 全家美, 近藤剛弘, 武安光太郎, 古晒大絢, 茂木智泰, 中村潤児 「分子振動励起で駆動する新規な表面反応素過程」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 4. 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, SINGH, Santosh, 中村潤児 「ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元反応触媒における活性機構」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 5. 藤野朝日, 石引涼太, 西野弘晃, 伊藤伸一, 藤谷忠博, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘 「ホウ化水素シートの触媒特性」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 6. SINGH, Santosh, TAKEYASU, Kotaro, NAKAMURA, Junj “Development of Highly Efficient and Durable Metal-free ORR Catalyst Based on N-doped Graphene and its Composite”, 第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 26 日。(口頭発表)
 7. 木村和哉, 白石一真, 中村潤児, 藤谷忠博 「藻類産生油由来スクアレンの接触分解反応」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 27 日。(口頭発表)
 8. 茂木智泰, 今林拓海, 全家美, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児 「銅表面でのフォルメート生成反応のキネティクスとダイナミクス解析」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校 (北海道)、2018 年 9 月 27 日。(ポスター) (学生ポスター発表賞受賞 2018 年 10 月 3 日)
 9. 丹治顕人, 官亮人, 武安光太郎, 藤谷忠博, 近藤剛弘, 中村潤児 「Zn を蒸着した Cu(111)表面上での二

- 酸化炭素水素化によるメタノール合成の反応メカニズムと活性点」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校（北海道）、2018 年 9 月 27 日。（ポスター）
10. 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘「ホウ化水素シート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製」、第 122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校（北海道）、2018 年 9 月 27 日。（ポスター）
 11. 中村潤児「表面科学的手法による窒素ドーブカーボン触媒の機能解析」、第 10 回岩澤コンファレンス サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学、慶應義塾大学日吉キャンパス（神奈川）、2018 年 10 月 9 日。（招待講演）
 12. 木村和哉, 白石一真, 中村潤児, 藤谷忠博「藻類産生油由来スクアレンの接触分解反応」、創立 60 周年記念東京大会（第 48 回石油・石油化学討論会）、タワーホール船堀（東京）、2018 年 10 月 17 日。（口頭発表）
 13. 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「ピリジン型窒素含有分子吸着 HOPG モデル触媒における窒素の電子状態」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場（兵庫）、2018 年 11 月 19 日。（ポスター）
 14. 今林拓海, 全家美, 茂木智泰, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「銅単結晶表面でのフォルメートの生成挙動および反応特性」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場（兵庫）、2018 年 11 月 19 日。（ポスター）
 15. 茂木智泰, 全家美, 今林拓海, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「銅単結晶表面における CO₂ からのフォルメート生成反応」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場（兵庫）、2018 年 11 月 21 日。（口頭発表）
 16. 丹治顕人, 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児「Zn/Cu(111)表面でのメタノール合成反応の素過程」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場（兵庫）、2018 年 11 月 21 日。（口頭発表）
 17. 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, シンサントーシュ, 中村潤児「ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元反応触媒の活性における電子状態効果」、2018 年日本表面真空学会学術講演会、神戸国際会議場（兵庫）、2018 年 11 月 21 日。（口頭発表）
 18. 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘「ホウ化水素シート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 19. 丹治顕人, 菅亮人, 武安光太郎, 藤谷忠博, 近藤剛弘, 中村潤児「二酸化炭素水素化によるメタノール合成における Cu(111)表面に蒸着した Zn の寄与」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 20. 藤野朝日, 伊藤伸一, 西野弘晃, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘「ホウ化水素シートの触媒特性解明」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 21. 古川萌子, 渋谷陸, 武安光太郎, 中村潤児「酸素還元反応窒素ドーブカーボン触媒における 1,10-フェナントロリン型局所構造の水素化機構」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 22. 今林拓海, 茂木智泰, 古晒大絢, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児「Cu 単結晶表面における CO₂ からのフォルメート生成反応素過程の解明」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 23. 金成翔, 武安光太郎, 中村潤児「酸素還元触媒活性における分子スケール濡れ性変化の効果」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 11 月 30 日。（ポスター）
 24. 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, Santosh. K. Singh, 中村潤児「芳香族分子をベースとした酸素還元反応触媒の活性構造」、表面・界面スペクトロスコーピー2018、五浦温泉観光ホテル（茨城）、2018 年 12 月 1 日。（口頭発表）
 25. 古川萌子, 渋谷陸, 武安光太郎, 中村潤児「ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元触媒のボトムアップデザイン」、第 28 回日本 MRS 年次大会、北九州国際会議場・西日本総合展示場（福岡）、2018 年 12 月 19 日。（口頭発表）
 26. 中村潤児「燃料電池に用いる白金代替炭素電極触媒の機能解明と材料設計」、日本学術振興会第 183 委員会 第 47 回研究会「水とエネルギー」、高砂熱学工業株式会社 大会議室 2（東京）、2019 年 2 月 19 日。（招待講演）

神原貴樹、桑原純平

<研究成果>

当研究室では、環境・省エネルギー関連の電子・光機能物質の創製と応用をターゲットとして研究を行っている。本年度は、高分子半導体として機能する共役高分子材料の簡便な合成手法の開発と、持続生産可能な原料を利用した材料合成の方法論の開拓を行った。

【 1 】不活性ガス雰囲気が必要としない直接的アリール化重合 —大気下での高分子半導体合成技術の開発—

π 共役高分子は高分子半導体として機能することから、近年、有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの光電子デバイスへの応用が期待され、国内外で広範な研究が進められている。我々は近年、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点として利用する炭素-炭素結合生成反応に注目し、 π 共役高分子を効率よく合成する手法の開発に取り組んでいる。この合成に使われる活性の高い触媒や中間体の多くは、酸素や水分に対して不安定であり、通常、大気下では目的の高分子を合成することはできない。そのため、これらの合成は、一般に脱水処理された有機溶媒を用いて不活性ガス雰囲気下で実施される。そこで本年度は、大気下で高分子半導体を合成するための合成技術の開発を行った。

種々合成条件を検討した結果、重合に使用する有機溶媒の沸点以上の温度で反応を行うと、溶媒中の溶存酸素が効率よく除去されることが分かった。これにより、溶媒の脱水処理や不活性ガス雰囲気などの従来必須とされてきた合成条件が必要なくなり、大気下での実験操作で簡単に高分子半導体が効率よく合成できることが明らかとなった(図 1)。さらに、この重合で得られる高分子を有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池に実装し、発光材料や p 型半導体材料として機能することを確認した。これにより、本合成手法が高分子半導体の合成技術として利用可能であることが実証された。

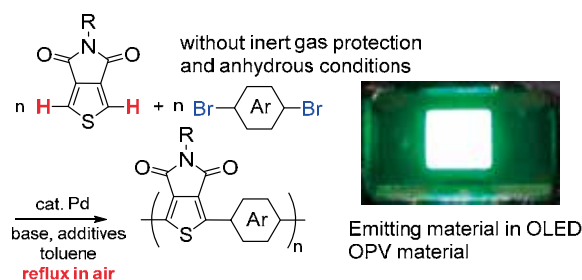


図 1 大気下での簡便な高分子半導体の合成

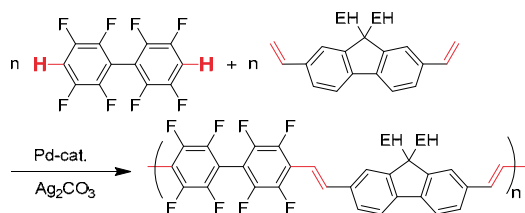
一般に、脱水有機溶媒や不活性ガスの使用は、費やす時間と労力の増加の要因となるとともに、製造装置の複雑化や大型化を必要とする。本合成手法は、コストのみならず、製造装置の観点からも優位性が高く、従来法よりもさらに低コスト・省資源な高分子半導体の合成技術として期待できる。

【 2 】直接的アルケニル化反応によるアリーレンビニレン型高分子半導体の合成

我々は近年、芳香族化合物の C-H 結合を直接反応点として高分子半導体を効率よく合成する手法の開発に取り組んでいる。この合成戦略の中で、芳香族化合物とビニル化合物を直接連結する直接的アルケニル化反応によるアリーレンビニレン型 π 共役高分子の合成について報告した(*Polym. Chem.* **2016**, *7*, 2775)。この反応は、芳香族化合物とビニル化合物の酸化的 C-H/C-H クロスカップリング反応であり、溝呂木-Heck 反応に替わる高分子半導体合成技術として期待できる。本年度の研究では、この合成法におけるモノマーの適用範囲の拡張を図った。

これまでの研究から、ポリフルオロベンゼンのような電子不足の芳香族モノマーでは、C-H 結合における反応が効率よく進行することが確認されている。これを直接的アルケニル化反応に活かすことで、4-メチルスチレンとのクロスカップリング反応が効率よく進行した。特に、Pd 触媒を安定化するペンタフルオロチオアニソール(PFTA)などを添加することで、高い選択性と結合性の効率化が達成できた。次に、この反応を重縮合に適用して最適化し、結合位置・

幾何構造が制御されたアリーレンビニレン型 π 共役高分子を得た(Scheme 1)。得られポリマーを有機 EL 素子に実装することで、素子の発光層として機能することを確認した (図 2)。



Scheme 1 直接的アルケニル化重縮合

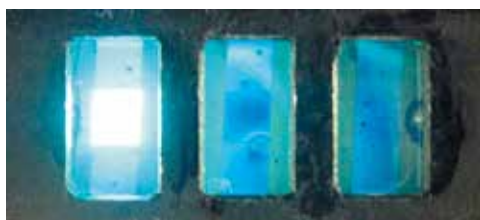
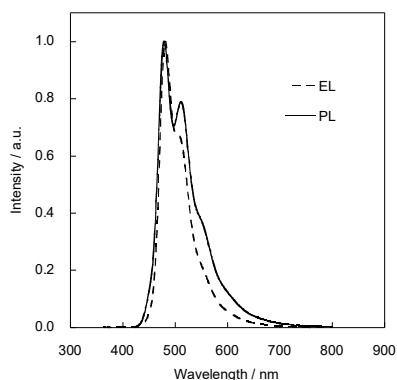


図 2 有機 EL 素子特性の評価

この合成法では、モノマーに配向基を導入する必要がなく、芳香族モノマーとジビニルモノマーから直接アリーレンビニレン型 π 共役高分子を合成できることから、今後さらに多様な高分子半導体の合成が期待される。

【 3 】オレイン酸の化学転換による反応性ポリオレフィンの合成 —バイオマス資源を利用した機能性高分子の開発—

光合成によって増殖する藻類が生み出すオイルは高い生産性を有することから、石油など

の化石燃料の代替(バイオ燃料)への利用が期待され、持続生産可能な炭素資源として注目されている。我々は近年、藻類オイルの研究を、新たに高分子化学・触媒化学と融合させて、藻類由来の新たな化学生産プロセスを創出する研究に取り組んでいる。本年度は、植物産生の長鎖不飽和脂肪酸であるオレイン酸の化学転換に注目した。オレイン酸はオリーブ油などの主成分であり天然に豊富に存在する脂肪酸であるとともに、藻類の一つのクロレラが生産する油脂の主成分でもある。さらに近年では、遺伝子組み換えや重イオンビーム照射などによる変異体の生成により、高効率なオレイン酸生産性を持つクロレラ株が見出され、椿油の代替品の生産も始まりつつある。

オレイン酸は、Pd 錯体触媒を用いる脱カルボキシル化反応により高収率で長鎖不飽和炭化水素(MO)へと転換できる。MO は末端と内部に二重結合を有することから、末端の α -オレフィン部位でのみ重合を進行させることにより、側鎖に反応性の内部オレフィンを有する新規のポリオレフィン(PO)が生成できる。モデル反応による重合触媒の探索の結果、Zr 錯体系の触媒を用いることで、末端の α -オレフィン部位でのみ効率よく重合が進行することが分かった。さらに、Zr 錯体の配位子を適切に選択することで、生成するポリマーの立体規則性の制御も可能であり、ほぼ完全にイソタクチック選択的に重合が進行することも確認できた(図 3)。

生成した PO は室温では粘性のあるオイル状態で存在する。一方、これをガラス板などの基板上に塗布し、100 °C 以上で加熱すると硬く透明なフィルムへと変化し、熱硬化性が発現した。これは、側鎖の内部オレフィンが大気中の酸素と反応し、架橋構造を形成するためである。PO をガラス基板に挟み込み、熱硬化後の引張せん断試験を行ったところ、50 N(0.16 N/mm²)程度の接着性が確認された。

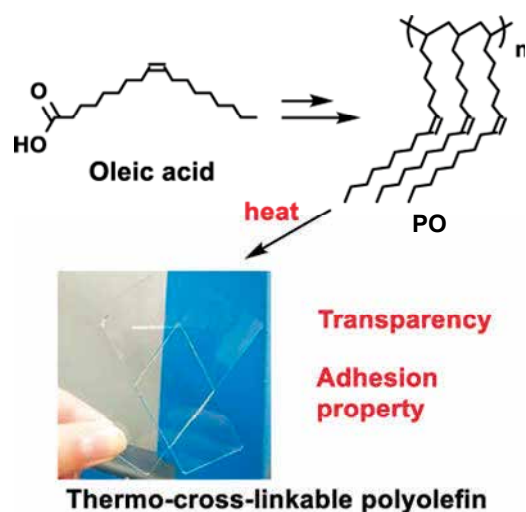


図3 オレイン酸を原料とする熱硬化性バイオプラスチックの開発

本研究では、植物産生のオレイン酸から新しい反応性ポリオレフィンが合成できることが確認された。藻類バイオマス資源から得られる油脂の多くは、石油化学原料からは容易には得られない特徴的な化学構造を有する。従って、これらの合成技術・材料開発を進めることで、藻類バイオマス資源ならではの新しいバイオプラスチックの創出が期待できる。

<論文>

1. Alanna Faradhiyani, Qiao Zhang, Keisuke Maruyama, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Synthesis of bithiazole-based semiconducting polymers via Cu-catalysed aerobic oxidative coupling, *Mater. Chem. Front.*, **2**, 1306-1309 (2018).
2. Takeshi Yasuda, Hideaki Aoki, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, Organic Light-Emitting Diodes Using Octafluorobiphenyl-Based Polymer Synthesized by Direct C-H/C-H Cross Coupling Reaction, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 323-327 (2018).
3. Akito Ichige, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Jun-Chul Choi, and Takaki Kanbara, Facile Synthesis of Thienopyrroledione-based π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation under Aerobic Conditions, *Macromolecules*, **51**, 6782-6788

(2018).

4. Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, and Takaki Kanbara, Synthesis of Polyfluoro Arylene-based Poly(arylenevinylene)s via Pd-catalyzed Dehydrogenative Direct Alkenylation, *Macromol. Rapid Commun.*, **39**, 1800414 (2018).
5. Kazuhisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, Synthesis and characterization of a thermally cross-linkable polyolefin from oleic acid, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **57**, 85-89 (2019).
6. Norihisa Fukaya, Tomoteru Mizusaki, Kouhei Hatakeyama, Yuto Seo, Yuuya Inaba, Kazuhiro Matsumoto, Vladimir Ya. Lee, Yukio Takagi, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Yoong-Kee Choe, and Jun-Chul Choi, [Pd(4-R3Si-IPr)(allyl)Cl], a Family of Silyl-Substituted Pd-NHC Complexes: Catalytic Systems for the Buchwald-Hartwig Amination, *Organometallics*, **38**, 375-384 (2019).
7. Kazuhisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, Postfunctionalization of reactive polyolefins derived from fatty acids, *React. Funct. Polym.*, **139**, 17-24 (2019).

<著書>

1. 藤本 信貴, 桑原 純平, 神原貴樹, “生物の優れた機能から着想を得た新しいものづくり—バイオミメティクスからの発展—” (分担, 第1編材料, 第3章 26-36頁), シーエムシー出版 (2018).

<総説・解説>

1. Junpei Kuwabara and Takaki Kanbara, Facile Synthesis of π -Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 152-161 (2019).
2. Junpei Kuwabara, Direct arylation polycondensation for synthesis of optoelectronic materials, *Polym. J.*, **50**, 1099-1106 (2018).
3. 桑原純平、直接アリール化重縮合による共役高分子材料の合成、化学と工業、11月号、(2018).

4. 桑原純平、有機薄膜太陽電池の実用化を支える材料合成技術、ケミカルエンジニアリング、9月号、(2018).

<学会発表>

国際会議

1. Takaki Kanbara, Hideaki Aoki, Hitoshi Saito, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, "Synthesis of conjugated polymers containing octafluorobiphenylene unit via Pd-catalyzed cross-dehydrogenative-coupling reaction", macro2018, Cairns, Australia, 2018.7.2
2. Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, "Direct Arylation Polycondensation: Facile Synthesis Of conjugated Polymers for OPV Application", icism2018, Busan, Korea, 2018.7.2
3. Kaho Yamaguchi, Kazuma Yamawaki, Takuya Kimura, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Yoshinobu Nishimura, Takaki Kanbara, "Dimer emission of a cationic Pt(II) complex through hydrogen bonding interaction", ICC2018, Sendai, Japan, 2018.7.31 (poster)
4. Junpei Kuwabara, Kaho Yamaguchi, Kazuma Yamawaki, Takeshi Yasuda, Yoshinobu Nishimura, Takaki Kanbara, "Modulation of the emission mode of a pincer Pt(II) complex via intermolecular interactions", ICC2018, Sendai, Japan, 2018.8.1
5. Kazuhisa Ohtake, Yusuke Onose, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, "Synthesis of a thermo-cross-linkable polyolefin from oleic acid by organometallic catalysts", ICC2018, Sendai, Japan, 2018.7.31 (poster)
6. Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, "The Mechanistic study of Cross Dehydrogenative Coupling (CDC) Reaction: Role of Ag Salts in CDC", ICC2018, Sendai, Japan, 2018.8.2 (poster)
7. Yusuke Onose, Kazuhisa Ohtake, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, "Conversion of oleic acid to thermos-cross-linkable polyolefin and its water repellency", TGSW2018, Tsukuba, Japan, 2018.9.20 (poster)
8. Yuto Shimoyama, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara,

"The Mechanistic study of Cross Dehydrogenative Coupling (CDC) Reaction: Role of Ag Salts in CDC", TGSW2018, Tsukuba, Japan, 2018.9.20 (poster)

9. Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, "Direct Arylation Polycondensation: Facile Synthetic Approach for π -Conjugated Polymers, π -System Figuration", European-Japanese Workshop 2018, Dubrovnik, Croatia, 2018.11.5
10. Takaki Kanbara, "Direct arylation polycondensation: simple access to semiconducting polymers", ICP2018, Hiroshima, Japan, 2018.12.7 (Invited)
11. Xi Chen, Akito Ichige, Junpei Kuwabara, Takeshi Yasuda, Takaki Kanbara, "Facile Synthesis of Conjugated Polymers via Direct Arylation Polycondensation under Aerobic Conditions", 1st Glowing Polymer Symposium in KANTO, Tokyo, Japan, 2018.12.15
12. Junpei Kuwabara, Zong Yang Zhou, Goki Hiruta, Takaki Kanbara, "Synthesis of substituted athrazoline and phenanthroline via three-component reaction", 7th International Symposium on π -System Figuration, Toyonaka, Japan, 2019.3.29 (poster)

国内会議

1. 桑原 純平「直接アリール化重縮合を用いた含ビチアゾール共役高分子の合成と特性評価」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 24 日 (受賞講演) .
2. 大嶽 和久、小野瀬 悠佑、桑原 純平、神原 貴樹「植物油を原料としたポリオレフィンの化学修飾と機能性材料への展開」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 23 日.
3. 出口 理沙、桑原 純平、神原 貴樹「ビチアゾール含有 π 共役高分子の配位能を用いた発光特性制御」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 24 日 (ポスター) .
4. 青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応による非対称な AB 型モノマーの重合」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 24 日 (ポスター) .
5. 田中 智恵、青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、

- 神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング重合によるテトラフルオロベンゼン骨格を含む三成分系共役高分子の合成」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 24 日（ポスター）。
6. 江 鑫、桑原 純平、神原 貴樹「ベンゾジチオフェン-4,8-ジオンの直接アリール化重縮合によるドナーアクセプターポリマーの合成」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 24 日（ポスター）。
 7. 小野瀬 悠佑、大嶽 和久、桑原 純平、神原 貴樹「オレイン酸を原料とした熱硬化性ポリオレフィンの合成とその撥水性の評価」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 25 日（ポスター）。
 8. 大井 香穂、大石 修平、桑原 純平、福田 隆史、渡辺 秀夫、渡辺 信、神原 貴樹「藻類オイル・硫黄ハイブリッドポリマーの赤外光学用材料への応用」第 67 回高分子学会年次大会、名古屋、2018 年 5 月 25 日（ポスター）。
 9. 桑原 純平、浅井 遥香、丸本 一弘、安田 剛、神原 貴樹「直接アリール化重縮合を利用した高純度な共役高分子の合成と光電変換特性」第 67 回高分子討論会、札幌、2018 年 9 月 14 日。
 10. 田中 智恵、青木 英晃、齋藤 仁志、桑原 純平、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成」第 67 回高分子討論会、札幌、2018 年 9 月 14 日。
 11. 大井 香穂、大石 修平、桑原 純平、福田 隆史、渡辺 信、神原 貴樹「硫黄・藻類オイル・テルペンを原料とした樹脂合成と物性評価」第 67 回高分子討論会、札幌、2018 年 9 月 13 日。
 12. 桑原 純平「共役高分子の合成手法の開発」第 5 回 π 造形科学若手研究会、蒲郡、2018 年 10 月 6 日。
 13. 市毛明斗、桑原純平、神原貴樹「室温での直接的アリール化重縮合による共役系高分子の合成」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、東京、2018 年 10 月 23 日（ポスター）。
 14. 丸山啓輔、桑原純平、神原貴樹「銅触媒を用いたベンゾビスチアゾール誘導体の酸素酸化重合」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、東京、2018 年 10 月 24 日（ポスター）。
 15. 鈴木佳太、桑原純平、神原貴樹「脱水縮合によるアジン結合形成を利用した π 共役高分子の合成」第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、東京、2018 年 10 月 23 日（ポスター）。
 16. 市毛明斗、桑原純平、神原貴樹「室温での直接的アリール化重縮合による共役系高分子の合成」第 33 回 高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 17. 大石修平、大井香穂、桑原純平、面田亮、相原雄一、渡邊信、神原貴樹「単体硫黄と藻類産生オイルを原料とする高分子の合成と特性評価」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 18. 小野瀬悠佑、大嶽和久、桑原純平、神原貴樹「オレイン酸を原料とした熱硬化性ポリオレフィンの合成と撥水性の評価」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 19. 下山雄人、桑原純平、神原貴樹「脱水素型クロスカップリング反応のメカニズム解明と効率的な反応系の開発」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 20. 出口 理沙、桑原 純平、神原 貴樹「ピチアゾール含有 π 共役高分子の配位能を用いた発光特性制御」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 21. 丸山 啓輔、桑原 純平、神原 貴樹「銅触媒を用いたベンゾビスチアゾール誘導体の酸素酸化重合」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 22. 江 鑫、桑原 純平、神原 貴樹「ベンゾジチオフェン-4,8-ジオンの直接アリール化重縮合によるドナーアクセプターポリマーの合成」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 23. 大井香穂、大石修平、桑原純平、福田隆史、渡邊信、神原貴樹「硫黄・藻類オイル・テルペンを原料とした樹脂合成と物性評価」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018 年 11 月 1 日（ポスター）。
 24. 佐藤 亮太、桑原 純平、神原 貴樹「安定性と汎用性を兼ね備えた Pd 触媒前駆体の開発」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい

- い、2018年11月1日（ポスター）。
25. 田中 智恵、桑原 純平、神原 貴樹「脱水素型クロスカップリング反応に基づく三成分系共役高分子の合成」高分子学会関東支部茨城地区若手の会交流会、つくばみらい、2018年11月1日（ポスター）。
 26. 江 鑫、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「ベンゾジチオフェン-4,8-ジオンの直接アリアル化重縮合による OPV 材料の合成と評価」第 27 回ポリマー材料フォーラム、東京、2018年11月21日（ポスター）。
 27. 大石 修平、大井 香穂、桑原 純平、渡邊 信、面田 亮、相原 雄一、神原 貴樹「硫黄と藻類産生オイルを原料とするリチウム硫黄電池正極材料の開発」第 27 回ポリマー材料フォーラム、東京、2018年11月21日（ポスター）。
 28. 市毛 明斗、桑原 純平、安田 剛、神原 貴樹「溶媒精製や不活性雰囲気が必要としない直接的アリアル化重縮合の開発」第 27 回ポリマー材料フォーラム、東京、2018年11月22日（ポスター）。
 29. 鈴木佳太、桑原純平、神原貴樹「アジン結合を有する π 共役高分子の合成法の最適化と半導体材料への応用」日本化学会 第 99 春季年会、神戸、2019年3月16日。
 30. 佐藤亮太、桑原純平、神原貴樹「異種の単座リン配位子を有する空気に安定な Pd(0)触媒前駆体の合成」日本化学会 第 99 春季年会、神戸、2019年3月16日。
 31. 下山雄人、桑原純平、神原貴樹「Pd/Ag 系脱水素型クロスカップリング反応のメカニズム解明と Ag 塩の役割」日本化学会 第 99 春季年会、神戸、2019年3月16日。
 32. 大野茜、桑原純平、神原貴樹「長鎖アルキル基を有するピンサー型白金錯体が形成する集合体の経時変化」日本化学会 第 99 春季年会、神戸、2019年3月16日（ポスター）。

鍋島達弥、中村貴志

<研究成果>

動的共有結合や配位結合を利用した自己集積により、種々の特異な構造をもつ超分子の合成や、優れた発光特性を持つ新規なジピリン典型元素錯体の合成に成功した。これらの成果は、外場応答性やセンシングや光増感などの高度な機能に展開しうる重要な知見である。

【 1 】ねじれた形状をもつ大環状パラジウム 6 核錯体

ねじれ形状をもつ大環状分子は、その骨格に由来する特異な分子認識能を示し、また分子認識に伴う構造変換による CD や CPL などの光学特性の変化を用いたキラルセンシングなどへの応用が期待されており、重要な研究対象である。我々は、ユニークなねじれ形状を持つ大環状パラジウム 6 核錯体 $[1Pd_6L_6]^{6+}$ の合成とその構造解析を行った (図 1)。エチレングリコール系の側鎖を導入した両官能性単量体 **2** のオリゴマー環化反応により、hexapap **H₆1** を合成した。次に、環状 6 量体配位子 **H₆1** をテトラフルオロホウ酸テトラキス(アセトニトリル)パラジウム(II)と反応させることでパラジウム 6 核錯体 $[1Pd_6L_6](BF_4)_6$ を得た。

4-tert-ブチルピリジン(tbp)をパラジウム 6 核錯体に対して 6 当量加えると、tbp が各パラジウムに 1 分子ずつ配位した tbp 結合体が生成した。tbp 結合体の構造について、¹H NMR および各種 2 次元 NMR、質量分析、分子力場計算により詳細な解析を行い、分子全体が C₂ 対称にねじれた形状を取っていることが示された。また、キラルなアニオンである Δ-TRISPHAT を tbp 結合体に加えると、パラジウム 6 核錯体の環状骨格のねじれの向きに由来したエナンチオマーに対応する、2 種類のジアステレオマーの関係にあるイオン対が生成することが、¹H NMR および CD 測定により示された。

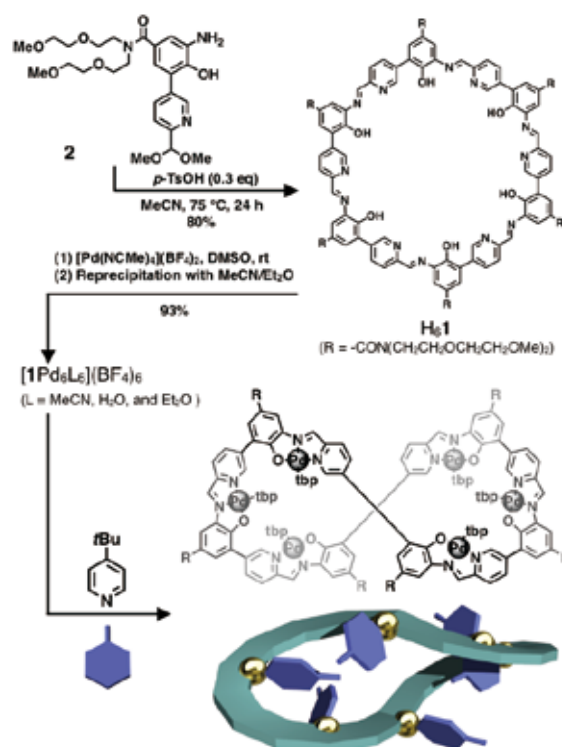


図1 環状配位子 hexapap **H₆1** およびそのパラジウム 6 核錯体の合成と、4-tert-ブチルピリジン結合体のねじれ形状

【 2 】アミド基を 7 つ導入したβ-シクロデキストリン誘導体の合成と多点水素結合による分子認識

天然の受容体タンパクは、結合ポケットにおける多点水素結合により精密な分子認識を実現しており、中でも主鎖のアミド基は重要な役割を果たしている。これに倣い、アミド基を複数導入した人工のホスト分子が数多く報告されているが、そのほとんどはアミド基が対称的に配置された骨格を有している。我々は、7 つのピラノース環にアミド基を直接導入した新規なβ-シクロデキストリン誘導体 **3a**, **3b** を合成した (図 2)。p-トリルアミド基を導入した **3b** は、アミド基同士の分子内水素結合および多数の芳香環の立体的な制約のためにユニークに歪んだ環骨格を有していた。**3a**, **3b** は、ホスホン酸水素イオンやリン酸水素イオンなどのリンオキシ酸モノアニオンを高い結合定数 ($K_a > 10^3$ – 10^4 M⁻¹, CDCl₃ or DMSO-*d*₆, 298 K) で認識した。PhPO₃H⁻を包接した **3b** の X 線結晶構造では、計 4 つのアミドプロトンが

PhPO₃H⁻の3つの酸素原子に対して水素結合ドナーとして作用する一方、1つのアミドのカルボニル酸素が PhPO₃H⁻の酸性プロトンに対して水素結合アクセプターとして働いていた(図2)。残りの2つのアミド基は分子内水素結合によって、環骨格のコンフォメーション固定に寄与していた。すなわち、**3b**は合成的に等価な7つのアミド基を有するにも関わらず、それぞれの官能基が非対称に配置され個別の役割を果たす内部空間を形成し、精密な分子認識を実現することが示された。

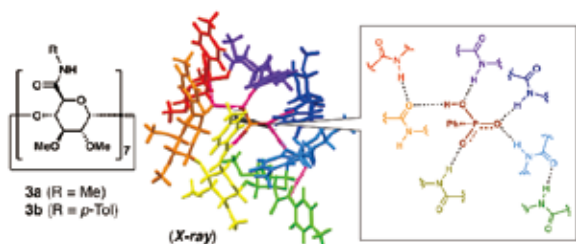


図2 アミド基を7つ導入したシクロデキストリン**3a**, **3b**の構造式と、(PhPO₃H⁻)_c**3b**のX線結晶構造

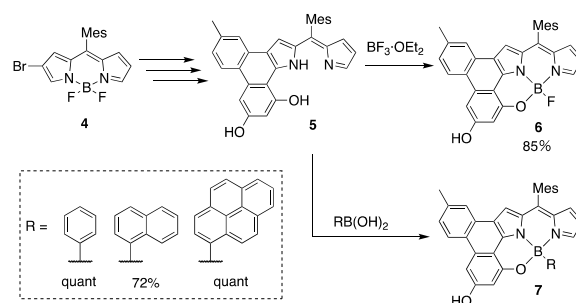
【3】フェナントレンが縮環したN₂O型BODIPY

キラルなジピリンのホウ素錯体(BODIPY)はその高い発光特性に加え、円二色性や円偏光発光を示すことからキラルセンシングなどへの応用が期待される。そのためには赤色から近赤外領域に対する吸収や発光、円二色性を示すBODIPYの開発が求められる。そこで、ジピリンの3位に α -フェノキシ基を導入したN₂O型BODIPYに着目し、フェナントレンの縮環によって π 電子系を拡張したキラルN₂O型BODIPYの合成(式1)とその光学的特性について調べた。N₂O型BODIPYの前駆体となるN₂O型ジピリン**5**はBODIPY**4**から3段階で合成した。N₂O型ジピリン**5**に対してBF₃·OEt₂やアリールボロン酸を作用させることによってホウ素上にフッ素や様々なアリール基が導入されたN₂O型BODIPY**6**, **7**を得た。

N₂O型BODIPY**6**, **7**は赤色領域に、 π - π^* 遷移に由来する強い吸収を示し、ホウ素上の置換基によって波長を制御できることがわかった。また、**6**, **7**化合物は近赤外に及ぶ発光を示す。さ

らに、N₂O型ジピリンホウ素錯体**7**(R = Ph)についてはキラル分割に成功し、それぞれの異性体が円二色性を示すことが明らかになった。**7**はトルエン中50℃においてもキラル反転によるラセミ化を起こさないことから、**7**はかなり剛直な不斉構造をもっていることが明らかとなった。

式1 N₂O型BODIPY**6**, **7**の合成



【4】特異な8の字構造を有する発光性大環状オリゴジピリン亜鉛錯体

複数のジピリン錯体を柔軟な環状骨格に組み込んだ大環状オリゴジピリン錯体は、その柔軟性を反映した特異な構造に付随して、通常の単核ジピリン錯体では得られない興味深い性質を示すことから、注目を集めている。そこで我々は m -フェニレンリンカーで連結した柔軟な大環状ジピリン4量体H₄L⁴と亜鉛(II)イオンとを錯形成させることで、大環状ジピリン亜鉛4核錯体[L⁴Zn₄(OAc)₂(OH)₂]を合成した(図3a)。単結晶X線構造解析および各種NMR測定から、大環状骨格はリンカーの柔軟性によって8の字にねじれた非対称な構造を有していることがわかった(図3b)。また、分子内のジピリン亜鉛錯体ユニットは水酸化イオンおよび酢酸イオンによって架橋されており、これが8の字構造の安定化に寄与していた。この架橋型構造は従来のジピリン亜鉛錯体では得られなかった初めての構造である。さらに、錯体はトルエンおよびクロロホルム中で高効率な橙色発光を示した。DFTおよびTD-DFT計算から、大環状ジピリン骨格の非対称な8の字構造が錯体の高効率発光に寄与している可能性が示唆された。

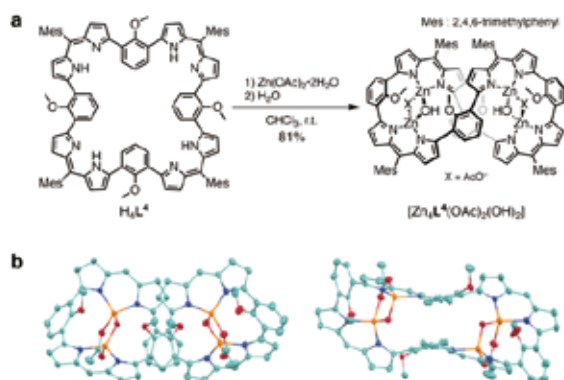


図 3 (a)環状ジピリン配位子 H_4L^4 を用いた特異な 8 の字構造を有する亜鉛錯体 $[L^4Zn_4(OAc)_2(OH)_2]$ の合成 (b) $[L^4Zn_4(OAc)_2(OH)_2]$ の X 線結晶構造

<論文>

- S. Akine, T. Onuma, and T. Nabeshima, “A Novel Graphite-like Stacking Structure in a Discrete Molecule and its Molecular Recognition Behavior”, *New J. Chem.*, **42**, 9369–9372 (2018). (Back Cover)
- Y. Gobo, R. Matsuoka, Y. Chiba, T. Nakamura, and T. Nabeshima, “Synthesis and Chiroptical Properties of Phenanthrene-Fused N_2O -Type BODIPYs”, *Tetrahedron Lett.*, **59**, 4149–4152 (2018).
- T. Hojo, T. Nakamura, R. Matsuoka, and T. Nabeshima, “Uniquely Folded Shapes, Photophysical properties, and Recognition Abilities of Macrocyclic BODIPY Oligomers”, *Heteroat. Chem.*, **29**, e21470 (2018).
- A. Asaithambi, D. Okada, G. Prinz, H. Sato, A. Saeki, T. Nakamura, T. Nabeshima, Y. Yamamoto, and A. Lorke, “Polychromatic Photoluminescence of Polymorph Boron Dipyrromethene Crystals and Heterostructures”, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 5061–5066 (2019). (Front Cover)
- M. Saikawa, T. Noda, R. Matsuoka, T. Nakamura, and T. Nabeshima, “Heterodinuclear Group 13 Element Complexes of N_4O_6 -Type Dipyrin with an Unsymmetrical Twisted Structure”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 766–769 (2019). (Cover Feature)
- S. Akine, M. Miyashita, and T. Nabeshima, “A Closed Metallomolecular Cage that can Open its Aperture by Disulfide Exchange”, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1432–1435 (2019). (Front Cover)
- T. Hojo, R. Matsuoka, and T. Nabeshima, “A Conformationally Flexible Macrocyclic Dipyrin Tetramer and Its Unsymmetrically Twisted Luminescent Zinc(II) Complex”, *Inorg. Chem.*, **58**, 995–998 (2019). (Supplementary Cover)
- Y. Sakata, S. Chiba, M. Miyashita, T. Nabeshima, and S. Akine, “Ligand Exchange Strategy for Tuning of Helicity Inversion Speeds of Dynamic Helical Tri(saloph) Metallocryptands”, *Chem. Eur. J.*, **25**, 2962–2966 (2019). (Front Cover)
- A. Nagai, T. Nakamura, and T. Nabeshima, “A Twisted Macrocyclic Hexanuclear Palladium Complex with Internal Bulky Coordinating Ligands”, *Chem. Commun.*, **55**, 2421–2424 (2019). (Inside Front Cover)
- T. Nakamura, S. Yonemura, and T. Nabeshima, “Synthesis of Per(5- N -Carboxamide-5-Dehydroxyl-methyl)- β -cyclodextrins and Their Selective Recognition Ability Utilizing Multiple Hydrogen Bonds”, *Chem. Commun.*, **55**, 3872–3875 (2019). (Inside Front Cover)

<総説>

- R. Matsuoka and T. Nabeshima, “Functional Supramolecular Architectures of Dipyrin Complexes”, *Front. Chem.*, **6**, 349 (2018).

<学会発表>

国際会議

- Tatsuya Nabeshima, Daisuke Taguchi, Makoto Saikawa, Sousuke Saino, Takashi Nakamura, Hiroaki Horiuchi “Synthesis and Unique Optical Properties of Thiophenyl and Selenophenyl BODIPYs” *28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-28)*, Tokyo Tech Front on the Ookayama Campus at Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo, August, 26-31, 2018 (Poster)

2. Tatsuya Nabeshima “Design, Synthesis and Novel Functions of BODIPY Derivatives” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.4-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (oral)
 3. Akinobu Sumiyoshi, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Synthesis of Functional Main-Group-Element Complexes of N₂O₄-Type Dipyrrins” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 4. Takuma Morozumi, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Supramolecular Self-Assembly of Helical Metal Complexes with a Tetrapodal Scaffold” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 5. Shinnosuke Tsukuda, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima “Synthesis of Macrocyclic Saloph-belt Ligands From a Bifunctional Monomer and Function of Their Mn Complexes” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 6. Akira Nagai, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima “Synthesis and Uniquely Twisted Shape of a Macrocyclic Hexanuclear Palladium Complex with Labile Coordination Sites in Its Inner Cavity” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 7. Sou Himori, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Kinetic Control of Pseudorotaxane Formation by Bowl-Shaped Cyclic BODIPY Trimer” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 8. Tomohiro Hojo, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Synthesis and Properties of a Tetranuclear Zinc Complex of a Macrocyclic Dipyrrin Tetramer” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 9. Keita Muto, Ryota Matsuoka, Tatsuya Nabeshima “Construction of Supramolecular Tetrahedral Cages via Dynamic Assembly Utilizing Triple Helical Complexes” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 10. Takuma Kawashima, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima “Synthesis of Supramolecular Cages Based on Schiff-base Formation Using a Tris(2-pyridylmethyl)amine Derivative” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 11. Sota Yonemura, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima “Selective Anion Recognition by Multiple Hydrogen Bonds with Amide Groups Accumulated on β-Cyclodextrin” *Tsukuba Global Science Week (TGSW) 2018, Session No.7-1*, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, September 20-22, 2018 (Poster)
 12. Takashi Nakamura “Construction of Elaborate Giant Molecules via Coordination-driven Desymmetrization Self-assembly” *The 2nd International Symposium on Coordination Asymmetry*, The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo, November 15, 2018 (Invited)
 13. Tatsuya Nabeshima “Unique Functions of Complexes of Oligodipyrrins and Oligoimines” *The 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry*, Yokkaichi Shoko-kaigi sho, Yokkaichi, Mie, October 31 – November 2, 2018 (Invited)
 14. Tatsuya Nabeshima "Functional Supramolecular Systems by Using Coordination and/or Dynamic Covalent Bonds" Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia, Naha, Okinawa, February 28 – March 3, 2019 (Invited)
- 国内会議
1. 中村貴志、川島侑人、鍋島達弥「2,2'-ビピリジンを導入した三角形大環状配位子および配位サイトを精密集積した多核錯体の合成」第16回ポスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム (SHGSC2018)、

- 東京理科大学野田キャンパス、野田、千葉、2018年6月2-3日(口頭)
- 永井瑛、中村貴志、鍋島達弥「ユニークにねじれた大環状骨格を有するパラジウム六核錯体の合成」第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム(SHGSC2018)、東京理科大学野田キャンパス、野田、千葉、2018年6月2-3日(ポスター)
 - 米村颯太、中村貴志、鍋島達弥「アミド基を集積した β -シクロデキストリン誘導体の特異な構造とアニオン認識能」第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム(SHGSC2018)、東京理科大学野田キャンパス、野田、千葉、2018年6月2-3日(ポスター)
 - 両角拓磨、松岡亮太、鍋島達弥「テトラポッド型らせん金属錯体を用いたケージ超分子の合成」第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム(SHGSC2018)、東京理科大学野田キャンパス、野田、千葉、2018年6月2-3日(ポスター)
 - 鍋島達弥「階層のおよび相乗的機能創出のための超分子の構築」早稲田大学理工学部/大学院理工学研究科講演会、早稲田大学、新宿、東京、2018年8月8日(招待講演)
 - 鍋島達弥「相乗的・階層的機能のための分子システムの構築」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(特別講演)
 - 中村貴志、米村颯太、鍋島達弥「アミドシクロデキストリン誘導体の合成とその非対称化された空孔における多点水素結合による分子認識能」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(口頭)
 - 松岡亮太、北條智大、野田卓夢、鍋島達弥「大環状ジピリン多量体およびそのBODIPY誘導体の構造多様性と分子認識」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(ポスター)
 - 北條智大、松岡亮太、鍋島達弥「環状ジピリン四量体を配位子とした亜鉛錯体の合成と性質」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(ポスター)
 - 武藤圭汰、松岡亮太、鍋島達弥「三重らせん金属錯体を用いた動的集積による超分子の構築」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(ポスター)
 - 住吉昭信、松岡亮太、鍋島達弥「 N_2O_4 型ジピリン典型元素錯体の合成と機能化」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(ポスター)
 - 両角拓磨、松岡亮太、鍋島達弥「テトラポッド型らせん金属錯体を用いた超分子集積体の合成」第29回基礎有機化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒、東京、2018年9月6-8日(ポスター)
 - 佃真之介、中村貴志、鍋島達弥「大環状サロフェルト錯体の合成と不飽和脂肪酸の位置選択的エポキシ化」第12回バイオ関連化学シンポジウム、大阪大学吹田キャンパス、吹田、大阪、2018年9月9-11日(ポスター)
 - 米村颯太、中村貴志、鍋島達弥「アミド基を多数導入した β -シクロデキストリン誘導体によるアニオンの非対称的な認識」第12回バイオ関連化学シンポジウム、大阪大学吹田キャンパス、吹田、大阪、2018年9月9-11日(ポスター)
 - 鍋島達弥「動的共有結合を用いた元素ブロック自己集積体の構築とそのユニークな機能」第67回高分子討論会、北海道大学札幌キャンパス、札幌、北海道、2018年9月12-14日(招待講演)
 - 岡田大地、Asaithambi Aswin、Prinz Günther、佐藤寛泰、佐伯昭紀、中村貴志、鍋島達弥、Lorke Axel、山本洋平「多色発光を示すBODIPYマイクロ結晶と光学ヘテロ構造の形成」第67回高分子討論会、北海道大学札幌キャンパス、札幌、北海道、2018年9月12-14日(口頭)
 - 岡田大地、Vijai Aswin、Prinz Günther、佐藤寛泰、佐伯昭紀、中村貴志、鍋島達弥、Lorke Axel、山本洋平「多色発光を示すBODIPYマイクロ結晶と光学ヘテロ構造の作成」第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、愛知、2018年9月18-21日(ポスター)

18. 鍋島達弥「多様な機能をもつジピリン錯体の設計と合成」第5回次世代の有機化学・広島シンポジウム、広島大学東広島キャンパス、東広島、広島、2018年10月5日(招待講演)
19. 佃真之介、中村貴志、鍋島達弥「両官能性単量体を用いた大環状サロフェルト配位子の合成およびそのMn錯体の機能」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
20. 永井瑛、中村貴志、鍋島達弥「内孔に配位部位を持つ大環状六核パラジウム錯体の合成とそのねじれ形状」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
21. 檜森宗、松岡亮太、鍋島達弥「ボウル型構造を有するBODIPY環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
22. 北條智大、松岡亮太、鍋島達弥「環状ジピリン四量体を用いたユニークな亜鉛錯体の合成と性質」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
23. 武藤圭汰、松岡亮太、鍋島達弥「シッフ塩基形成を利用した動的集積によるケージ超分子の構築」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
24. 川島拓馬、中村貴志、鍋島達弥「動的共有結合を用いたトリス(2-ピリジルメチル)アミン部位を頂点とする超分子ケージの構築」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
25. 住吉昭信、松岡亮太、鍋島達弥「機能性N₂O₄型ジピリン典型元素錯体の合成」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
26. 両角拓磨、松岡亮太、鍋島達弥「テトラポッド型らせん金属錯体を用いた超分子集積体の合成と性質」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
27. 米村颯太、中村貴志、鍋島達弥「アミド基を非対称に配置したシクロデキストリン誘導体の多数の水素結合による選択的ゲスト認識」第8回CSJ化学フェスタ2018、タワーホール船堀、江戸川、東京、2018年10月23-25日(ポスター)
28. 日比風弥、鍋島達弥、一戸雅聡「非対称置換ジシレンアニオンラジカルの発生」第22回ケイ素化学協会シンポジウム、きぬ川ホテル三日月、日光、栃木、2018年10月26-27日(ポスター)
29. 松岡亮太、北條智大、鍋島達弥「特異な8の字構造を有する大環状オリゴジピリン亜鉛錯体の合成と発光特性」第45回有機典型元素化学討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター国際会議室、新潟、新潟、2018年12月13-15日(口頭)
30. 住吉昭信、松岡亮太、鍋島達弥「N₂O₄型ジピリン13族元素錯体の合成と光学特性」第45回有機典型元素化学討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター国際会議室、新潟、新潟、2018年12月13-15日(ポスター)
31. 日比風弥、鍋島達弥、一戸雅聡「アルキル基を有する非対称置換ジシレンアニオンラジカルの発生」第45回有機典型元素化学討論会、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター国際会議室、新潟、新潟、2018年12月13-15日(ポスター)
32. NAKAMURA, Takashi “Precise synthesis and functions of macrocyclic oligomers with unique structures” 日本化学会第99回春季年会(2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019年3月16-19日(若い世代の特別講演会)
33. 佃真之介、中村貴志、鍋島達弥「サロフェルトを壁面に持つベルト状大環状分子によるフラーレン包接」日本化学会第99回春季年会(2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019年3月16-19日(口頭)
34. 檜森宗、松岡亮太、鍋島達弥「C_{3v}型BODIPY大環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性」日本化学会第99回春季年会(2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019年3月16-19日(口頭)
35. 北條智大、松岡亮太、中村貴志、鍋島達弥「大環状ジピリン多量体およびそのBODIPY誘導体の分

- 子認識能」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)
36. 住吉昭信、千葉湧介、松岡亮太、鍋島達弥「 N_2O_4 型ジピリンインジウム錯体の合成と光学特性」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)
 37. 両角拓磨、松岡亮太、鍋島達弥「C-ピボット型三重らせん金属錯体を用いた超分子ケージの合成」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)
 38. 米村颯太、中村貴志、鍋島達弥「7つのビピリジル基をもつシクロデキストリン誘導体の金属錯形成による単一異性体の生成」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)
 39. 芹澤航平、千葉湧介、鍋島達弥「2,2'-ビピリジン をスペーサーに持つ環状ジピリンの合成」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (ポスター)
 40. 増本正輝、千葉湧介、鍋島達弥「1,3-ジメトキシ-m-フェニレンをスペーサーとする環状ジピリンの合成」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (ポスター)
 41. 東條翔磨、鍋島達弥、一戸雅聡「アルキル置換 1,2-ジリチオジシランの発生」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)
 42. 日比風弥、鍋島達弥、一戸雅聡「シリル基とアルキル基で非対称に置換されたジシレンの合成、構造、及び反応性」日本化学会第 99 回春季年会 (2019)、甲南大学岡本キャンパス、神戸、兵庫、2019 年 3 月 16-19 日 (口頭)

山本泰彦
 <研究成果>

ヒトの染色体末端であるテロメア領域類似の DNA 塩基配列が形成する四重鎖 DNA に、ヘムタンパク質に補欠分子族として存在するヘム (図 1 A) は特異的に結合して安定なヘム-DNA 複合体を形成する。四重鎖 DNA の安定化に寄与する G カルテット (図 1 B) の平面性と大きさは、ヘムのポルフィリン環との π - π スタッキングに適しているのである。私共は、ヘム-DNA 複合体が示す酸化触媒作用の分子機構を解明する研究を通して、環境調和型であると共に、高効率かつ高選択的な化学反応を可能にする機能性核酸の創製に寄与する分子設計指針の発見を目指している。

【 1 】ヘム鉄の電子密度を通じたヘム-DNA 複合体の酸化触媒活性の調節機構の発見

ヘムの側鎖を化学修飾することによりヘム鉄の電子密度(ρ_{Fe})を系統的に変化させた一連の化学修飾ヘムと、ヒトのテロメアの繰り返し塩基配列の基本単位 d(TTAGGG) (図 1 C と C') が形成する平行型四重鎖 DNA ([d(TTAGGG)]₄) (図 1 D) のヘム-DNA 複合体 (図 1 E) を調製し、それらの酸化触媒活性を Amplex Red (10-acetyl-3,7-dihydroxyphenoxazine) を基質として用いて計測した。Amplex Red の酸化反応 (図 1 F) で生じる Resorufin (7-hydroxyphenoxaz-3-one) の吸光度の経時変化の解析より求めた初速度を指標として触媒活性を比較した結果、 ρ_{Fe} の減少に伴って、ヘム-DNA 複合体の酸化触媒活性は単調に低下することが示された。この結果から、ヘム-DNA 複合体の酸化触媒活性は、典型的な酸化酵素の一つであるペルオキシダーゼと同一の分子機構で発現することが予想された。さらに、小島隆彦教授、小谷弘明助教 (いずれも筑波大数物) との共同研究により、ヘム-DNA 複合体の酸化触媒作用で生じる反応中間体の検出および特定に関して、重要な実験結果が得られつつある。

【 2 】一本鎖 DNA が形成する平行型四重鎖 DNA とヘムの複合体の構造と機能の解析

塩基配列 d(TAGGGTGGGTTGGGTGGG) (18mer) が形成する四重鎖 DNA の 3'末端 G カ

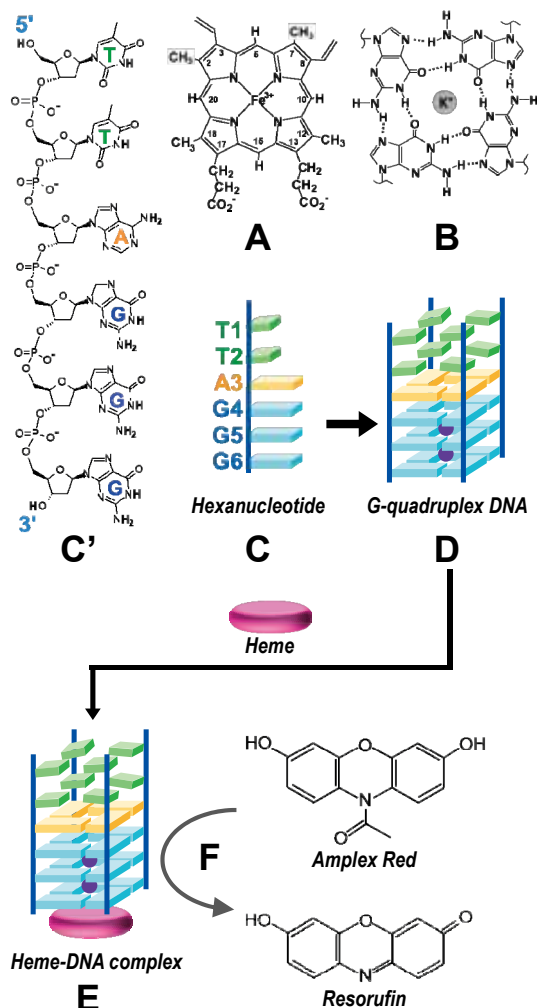


図 1. ヘム (A) と G カルテット (B) の分子構造。塩基配列 d(TTAGGG) のヘキサヌクレオチド (C と C')、d(TTAGGG) が 4 分子集まって生じる平行型四重鎖 DNA ([d(TTAGGG)]₄) (D)、ヘムが [d(TTAGGG)]₄ の 3' 末端 G カルテットに特異的に結合して生じるヘム-DNA 複合体 (E) およびヘム-DNA 複合体が促進する Amplex Red の酸化反応 (F)。

ルテットにヘムは特異的に結合し、酸化触媒作用を示す複合体を形成することを明らかにした。18mer の四重鎖 DNA の変性温度は約 90 °C と高いことに加えて、18mer の四重鎖 DNA は耐酸性、耐アルカリ性および耐有機溶性に優れていることから、ヘムと 18mer の複合体の研

究を通して、安定性が高い DNA 酵素を創製する道を拓くことができると期待している。

<論文>

1.R. Shinomiya, Y. Katahira, H. Araki, T. Shibata, A. Momotake, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, S. Neya, and Y. Yamamoto, “Characterization of Catalytic Activities and Heme Coordination Structures of Heme-DNA Complexes Composed of Some Chemically Modified Hemes and an All Parallel-Stranded Tetrameric G-Quadruplex DNA Formed from d(TTAGGG)”, *Biochemistry*, **57**, 5930-5937 (2013).

2 Y. Yamamoto, H. Araki, R. Shinomiya, K. Hayasaka, Y. Nakayama, K. Ochi, T. Shibata, A. Momotake, T. Ohyama, M. Hagihara, and H. Hemmi, “Structures and Catalytic Activities of Complexes between Heme and All Parallel-Stranded Monomeric G-Quadruplex DNAs”, *Biochemistry*, **57**, 5938-5948 (2018).

3.T. Ohta, T. Shibata, Y. Kobayashi, Y. Yoda, T. Ogura, S. Neya, A. Suzuki, M. Seto, and Y. Yamamoto, “A Nuclear Resonance Vibrational Spectroscopic Study of Oxy Myoglobins Reconstituted with Chemically Modified Heme Cofactors: Insights into the Fe-O₂ Bonding and Internal Dynamics of the Protein”, *Biochemistry*, **57**, 6649-6652 (2018).

4.M. Watanabe, Y. Kanai, S. Nakamura, R. Nishimura, T. Shibata, A. Momotake, S. Yanagisawa, T. Ogura, T. Matsuo, S. Hirota, S. Neya, A. Suzuki, and Y. Yamamoto, “Synergistic Effect of Distal Polar Interactions in Myoglobin and Their Structural Consequences”, *Inorg. Chem.*, **57**, 14269-14279 (2018).

<学会発表>

国際会議

1.R. Shinomiya, T. Shibata, S. Yanagisawa, T. Ogura, S. Neya, A. Suzuki, and Y. Yamamoto, “Characterization of Peroxidase Activities and Structures of Complexes between

Chemically Modified Hemes and G-quadruplex DNA Formed from d(TTAGGG)”, *43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018)*, Sendai, Japan, 2018.07.30-08.04 (Poster)

2.R. Shinomiya, T. Shibata, K. Ochi, H. Araki, Y. Nakayama, S. Yanagisawa, T. Ogura, A. Suzuki, S. Neya, H. Hemmi, and Y. Yamamoto, “Characterization of Heme-DNA complexes”, *14th European Biological Inorganic Chemistry Conference (EuroBIC14)*, Birmingham, UK, 2018.08.26-30 (Oral)

3.Y. Yamamoto, H. Araki, M. Uchiyama, K. Hayasaka, R. Shinomiya, T. Shibata, A. Momotake, M. Hagihara, and H. Hemmi, “Deoxyribozymes Composed of Heme and G-quadruplex DNAs”, *Advances in Noncanonical Nucleic Acids 2018 (ANNA2018)*, Portorož · Slovenia, 2018.10.25-27 (Oral, Invited lecture)

4.Y. Yamamoto, H. Araki, R. Shinomiya, K. Hayasaka, T. Shibata, A. Momotake, S. Yanagisawa, T. Ogura, H. Hemmi, A. Suzuki, and S. Neya, “Redox-catalyzing Deoxyribozymes Composed of Heme and DNAs”, *9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBiC9)*, Singapore, 2018.12. 09-14 (Oral)

国内会議

1 中村朝香、中村俊平、柴田友和、山本泰彦、鈴木秋弘、根矢三郎、三重安弘「ヘムの化学修飾がミオグロビンの酸化還元電位に与える影響」第45回生体分子科学討論会、堺市、2018.06.22-23 (口頭)

2.早坂公佑、柴田友和、松井亨、山本泰彦、逸見光、石塚匠、徐岩「キメラ塩基配列 d(TTA)r(GGG)d(T)の四重鎖とヘムの複合体」第20回RNA学会年会(RNA2018 OSAKA)、大阪市、2018.07.09-11 (ポスター)

3.荒木はるか、篠宮僚介、柴田友和、逸見光、萩原正規、小倉尚志、柳澤幸子、鈴木秋弘、根矢三郎、Sen

Dipankar, 山本泰彦「ヒトテロメア類似塩基配列の四重鎖 DNA とヘムとの複合体の構造と機能の解析」第 12 回バイオ関連化学シンポジウム 2018、吹田市、2018.09.09-11 (口頭)

4.Y. Yamamoto, H. Araki, K. Hayasaka, R. Shinomiya, Y. Nakayama, K. Ochi, T. Shibata, A. Momotake, M. Hagihara, D. Sen, and H. Hemmi, “Structure-Function Investigation of Deoxyribozymes Composed of Heme and G-Quadruplex DNAs”, 第 57 回 NMR 討論会(2018)、札幌市、2018.09.18-20 (口頭)

5.R. Shinomiya, T. Shibata, S. Yanagisawa, T. Ogura, S. Neya, A. Suzuki, and Y. Yamamoto, “Characterization of Catalytic Activities and Heme Coordination Structures of Heme-DNA complexes Composed of Chemically-modified Hemes and an All Parallel G-quadruplex DNA [d(TTAGGG)]₄”, *Tsukuba Global Science Week 2018 (TGSW2018)*、つくば市、2018.09.20-22 (ポスター)

6.K. Hayasaka, T. Shibata, T. Matsui, Y. Yamamoto, H. Hemmi, T. Ishizuka, and Y. Xu, “Characterization of G-Quadruplex Formed from Chimeric Sequence d(TTA)r(GGG)d(T) and Its Complex with Heme”, *Tsukuba Global Science Week 2018 (TGSW2018)*、つくば市、2018.09.20-22 (ポスター)

7.山田果央、荒川和基、篠宮僚介、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、山本泰彦「四重鎖 DNA の形成様式がヘムをもつ DNA 酵素の性質に与える影響」日本化学会第 99 春季年会 (2019)、神戸市、2019.03.16-19 (口頭)

8.山本泰彦、篠宮僚介、荒木はるか、柴田友和、百武篤也、柳澤幸子、小倉尚志、鈴木秋弘、根矢三郎、逸見光「ヘムをもつ DNA 酵素のヘム鉄に軸配位子として結合する水分子の性質」日本化学会第 99 春季年会 (2019)、神戸市、2019.03.16-19 (口頭)

9.篠宮僚介、百武篤也、柳澤幸子、鈴木秋弘、根矢三郎、小谷弘明、小島隆彦、Sen Dipankar、山本泰彦「ヘムをもつ DNA 酵素におけるペルオキシダーゼ活性発現機構の解明」日本化学会第 99 春季年会 (2019)、神戸市、2019.03.16-19 (口頭)

山本洋平・山岸洋

π 共役有機分子やポリマーの自己組織化により形成するマイクロ構造体の構築と光機能について研究を進めている。今年度は、 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振、極性反転可能な強誘電性 π 共役ポリマー、エネルギー移動を介した発光ポリマー/ユーロピウム錯体複合体マイクロ球体からの WGM レーザー発振、BODIPY マイクロ結晶からの多色発光、金属を含まない単一要素有機白色発光体、共役ポリマー/フラーレン誘導体バルクヘテロ接合マイクロ球体からの顕著なホール輸送特性の増大、シンプルな有機分子による高い複雑性をもつ結晶格子の自己組織化について研究発表を行った。これらの成果について概説する。

【 1 】 π 共役有機分子マイクロ結晶共振器からのレーザー発振

Förster 共鳴エネルギー移動 (FRET) を介してエネルギーアクセプターに光エネルギーを捕集し、効率的に反転分布状態を形成して誘導放出を導く FRET レーザーが提唱されている。この方法でのレーザーが実現すると、低い光ポンピング閾値でのレーズングが期待でき、また、発光波長の異なるエネルギーアクセプターを用いることにより、レーザー発振波長の変調や 2 波長でのレーズングが可能である。これまでに、FRET を介したレーズングとして、ランダムレーズングと光流体色素レーザーの報告がなされている。ランダムレーザーでは、エネルギー供与体/受容体のコアシェル構造により効率的にコロイド表面に光エネルギーを集中させ、コロイド表面のラフネスにより増強された散乱による位相不整合なフィードバックによるレーザー発振を実現している。また、光流体色素レーザーでは、シリカなどからなるマイクロチューブ中にドナーおよびアクセプター分子 (混合物、もしくはエネルギー供与体と受容体を Förster 半径内に配置した DNA) を流し、FRET を介したアクセプターからの発光をリング共振器内に閉じ込め、WGM レーズングを実現している。これらはいずれもナノ秒レーザー励起により実現している。一方、マイクロ結晶

によるファブリペロー共振器やウィスパリングギャラリーモード (WGM) 共振器によるレーザーにおいては、FRET レーザーの報告はない。

本研究では、エネルギードナー/アクセプター共結晶による WGM 型マイクロ共振器を用い、FRET レーザーの可能性について検討した (図 1)。我々は当初、エネルギー移動によるレーザー発振を期待していた。実際に、弱励起下では、FRET が高効率で起こり、エネルギーアクセプターからの発光が観測される。しかしながら、強励起下では FRET が起こる前にエネルギードナーからの誘導放出が起こり、エネルギー移動を介さないレーザー発振であった。速度定数はレーザー発振の方が FRET より 20 倍以上も早い。これらの結果は、FRET laser 実現のためには、エネルギー移動速度が数ピコ秒以下の極めて速い材料系が必要であることを示唆する。

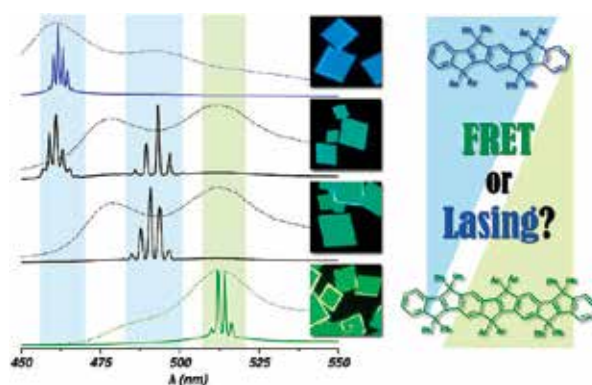


図 1. 炭素架橋フェニレンビニレン COPV2 および COPV3 からなるマイクロ共結晶からのレーザー発振スペクトル。

【 2 】極性反転可能な強誘電性 π 共役ポリマー

強誘電材料は、外部電場の印加により分極状態の形成と反転が可能である。このような特性を利用して、メモリー素子への応用が可能となる。有機強誘電体の分極反転のメカニズムとして、水素結合、液晶の配向性、電荷移動錯体、分子の回転などが挙げられる。強誘電ポリマーであるポリフッ化ビニリデンでは、主鎖の回転が用いられる。

本研究では、ポリフェニレンエチニレンを用

いた主鎖の回転による強誘電性を実現した(図2)。フェニレンの2,3位にフッ素を導入することで、主鎖に分極を導入し、回転のためのエネルギー障壁を 1 cal mol^{-1} 程度に低減するよう置換基を導入した。その結果、このポリマーは強誘電性を示した。また、主鎖は共役していることから、強誘電性と半導体特性を兼ね備えたポリマー材料の作製に成功した。

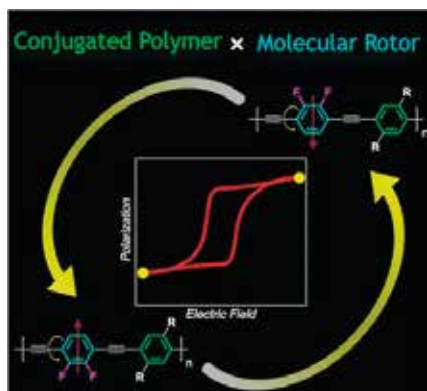


図2. フッ素置換ポリフェニレンエチニレンからの強誘電特性。

【3】エネルギー移動を介した発光ポリマー／ユーロピウム錯体複合体マイクロ球体からのWGMレーザー発振

共役ポリマーは、導電性と発光特性をもつ材料として、光電子デバイス応用への期待が高まっている。しかし、バンド幅の広い発光は、高い色純度が求められるディスプレイなどへの応用には不向きである。一方、ランタノイドは、F-F遷移に起因する極めて先鋭な発光バンドを示すが、ランタノイドのf-f遷移は禁制であることから、光吸収効率が低い。これらのことから、共役ポリマーとランタノイドを組み合わせることで、高い光吸収効率と先鋭な発光を実現できると考えられる。

本研究では、発光性のフルオレン-テルピリジン共重合体にユーロピウム錯体を配位させることで、ポリマーからユーロピウムへの高いエネルギー移動効率を利用した高効率で先鋭な発光を実現した。さらに、このハイブリッド材料をマイクロ球体へと自己組織的に集合化することで、発光を球体内部に閉じ込め、WGMレーザー発振に成功した(図3)。

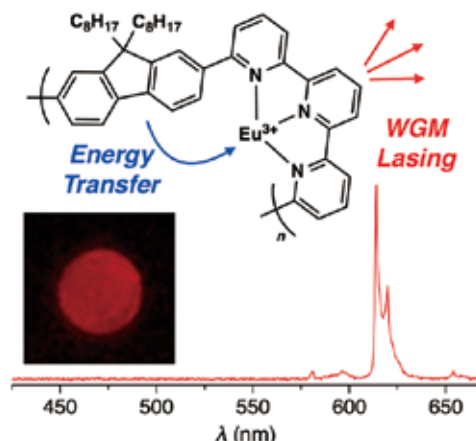


図3. フルオレン-テルピリジン交互共重合体/ユーロピウム錯体複合体からなるマイクロ球体共振器からのレーザー発振スペクトル。

【4】BODIPYマイクロ結晶からの多色発光
ボロンジピロロメタン(BODIPY)は、高い発光効率や発光波長の変調が可能であることから、蛍光ラベルや化学センサー、レーザー色素としての応用が期待されている。発光色の変調は、分子の凝集状態の違いに起因することが多い。

本研究では、マイクロメートルサイズのBODIPYロッドを作製し、ロッドからの多色発光を確認した。特筆すべきことに、特定の自己組織化条件においては、一本のロッド中に異なる発光色を示す光学ヘテロ構造体が形成した。室温下でのマイクロロッドの顕微蛍光分光測定より、赤発光部位のマイクロドメインを形成していることを明らかにした。その温度変化測定より、温度の低下に伴い赤の発光強度が低下し、緑の発光強度が増大することから、局所的にHOMO-LUMOギャップが異なる部位が存在することを見出し(図4)、そのアレニウスプロットより電荷キャリアのホッピング障壁を見積もった。さらに、時間分解マイクロ波電導度測定より、マイクロドメインがない緑発光マイクロロッドの方が、マイクロドメインをもつ赤発光マイクロ路度と比較して2桁大きな光キャリア寿命と5倍高い光電導度を示すことを明らかにした。

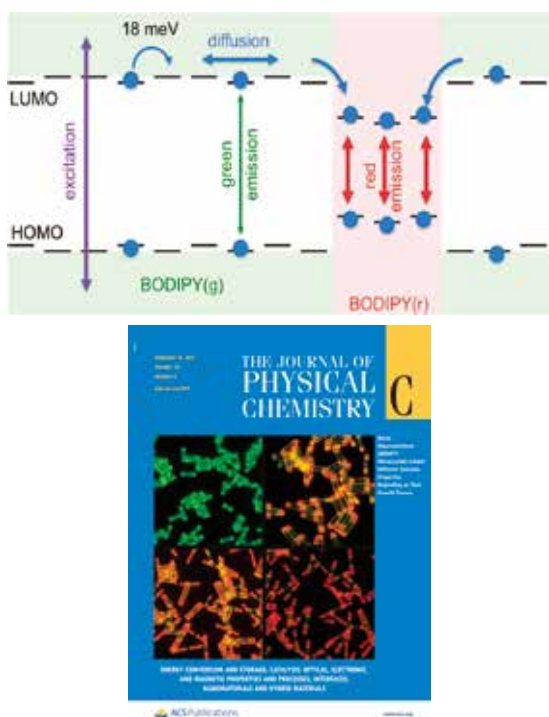


図4. 多色発光 BODIPY マイクロロッドにおいて予想されるエネルギー準位 (上) と J. Phys. Chem. C の表紙絵 (下).

【 5 】金属を含まない単一要素有機白色発光体

有機 EL 素子は、フレキシブル基板上に大面積かつエネルギー負荷の少ないプロセスで作製可能であることから、次世代の発光素子として期待されている。特に、白色発光を示す有機 EL 素子は、低消費電力の照明やディスプレイのバックライトとしての実用に向けた応用研究が進められている。今日の白色発光有機 EL 素子は、発光色の異なる複数の材料を混合あるいは積層することで構成されている。しかしながら、多段階の作製プロセスや、複数の材料の電子状態や混合比を精緻に制御する必要があるなどの課題がある。もし、単一のコンポーネントで白色発光を示す有機材料があれば、これらの課題を克服することができることから、白色発光を示す有機材料の開発が強く求められている。これまでに、リン光を示す金属錯体において、配位子の変調により、単一分子要素での白色発光が報告されている。しかしながら、これらの材料は、稀少重金属を含むことから環境負荷が高く、供給量が制限される。また、多

段階の合成プロセスが必要なことから、製造に要する時間とコストが大きくなってしまいうちに問題がある。

本研究では、電子供与性-受容性連結分子が紫外光照射により白色のリン光発光を発言することを見出したので報告する (図5)。この分子は、カルバゾール(Cz)とジベンゾフラン(DBF)の連結体であり、HOMO が Cz 部位に、LUMO が DBF 部位に分布する。この D-A 連結分子は紫外領域に蛍光発光を示し、低温、不活性ガス雰囲気下では青色領域にリン光を示す。興味深いことに、この分子薄膜に紫外光照射を行うと、新たなリン光バンドが長波長側に発現する。これら2種類のリン光バンドの結果、この単一の分子コンポーネントからなる薄膜は白色発光を示す。さらに、光照射だけでなく、電流誘起によっても白色発光を誘起できることが明らかになった。本研究で開発した分子デザインは、低コスト、低エネルギー消費の白色 EL 素子開発における重要な指針を与える。

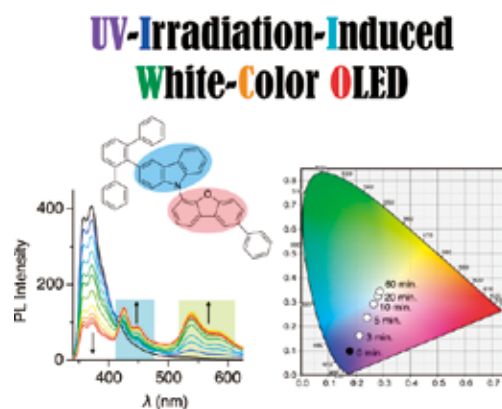


図5. カルバゾール-ジベンゾフラン連結分子の分子構造と紫外光照射に伴う発光スペクトルおよび色座標の変化。

【 6 】共役ポリマー/フラーレン誘導体バルクヘテロ接合マイクロ球体からの顕著なホール輸送特性の増大

共役ポリマー/フラーレンからなるバルクヘテロ接合 (BHJ) は、高い電荷分離効率のため、太陽電池への応用に用いられるモデルシステムである。

本研究では、BHJ の光触媒としての応用について検討した。その結果、レジオランダムポリ

チオフェン (rra-PHT) と PCBM の混合溶液より自己組織的に作成した BHJ マイクロ球体において、光キャリア寿命と電導度の顕著な増大を確認した(図6)。電気化学測定から、rra-PHT のカチオンラジカルの生成の顕著な増大が確認された。さらに、rra-PHT/PCBMBHJ システムにおいて、水分に帯する耐久性の増大が確認された。このように、BHJ マイクロ球体は、光および電気化学触媒としての応用が期待できる。

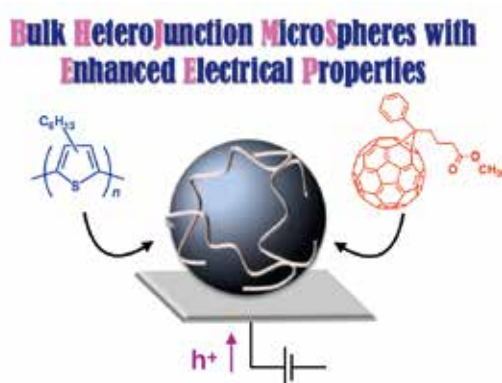


図 6. レジオランダムポリチオフェン/PCBM バルクヘテロ接合マイクロ球体におけるホール輸送特性の増大の模式図。

【 7 】シンプルな有機分子を用いた耐熱性かつ自己修復性の多孔質結晶の合成

多孔性構造は一般に準安定状態であり、一度壊れると元に戻すことが困難である。しかし、耐熱性かつ自己修復が可能な多孔性結晶の開発に成功した。この成果は熱安定を追求してきた多孔性材料の新たな設計指針になりうる。また、結晶を組み上げるために用いた分子の構造は簡素であり、複雑化の一途をたどる当該分野の分子設計論に一石を投じるものである。

自己修復性とは、損傷した材料が自発的にその傷を治す機能のことである。例えば人体には傷を治癒する機能が備わっている。この仕組みを模倣し、破断面を指で軽く押し付けておくと修復する「自己修復性ゴム」や、一度潰れた孔を復元できる多孔質結晶が実現されてきた。自己修復性材料を構成する結合は極めて弱く、切断しても容易に再結合するため、たやすく傷を修復することができる。省資源化を実現する物性として、学术界を中心に大きな注目を集めて

いる。

本研究では、耐熱性多孔質結晶で自己修復性を実現した。用いた分子 1 は、6 つの腕を放射状に伸ばした対称性の高い単純な構造を有している(図 7a)。この分子は有機溶媒 (CH₃CN) で結晶化し、図 7b に示した 1 次元の孔をもつ多孔質結晶を与える。X 線回折を用いた詳細な構造解析から、各孔の天井と床の部分が「C-H···N 結合」と呼ばれる弱く可逆的な無数の結合でできていることが明らかになった(図 7c)。この特別な結合が多孔性結晶の構築に使われた例は過去にない。

この多孔性結晶は 202°C という高い耐熱性を有する。それ以上の温度で加熱すると、分子が動き出して孔が崩壊してしまう(図 7d)。このとき、孔の天井と床の部分が選択的に崩壊することで元の構造が部分的に維持され、致命的な損傷が回避されている。歪みを吸収して優先的に壊れる部位という意味で、天井と床の部分を「クラッシュブルゾーン」と名付けた。クラッシュブルゾーンを形成する C-H···N 結合は弱く可逆的なため、室温・大気下において CH₃CN 溶媒の蒸気にさらしておくだけで結合が再生し、孔がもと通りに自己修復する。一方で、一度組み上がった孔は無数の C-H···N 結合により支えられており、容易に壊れない。このメカニズムにより、耐熱性と自己修復性の両立に成功した。

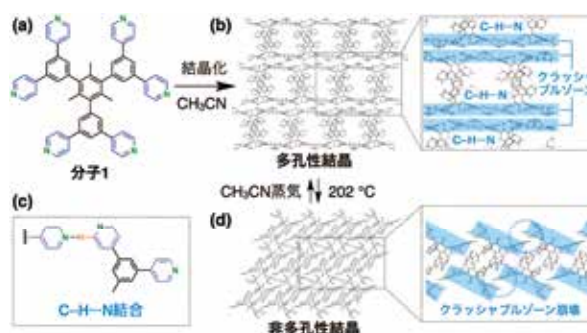


図 7. (a)分子 1 の構造 (b)多孔性結晶の構造 (c)C-H···N 結合模式図 (d)孔が崩壊した後の結晶構造。

<論文>

1. Daichi Okada, Stefano Azzini, Hiroki Nishioka, Anna Ichimura, Hayato Tsuji, Eiichi Nakamura, Fumio Sasaki, Cyriaque Genet, Thomas W. Ebbesen, Yohei Yamamoto, π -Electronic Co-crystal Microcavities with Selective Vibronic-Mode Light Amplification: Toward Förster Resonance Energy Transfer Lasing, *Nano Lett.* **18**, 4396–4402 (2018).
2. Soh Kushida, Emanuel Smarsly, Irene Wacker, Rasmus Schröder, Osamu Oki, Yohei Yamamoto, Christian Melzer, Uwe Heiko Bunz, Dipole Switchable Poly(para-phenyleneethynylene)s: Ferroelectric Conjugated Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 17019–17022 (2018).
3. Zakarias S. Ngara, Daichi Okada, Osamu Oki, Yohei Yamamoto, Energy Transfer-Assisted Whispering Gallery Mode Lasing in Conjugated Polymer/Europium Hybrid Microsphere Resonators, *Chem. Asian J.* accepted (2019).
4. Aswin Asaithambi, Daichi Okada, Günther Prinz, Hiroyasu Sato, Akinori Saeki, Takashi Nakamura, Tatsuya Nabeshima, Yohei Yamamoto, Axel Lorke, Polychromatic Photoluminescence of Polymorph Boron Dipyrromethene Crystals and Heterostructures, *J. Phys. Chem. C* **123**, 5061–5066 (2019). (Selected as Cover Picture)
5. Kenichi Tabata, Tetsuya Yamada, Hiroshi Kita, Yohei Yamamoto, Carbazole-Dibenzofuran Dyads as Metal-Free Single-Component White-Color Photoemitters, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1805824 (2019).
6. Amandeep Jindal, Hiroaki Kotani, Soh Kushida, Akinori Saeki, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto, Significant Enhancement of Hole Transport Ability in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Microspheres, *ACS Appl. Polym. Mater.* **1**, 118–123 (2019).
7. Hiroshi Yamagishi, Hiroshi Sato, Akihiro Hori, Yohei Sato, Ryotaro Matsuda, Kenichi Kato, Takuzo Aida, Self-assembly of lattices with high structural complexity from a geometrically simple molecule,

Science **361**, 1242–1246 (2018).

<総説・解説>

1. 山岸 洋、相田 卓三、Simple is beauty 高耐熱性なのに自己修復する一次元多孔質有機結晶, 現代化学 **577**, 45–49 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic Semiconductor Microlasers”, CMD symposium, The National University of Malaysia, Malaysia, May 10, 2018.
2. Yohei Yamamoto, “Self-assembled Optical Microcavities from π -Conjugated Molecules and Polymers”, Fourteenth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP18), 立命館大学, Japan, June 16, 2018.
3. Yoo Jooyoung, Sae Nakajima, Ken Albrecht, Youhei Takeda, Satoshi Minakata, Kimihisa Yamamoto, Yohei Yamamoto, “Donor-acceptor dendrimer crystals that display thermo-, vapor-, and mechanochromism”, ICSM 2018, Busan, Korea, July 1-6, 2018. (Poster)
4. Osamu Oki, Soh Kushida, Annabel Mikosch, Kota Hatanaka, Youhei Takeda, Satoshi Minakata, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Thang Dao, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Alexander Kühne, Felix Deschler, Richard Friend, Yohei Yamamoto, “Near infrared whispering gallery mode photoluminescence from conjugated polymer blend microsphere resonators”, ICSM 2018, Busan, Korea, July 1-6, 2018. (Poster)
5. Daichi Okada, Stefano Azzini, Hiroki Nishioka, Hayato Tsuji, Fumio Sasaki, Eiichi Nakamura, Cyriaque Genet, Thomas Ebbesen, Zhang-Hong Lin, Masakazu Morimoto, Jer-shing Huang, Takeo Minari, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Wavelength-Selective and Photo-Switchable π -Electronic Microlasers”,

- ICSM 2018, Busan, Korea, July 1-6, 2018. (Poster)
6. Zakarias S. Ngara, Daichi Okada, Oki Osamu, Yohei Yamamoto, “Coupling of Photoluminescence with Whispering Gallery Modes in Eu³⁺-Coordinated Conjugated Polymer Microsphere”, ICSM 2018, Busan, Korea, July 1-6, 2018.(Oral)
 7. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic and Polymer Semiconductor Microlasers”, ICSM 2018, Busan, Korea, July 1-6, 2018.
 8. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Photoswitchable Arrays”, European Conference on Laser Optics & Photonics,, Prague, Czech, July 16-17, 2018.
 9. Svetlana Sirotinskaya, Christian Fettkenhauer, Yohei Yamamoto, Doru C. Lupascu, Roland Schmechel, Niels Benson, “Experimental study of grain boundary and bulk trap states for MAPbI₃ crystallites”, E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, September 17-20, 2018.
 10. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Photoswitchable Arrays”, . TGSW2018, 筑波大学, Japan, September 22, 2018.
 11. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic Soft Microlasers and Photoswitchable Microarrays”, International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi 2018), Malaysia, October 30-November 2, 2018.
 12. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic Microlasers and Microarrays”, Southeast Asia collaborative symposium on energy materials 2018 (SACSEM2018), 筑波大学, Japan, November 8-9, 2018.
 13. Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Yasuhiro Morisaki, Ichiyo Hayashi, Tomoki Ogoshi, Yohei Yamamoto, “Vertical Assembled Bowl-Shaped Hexagonal and Chiroptical Microcrystals from Planar Chiral Cyclophane”, π 造形国際シンポジウム, Madrid, Spain, November 23-25, 2018.
 14. Airong Qiagedeer, Minami Sakamoto, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Yohei Yamamoto, “AIE-active polymer microsphere based whispering gallery mode resonator for water gas sensing”, π 造形国際シンポジウム, Madrid, Spain, November 23-25, 2018.
 15. Daichi Okada, Zhan-Hong Lin, Masakazu Morimoto, Jer-shing Huang, Fumio Sasaki, Takeo Minari, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Photo-Switchable Optical Resonators and Optical Memory Arrays from Fluorescent Diarylethene”, π 造形国際シンポジウム, Madrid, Spain, November 23-25, 2018.
 16. Yohei Yamamoto, “Organic/Polymeric Microlasers and Self-Organized Microarrays”, π 造形国際シンポジウム, Madrid, Spain, November 23-25, 2018.
 17. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Photoswitchable Microarrays”, 10th Singapore International Chemistry Conference (SICC10), Singapore, December 16-19, 2018.
 18. Zakarias Seba Ngara, Osamu Oki, Yohei Yamamoto, “Switching of whispering gallery mode resonance inside protonated and deprotonated microsphere of copolymer containing alternating fluorene-terpyridine moieties”, SACSEM 2nd Symposium, 筑波大学, January 28, 2018. (Poster)
 19. Daichi Okada, Zhan-Hong Lin, Jer-shing Huang, Masakazu Morimoto, Fumio Sasaki, Takeo Minari, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto, “Photo-Switchable Optical Microresonators and Memory Arrays from Fluorescent Diarylethene”, SACSEM 2nd Symposium, 筑波大学, January 28, 2018. (Oral)
 20. Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Yasuhiro Morisaki, Ichiyo Hayashi, Tomoki Ogoshi, Yohei Yamamoto, ”Self-Assembled Hexagonal Bowl-shaped Microcrystals from planar chiral molecule in non-equilibrium supersaturation system”, SACSEM 2nd Symposium, 筑波大学, January 28, 2018. (Poster)
 21. Yohei Yamamoto, “Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and

Photoswitchable Microarrays”, バンドン工科大学
-筑波大学ジョイントシンポジウム, Bundong,
Indonesia, February 28, 2019

国内会議

1. 山本洋平「高分子でレーザーを創る」筑波大学数
理物質科学研究科コロキウム講演会、筑波大学、
2018年4月26日
2. Amandeep Jindal, Suddhasatwa Basu, Neha Chauhan,
Tomofumi Ukai, Sakthi Kumar 「Carbon
nitride/polyacrylonitrile nanofibers as effective
cathode catalyst in microfluidic fuel cells」第66回高
分子学会年次大会、名古屋国際会議場、名古屋、
2018年5月23-25日(Poster)
3. 岡田大地、北山雄介、Zhang Hong Lin、森本正和、
Jer-shing Huang、佐々木史雄、三成剛生、石井智、長
尾忠昭、入江 正浩、山本洋平「Photo-Switchable
Optical Resonators and Arrays from Fluorescent
Diarylethene」第66回高分子学会年次大会、名古
屋国際会議場、名古屋、2018年5月23-25日(英
語口頭)
4. 山本洋平「共役ポリマーマイクロ光共振器の開発」
ポリマーフロンティア21、東京工業大学大岡山キ
ャンパス、東京、2018年6月15日
5. Amandeep Jindal, Hiroaki Kotani, Soh Kushida,
Akinori Saeki, Takahiko Kojima and Yohei Yamamoto
「Significant enhancement of hole hopping ability in
conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction
microspheres」第67回高分子討論会、北海道大学
札幌キャンパス、札幌、2018年9月12-14日
(Poster)
6. Jooyoung Yoo、中嶋 紗英、山岸洋、Ken Albrecht、
武田 洋平、南方 聖司、山元 公寿、山本 洋平「熱、
蒸気、および機械的刺激に対して色変化を示す蛍
光性 dendritic 結晶ファイバー」第67回高分子
討論会、北海道大学札幌キャンパス、札幌、2018
年9月12-14日(口頭)
7. Aironq Qiagedeer, Minami Sakamoto, Fumitaka
Ishiwari, Takanori Fukushima, Yohei Yamamoto 「AIE
polymer-based whispering gallery mode resonators
for humidity sensing」第67回高分子討論会、北海
道大学札幌キャンパス、札幌、2018年9月12-14
日(Poster)
8. 大木 理、山岸 洋、森崎 泰弘、林 一陽、生越 友
樹、山本 洋平「面不斉分子からなるお椀型マイク
ロ結晶と円偏光発光」第67回高分子討論会、北海
道大学札幌キャンパス、札幌、2018年9月12-14
日
9. 岡田大地、Asaithambi Aswin、中村貴志、Prinz
Günther、佐藤 寛泰、佐伯 昭紀、鍋島達弥、Lorke
Axel、山本洋平「多色発光を示す BODIPY マイク
ロ結晶と光学ヘテロ構造の形成」第67回高分子討
論会、北海道大学札幌キャンパス、札幌、2018年
9月12-14日
10. 山本洋平、岡田大地、北山雄介、森本正和、入江
正浩、Jer-Shing Huang, Zhan-Hong Lin「スイッチン
グが可能なマイクロ光共振器とアレイ化」第67
回高分子討論会、北海道大学札幌キャンパス、札
幌、2018年9月12-14日
11. 大木 理、山岸 洋、山本 洋平、森崎 泰弘、生越 友
樹「面不斉分子からなる六角形お椀型マイクロ結
晶の異方的成長と円偏光発光」第79回応用物理学
会、名古屋国際会議場、名古屋、2018年9月18-21
日
12. 岡田大地、Vijai Aswin、Prinz Günther、佐藤 寛泰、
佐伯 昭紀、佐々木史雄、中村貴志、鍋島達弥、
Lorke Axel、山本洋平「多色発光を示す BODIPY
マイクロ結晶とその光学ヘテロ構造の作成」第79
回応用物理学会、名古屋国際会議場、名古屋、2018
年9月18-21日
13. 山岸 洋、相田卓「高対称分子の役割分化による多
孔性結晶構築」第69回コロイドおよび界面化学討
論会、筑波大学、2018年9月18-20日
14. Taisuke Iwai, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto
「WGM Lasing by Self-Assembled Dendritic
Fluorescent Dyes」IWP2018、筑波大学、2018年9
月20-22日
15. Jun Naito, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Yohei
Yamamoto 「 Luminescence from
Phosphorescent-dye-doped Polymer Microsphere」
IWP2018、筑波大学、2018年9月20-22日
16. Ami Nakayama, Hiroshi Yamagishi, Yohei Yamamoto
「Dynamics of Guest Molecules in C-H...N-Bonded
Nanopores」IWP2018、筑波大学、2018年9月20-22
日
17. 山本 洋平「高分子マイクロ球体レーザー」防衛大
学校セミナー、防衛大学校、2018年9月25日
18. 山本 洋平「ポリマーでレーザーを創る：自己組織

- 化によるマイクロ光共振器の構築と応用」ナノ・マイクロ技術支援講座、川崎市、2018年9月26日
19. 大木 理「面性不斉分子からなるお椀型六角形マイクロ結晶の異方的成長と円偏光発光」 π 造形若手会、愛知県蒲郡市、2018年10月4-6日(ポスター)
 20. Zakarias Seba Ngara 「Fabrication of core-shell microsphere cavity from conjugated polymer-europium complex by injection method to demonstrate whispering gallery mode resonances」 π 造形若手会、愛知県蒲郡市、2018年10月4-6日(ポスター)
 21. 岡田 大地「波長変調・光スイッチを可能とする自己組織化マイクロ光共振器」 π 造形若手会、愛知県蒲郡市、2018年10月4-6日
 22. Amandeep Jindal 「Significant Enhancement of Hole Hopping Ability in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Microsphere」 π 造形若手会、愛知県蒲郡市、2018年10月4-6日(ポスター)
 23. 山岸 洋「簡素な分子からなる高機能多孔性結晶の発見」 π 造形若手会、愛知県蒲郡市、2018年10月4-6日(ポスター)
 24. Yohei Yamamoto 「Self-Assembled Organic/Polymeric Microlasers and Photoswitchable Arrays」 Polymer Minisymposium、筑波大学、2018年10月15日
 25. 岩井航平、山岸 洋、辻 勇人、山本 洋平「デンドリマーからなる凝集体の高次発光挙動の探索」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 26. 中山 亜実、山岸 洋、山本 洋平「分子性多孔性結晶中におけるゲスト分子のダイナミクス」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 27. 大木 理、山岸 洋、山本 洋平、森崎 泰弘、林 一陽、生越 友樹「面性不斉 π 共役分子からなる六角形お椀型マイクロ結晶の異方的成長と円偏光発光」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 28. Aironq Qiagedeer, Minami Sakamoto, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Yohei Yamamoto 「AIE-active Polymer Microspheres for Whispering Gallery Mode Resonator-based Humidity Sensing」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 29. Jooyoung Yoo、中嶋紗英、アルブレヒト建、岡崎真人、武田洋平、南方聖司、山元公寿、山本洋平「熱、蒸気、および機械的刺激に対して色変化を示す蛍光性デンドリマー結晶ファイバー」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 30. Zakarias Seba Ngara, Daichi Okada, Oki Osamu, Yohei Yamamoto 「Fabrication of core-shell microsphere cavity from conjugated polymer - europium complex by injection method to demonstrate whispering gallery mode resonances」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 31. 岡田 大地、山本 洋平、辻 勇人、中村 栄一、佐々木 史雄、Cyriaque Genet、Thomas Ebbesen、Jer-Shing Huang、森本 正和、入江 正浩、石井 智、長尾 忠昭「波長変調・光スイッチを可能とする自己組織化マイクロ光共振器の開発」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(口頭)
 32. Amandeep Jindal, Hiroaki Kotani, Soh Kushida, Akinori Saecki, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto 「Hole hopping ability enhancement in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction microspheres」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 33. 山岸 洋「簡素な分子からなる多機能多孔性結晶の発見」高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」交流会、つくばセミナーハウス、2018年11月1-2日(ポスター)
 34. 山本 洋平「有機・高分子マイクロレーザーとマイクロアレイ化」レーザー学会第528回研究会「有機固体レーザー」九州大学伊都キャンパス、2018年12月14日
 35. Zakarias Seba Ngara, Osamu Oki, Daichi Okada, Yohei Yamamoto 「Fabrication of microsphere from the self-assembly conjugated polymer-europium complex using self-organized precipitation method to

- demonstrate whispering gallery mode lasing in red color region」1st G'lowing Polymer in KANTO、早稲田大学、2018年12月15日
36. Amandeep Jindal, Hiroaki Kotani, Soh Kushida, Akinori Saeki, Takahiko Kojima and Yohei Yamamoto 「Enhanced Hole Hopping Ability in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Microspheres for Electrocatalytic Applications」1st G'lowing Polymer in KANTO、早稲田大学、2018年12月15日
 37. Aironq Qiagedeer, Minami Sakamoto, Fumitaka Ishiwari, Takanori Fukushima, Yohei Yamamoto 「AIE-active polymer microspheres for WGM resonator based humidity sensing」1st G'lowing Polymer in KANTO、早稲田大学、2018年12月15日
 38. 山岸洋「耐熱性と自己修復性を両立した多孔性結晶の発見」TREMS ワークショップ、筑波大学、2019年1月12日
 39. Zakarias Seba Ngara, Osamu Oki, Daichi Okada, Amandeep Jindal, Yohei Yamamoto 「Fabrication of Core-Shell microsphere cavity from the conjugated polymer-europium complex by injection method to demonstrate whispering gallery mode resonance」第39回レーザー学会年次大会、東海大学高輪キャンパス、2019年1月12-14日
 40. 岡田大地、森本正和、入江正浩、Jer-Shing Huang、佐々木史雄、石井智、長尾忠昭、Stefano Azzini、Thomas Ebbesen、Cyriaque Genet、西岡拓紀、辻勇人、中村栄一、山本洋平「光スイッチ・波長変調を可能とする自己組織化マイクロ共振器」第39回レーザー学会年次大会、東海大学高輪キャンパス、2019年1月12-14日(ポスター)
 41. 大木理、Chidambar Kulkarni、Stefan C. J. Meskers、E. W. Meijer、佐々木史雄、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang、山本洋平「キララル共役ポリマーマイクロ球体が示す円偏光発光特性と WGM レーザー発振」第39回レーザー学会年次大会、東海大学高輪キャンパス、2019年1月12-14日(ポスター)
 42. 山本洋平「 π 共役系有機材料によるマイクロ共振器とレーザー発振」第39回レーザー学会年次大会、東海大学高輪キャンパス、2019年1月12-14日
 43. 大木理、Chidambar Kulkarni、Stefan C. J. Meskers、E. W. Meijer、佐々木史雄、Zhan-Hong Lin、Jer-Shing Huang、山本洋平「キララル共役ポリマーマイクロ球体共振器からの円偏光発光」第66回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学大岡山キャンパス、2019年3月9-12日
 44. 山本洋平「Bewitching Venus」Art Innovation International Symposium 京都大学、2019年3月15-16日、(作品展示)
 45. 大木理、岡田大地、山本洋平「AIを用いた自己組織化マイクロ光共振器形状の合理的設計と Whispering Gallery Mode 発光-光共振器形状間の精密な情報追尾」Future Trend in Polymer Science (FTiPS)、東京理科大学、2019年3月20日
 46. 山岸洋、相田卓三「自己修復性と耐熱性を併せ持つ多孔質結晶の発見」Future Trend in Polymer Science (FTiPS)、東京理科大学、2019年3月20日(ポスター)
 47. 山本洋平「研究者のためのターゲティング・ストラテジー」筑波大学、2019年3月26日
 48. Kohei Iwai, Hiroshi Yamagishi, Hayato Tsuji, Ken Albrecht, Fumio Sasaki, Hiroyasu Sato, Yohei Yamamoto 「Single-crystal microcavities of light-harvesting dendrimers」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日(Poster)
 49. Ami Nakayama, Hiroshi Yamagishi, and Yohei Yamamoto 「Air- and Water-Stable Radicals Photochemically Generated in Porous Molecular Crystals」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日(Poster)
 50. Osamu Oki, Hiroshi Yamagishi, Yasuhiro Morisaki, Ichiyo Hayashi, Tomoki Ogoshi, Yohei Yamamoto 「Self-Assembled Hexagonal Bowl-shaped Microcrystals from Planar Chiral Molecule in Non-equilibrium Supersaturation System」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日(Poster)
 51. Amandeep Jindal, Hiroaki Kotani, Kentaro Tashiro, Toshiaki Takei, Soh Kushida, Akinori Saeki, Takahiko Kojima, Yohei Yamamoto 「Self-assembly of Conjugated Polymers and Peptides for Energy Applications Using Electrochemistry」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日(Poster)
 52. Daichi Okada, Zhan-Hong Lin, Jer-shing Huang,

Masakazu Morimoto, Fumio Sasaki, Takeo Minari, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Masahiro Irie, Yohei Yamamoto「Photo-Switchable Optical Microresonators and Memory Arrays」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日 (Poster)

53. Hiroshi Yamagishi, Takuzo Aida「Thermally Robust and Self-healable Porous Molecular Crystals Reinforced by Multiple C-H \cdots N Bondings」 π 造形最終シンポジウム、大阪大学豊中キャンパス、2019年3月29-30日(Poster)

近藤剛弘

<研究成果>

マテリアル分子設計部門近藤グループでは中村グループと共に燃料電池の白金触媒を代替する新規炭素材料の開発や、二酸化炭素からメタノールへの転換を実現する高活性触媒の開発及び触媒反応メカニズムの解明に向けた研究を行っています。また、これと合わせて、ホウ素を用いた新たな二次元物質の開発や新しい精密分光測定法の開発などにも取り組んでいます。ここでは、平成30年度に行ったホウ化水素シートの触媒特性に関する研究内容と精密分光測定法の開発状況について報告します。

【 1 】ホウ化水素シートの触媒特性

二次元物質は、大きな表面積や特異な電子状態などの独特の特性を持つため、触媒としての応用に大きな可能性を秘めています。このような二次元物質の中で、ホウ素関連材料は、多形(polymorph)を多く有するという観点で他の二次元物質とは異なる特有の性質を持っています。すなわち多中心結合を形成しやすいホウ素特有の性質により、多種多様な安定二次元相が存在するという特徴およびそれに付随する物性を持っています。実際、近年の研究によってホウ素の二次元相としてボロフェンと呼ばれる物質が、異なる安定構造で様々な固体表面上で作製され報告されています。これは、ボロフェンの多形に関する先行する理論的予測とも一致しています。

このようなホウ素の二次元物質の多形特性は、ホウ素の結合ネットワークの構成を調整することによって触媒性能を最適化する機会を提供するものと捉えることができます。例えば、最近、バルクのホウ素から剥離されたホウ素ナノシートが中性媒体中での窒素からのアンモニア形成のための効率的な電極触媒性能を示すことが報告されていますが(*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 8115–8125.)、この触媒性能はホウ素ナノシートの電子構造を変えることによって制御できる可能性があると考えられています。

水素化したボロフェン (ボロファンと呼ぶ)

にも多形特性があるということが理論的に報告されていますので、魅力的な多形特性を用いるこの触媒設計の概念はボロファンにも拡張することができます。しかしながら、ボロファンの触媒性能は、我々の知る限りでは実験的に分析されていないのが現状です。

最近、我々はボロファンシートの1つであるH:B=1:1のホウ化水素(HB)シートが、二ホウ化マグネシウム(MgB₂)のマグネシウム陽イオンとプロトンの間の完全なイオン交換と剥離によって調製できることを明らかにしています(*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13761–13769.)。詳細な分析により、HBシートは長距離秩序を持たず、図1(a)に示すような架橋水素を有する六方晶ホウ素ネットワークの局所構造を有することがわかっています。ホウ素のK殻での軟X線吸収および発光分光法を用いた最近の分析でもこの結論が支持されており、HBシートが半金属性を有することも分かってきました(*Phys. Rev. Mater.* **2019**, *3*, 024004.)。HBシートは温度範囲423~1473 Kにおいて水素分子を放出することがわかっています。また、HBシート内の水素はヒドリド(H⁻)ではなくプロトン(H⁺)の性質を持つことが、B1sコアレベルの状態、密度汎関数理論計算、およびHammett酸度関数により示されています(HBシートの酸度関数は1.5以下および0.43以上)。以上の結果よりHBシートは「プロトンが被覆されている二次元のホウ素シート」と見なすことができると我々は考えています。従って、HBシートは水素吸蔵材料や電池への応用以外にもプロトン関連の化学反応に対して興味深い触媒性能を示す可能性があると考えられます。このため、我々はまずHBシートの酸/塩基触媒特性を明らかにするためエタノール改質反応に対する触媒活性を調べました。

図1(b)は、様々なW/F条件(接触時間)におけるエタノールの転化率を温度の関数として示しています。W/Fは、触媒として用いた試料の質量を導入エタノールの流速で割った値です。転化率は生成した炭化水素の総量から見積もりました。どの場合も、測定前にAr気流下573 Kで1時間前処理として加熱をしています。HBシートには明確なエタノール転換特性

があることがわかります。一方、HB生成のためのスタート物質である MgB_2 や HB シート合成時

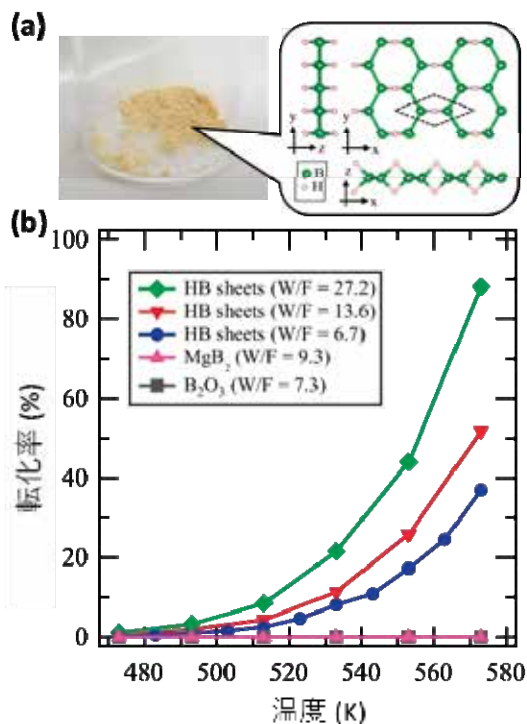


図 1 (a) 粉末状の HB シートの写真と局所構造の概略図 1 (b) エタノール転化率

の副生成物のホウ酸を加熱すると生成する酸化ホウ素 B_2O_3 ではエタノール変換が示されないこともわかります。転化率は W/F の増加と共に増加しており、573 K、W/F=27.2 では 90% に達しています。転化率は長期間一定であることもわかりました。一例として、反応時間の関数としての 573 K および W/F=7.3 での転化率を図 2(a)中に青い円で示します。この場合、13.4 時間における炭化水素の総量は 3.2 mmol であり、使用した HB シートの全 B 原子数の約半分に相当します (エチレン生成速度は $2.4 \pm 0.1 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{h}$ と見積もられました)。また、図 2(a)の赤い三角で示されるように、エタノール消費量からの算出したエタノール転化率が炭化水素生成から算出された値とほぼ同じ (12 時間後に約 40%) であることもわかりました。これは生成物の炭化水素が HB シート上に蓄積しないことを示しています。これらの結果は、HB シートがエタノールを触媒的に変換してい

ることを示しています。なお、573 K での前処理加熱を行っている為、HB シート内に不可避免的に水素空孔が形成されています。詳細は省きますが昇温脱離測定の結果より 573 K での放出水素の最大量は約 33-50 at% と推定できるため、ここで触媒特性を示している HB シートの化学量論は $\text{H} : \text{B} = 1 : 1$ ではなく、およそ $\text{H} : \text{B} = 1 : 2.5 \pm 0.5$ となります。

HB シートにより触媒的に変換された生成物をガスクロマトグラフィーを用いて検出した結果を図 2(b)に示します。主にエチレンと水であり、メタン、エタン、微量のアセトアルデヒドなどの他の生成物も検出されました。図 2(a)、(b)および図 3(a)、(b)に示すように、測定されたすべての温度と W/F 条件下で同じ特性が観察されました。すなわち、エチレンが常に主生成物であり、得られた全炭化水素の選択率はほぼ同じでした。これらの結果は、HB シートによるエタノール改質の主な触媒反応が脱水反応であることを示しています： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (エチレン生成速度は $2.4 \pm 0.1 \text{ mmol} / \text{g} \cdot \text{h}$ と見積もられました)。一般的に、触媒がエタノールの脱水反応を促進するならば、触媒は固体酸触媒であり、脱水素化反応によりアセトアルデヒドを生成する場合は塩基触媒であることが知られています。従って、HB シートは固体酸触媒であるといえます。

図 4 は、一次反応を仮定することによって計算した、エタノール改質反応の反応速度 k のアレニウスプロットです $k = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH 転化率}[\%]) / 100 \times (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH 流速}[\text{mol}/\text{s}] / \text{HB 量} [\text{mol}])$ 。どの W/F でも直線が得られ、またほぼ同じであるため、反応は (少なくとも見かけ上) 一次反応と考えることができます。ただし、正確な反応次数と反応機構を決定するためには、さらなる速度論的分析が必要です。勾配と切片から、見かけの活性化エネルギー E_a と前指数因子 A を見積ると、それぞれ $102.8 \pm 5.5 \text{ kJ} / \text{mol}$ と $3.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であることを見積もられました。この E_a は、 Al_2O_3 (53~155 kJ/mol)、ルイス酸性 Zr-KIT-6 触媒 (79 kJ/mol)、シリカ - アルミナ上 (125.5 kJ/mol)、および微孔性 Fe-ZSM-5 (137.7-271.1 kJ/mol) でのエタノールの接触脱水反応について報告されている活性化エネ

ルギーと同程度です。また、このエネルギーは、ゼオライト上でエタノールから生成されたエトキシ中間体の分解のエネルギーと同様であるため (122 ± 3 kJ/mol)、HB 上のエチレンよりも前にエトキシ種が形成される可能性があります。これらの詳細については、今後の研究で赤外分光法を使って調べる予定です。

最後に、HB シートの可能な活性部位について考察します。上記のように、HB シートは、使用される反応温度での不可避な水素放出のために水素空格を有しており、 $H : B = 1 : 2.5 \pm 0.5$ です。このため、水素または水素空孔（ホウ素）部位が、HB の活性部位である可能性があります。HB 固体酸触媒の活性部位の正確な役割を決定するためにはさらなる研究が必要であり、ピリジン、 NH_3 、および CO_2 吸着による赤外分光分析、ならびに前処理加熱温度（HB 中の水素量）の関数としての酸度関数測定値などを含む、HB シートの注意深い解析が今後必要と考えています。

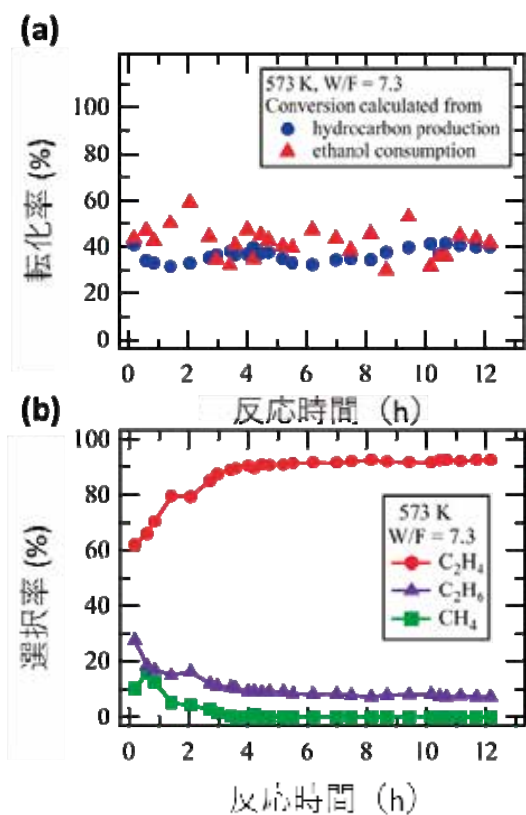


図 2(a)炭化水素生成量（青い丸）とエタノール消費量（赤い三角）から見積もった、573 K および $W/F = 7.3$ での反応時間の関数としての

HB シート上でのエタノールの転化率。図 2 (b) 選択率の反応時間依存性。

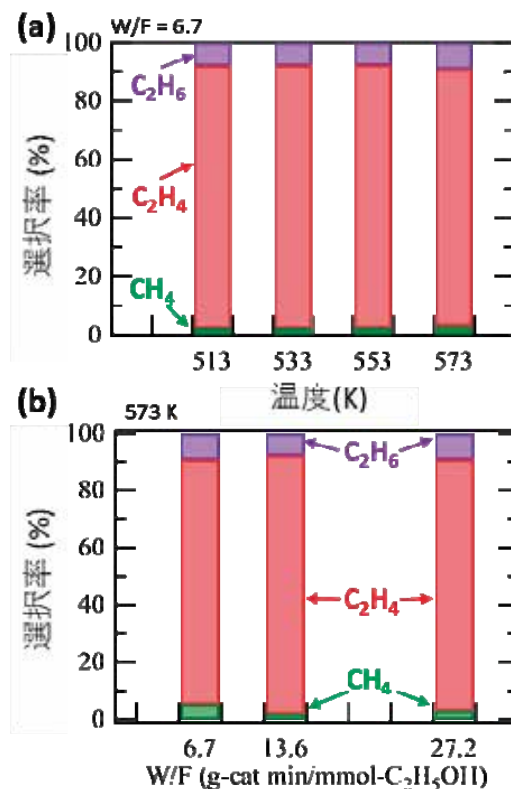


図 3(a) $W/F = 6.7$ における温度の関数としての HB によるエタノール改質の選択率。図 3(b) 573 K および $W/F=6.7, 13.6$, および 27.2 での HB によるエタノール改質の選択性。

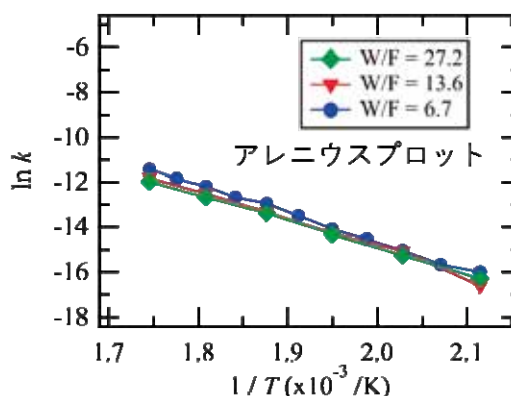


図 4 $W/F = 27.2, 13.6$, および 6.7 の場合の HB シート存在下でのエタノール改質反応速度 k のアレニウスプロット。

【 2 】 新規精密分光測定法の開発状況

テラヘルツ(THz)波や熱ノイズレベルの極微弱信号を原子レベルの空間分解能で検出し、さらに精密に調べる技術の開発は難しく、未だに成し遂げられていない課題でした。我々は2014年に、筑波大学の技術専門職員の松山英治氏(研究協力者)のアイデアと研究蓄積を基軸に、このような極微弱信号を高感度に検出して精密に分光解析する原理として走査型トンネル顕微鏡(STM)にヘテロダイン検出という方法を導入した新しい計測手法(ヘテロダイン走査トンネル分光, HSTS)を開発しました(*Sci. Rep.* 4 (2014) 6711.)。HSTSでは2つの入力交流信号 f_1 と f_2 のヘテロダインミキシングをSTMの探針と試料の間の接合部分で生じさせ、 f_1 と f_2 の周波数の差を持つ信号 f_3 を生起します。 f_3 は幅広いエネルギー・周波数領域(1~1 neV, 1 M~1 PHz)において任意の強度と周波数で発生させることができます。この f_3 信号を測定対象と共鳴吸収やヘテロダインミキシングさせ、高感度に信号検出することで精密分光を行います。例えば、従来は低感度のために困難であった固体表面上37のスピンのラーモア歳差運動や分子の回転や振動モードを、非破壊かつ無擾乱で高感度に計測し、その生成消滅過程のダイナミクスを含めた詳細な解析が実現できます。しかしHSTS法を実際に用いる場合には、いくつかの課題がありました。そこで本研究では、この課題を克服しpeVのエネルギー分解能と原子レベルの空間分解能で錯体分子の電子スピン共鳴(ESR)の詳細な分光解析に挑む、HSTSの実現を目的とした研究を立案する着想に至りました。

我々はまず、HSTS法で実際に計測を行う際に信号検出限界を定める要因として避けられなかった次の3つの課題の克服を行いました：(1) 装置環境ノイズの徹底除去、(2) 極低温高

感度観測環境の構築、(3) ショットノイズの削減。それぞれの要因には深い原理的起源がいくつもあることをすでに我々は掴んでいましたので、これらを1つ1つ基礎科学的に明らかにして原理原則に沿って解決を試みました。図5にこの詳細を示します。以下でそれぞれについてまず述べます。

(1) 極めて静かな観測環境の構築

HSTS法では1つの計測手法として、STMの探針と試料との間の接合部において極めて微弱で検出困難なTHz領域の分子振動シグナルなどの信号(f_1)を、微弱な外部参照シグナル(局部発振信号, f_2)を使って低い周波数領域にヘテロダイン変換したシグナル(f_3)としてトンネル電流を介して検出します(図6)。不必要な熱ノイズを発生させないために微弱でヘテロダインビートダウンに適切な入力信号を使用するわけですが、この際に外部からの侵入ノイズが極めて大きな影響を与えてしまいます。特にラーモア周波数帯であるGHz帯域はイン

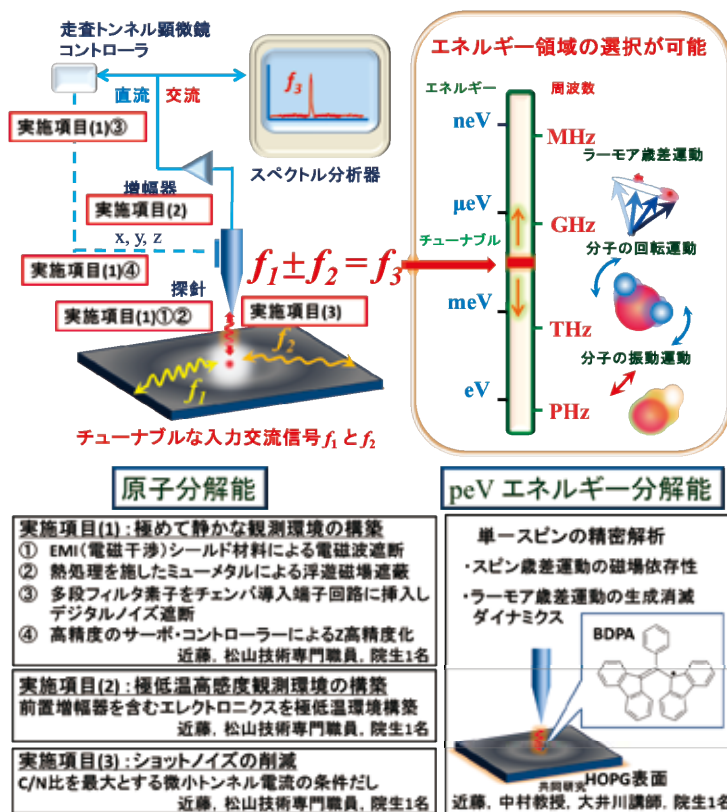


図5 研究の方法の概略図

フラ電波等の侵入が無視できない難しい領域

る熱ノイズの低減(項目(2))以外にも、バックラ

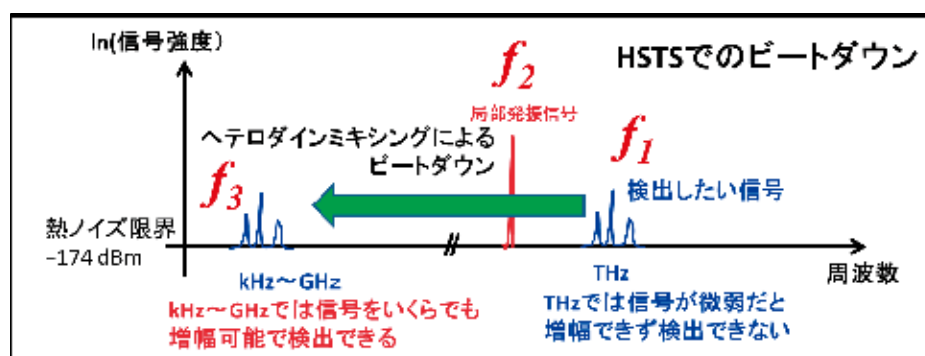


図6 HSTSでのビートダウンによるTHz検出の概念図

です。そこで、これらの電磁波の遮蔽をEMI（電磁干渉）シールド材料によって行いました。また、浮遊磁場については熱処理を施したミュンメタル等の高透磁率素材によって探針と試料との間の接合部を覆い（試料ホルダ部全てを覆う構成で）嚴重に遮断しました。STMコントローラから入るPC等のデジタルノイズは多段フィルタ素子をチェンバ導入端子回路に挿入して削減しました。さらにSTM探針のZ方向の安定度も重要であるため、高精度のサーボ・コントローラを新たに導入しました（この処置により、探針のZ方向の振動までも信号として拾ってしまう恐れが無くなりました）。

(2)：極低温高感度観測環境の構築

通常のSTMでは前置増幅器を脱着可能な外部に設置しますが、本研究ではこれを冷却部に設置しました。我々のSTM装置（ユニソク社製USM1400）では、既存の液体ヘリウム（4.2 K）シュラウドからのジュールトムソン効果による冷却により3.0 K程度までSTM探針と試料との間の接合部の冷却が可能となっていますが、本研究では熱ノイズを限りなく抑えるために、この接合部の直下（すぐ後段）に同じ温度で機能する前置増幅器を設置できるようにしました。

(3)：ショットノイズの削減

HSTS計測の実用感度を、熱限界を超えるレベルまで引き上げて実用レベルの単一スピンESR測定を実現するためには、運転時のノイズ温度を少なくとも5 K以下にする必要がありますと我々は考えています。このためには外部からの侵入ノイズの削減(項目(1))や、低温化によ

うノイズの引き金となるショットノイズ低減を実現する必要がありました。STMでは通常トンネル電流を数pA～数nAの範囲で駆動させますが我々はこれを1/10～1/1000程度までの範囲で限りなく減らせるトンネル電流の最適条件を探り、検出するスピン信号のC/N比(キャリア信号対ノイズ比)を最大化させました。

新しい精密分光手法(FC-HSTS)の開発とその原理実証

本研究ではSTMシステムの周りに電磁干渉シールドを設置し、電磁波の遮断を実現させるとともに熱処理を施したミュンメタルによる浮遊磁場遮断を実現し、室温におけるトンネル電流のスペクトルアナライザ上でのノイズレベルの信号強度がこれまでよりも2ケタ程度低い条件を確立することに成功しました。またこの環境下でSTMによる画像取得、ヘテロダイン検出の取得にも成功し、新たに多信号のヘテロダインを実現させ、その特性を精密に調べて明らかにする実験を行うことができました。

このように当初目標としていた極めて静かな観測環境が比較的順調に実現できたため、この環境下で新たに光周波数コム(Comb)信号と呼ばれる信号のヘテロダインビートダウン検出をSTMを用いた計測で行いました。これにより本研究で狙っている単一スピン検出が実質的に実現可能となりました。この内容について概略を以下で述べます。

光周波数コム信号とは、強度、中心周波数、間隔(密度)、およびスパン(全体の幅)を正

確に制御することができる等間隔の周波数軸での信号配列のことです。気相中のガスの精密分光では用いられる特異な光信号になります。本研究では、STM の心臓部として使用されている非線形の探針-真空-試料接合に光周波数コムを導入し原子スケールの超微細コムレーダとして使用する「周波数コムヘテロダイン走査型トンネル分光法 (FC-HSTS)」の原理を確立させました。これは原子空間分解能で固体表面上の電子スピン、核スピン、および分子の振動および回転分子モードの微細構造を解析することができる画期的な分光手法です。

具体的にはSTM装置の探針-真空-試料接合部にマイクロ波コム信号とコム信号よりも高い周波数の基準信号を導入し、ダウンコンバートされたコム信号をトンネル電流として高感度検出しました。この際、微細構造に対応する周波数スパンを持つコム信号、高速フーリエ変換 (FFT)、および FFT を備えたマイクロ波アナライザーを用いることにより、トンネル条件および外部磁場によって引き起こされる通常は避けられない変動の影響を完全に排除することに成功しました。さらに、コム信号の中心周波数、強度、密度 (スパン) をそれぞれ独立して正確に制御する方法が確立され、実際に kHz、f-pA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 、およびサブ kHz の間隔範囲で制御することができました。これらの全ての実験結果はトンネル電流を介したコムと試料の微細構造との間の相互作用に基づく分光イメージングが実現可能であることを示しており、新しい超精密分光の原理が確立したことを意味しています。これらの基礎データを裏付けデータや解析データと共にまとめあげ、論文を投稿するところまでに達しました。

近年のナノテクノロジーの進歩により、高機能性の半導体量子ドットや金属超格子、有機分子などが様々な形で創製され、その構造や物性などが調べられてきています。しかし、極限計測という意味で、原子スケールの単一構造体の物性は未開拓の領域でした。また、STM で単一スピンの ESR 信号を検出する試みは既に複数の研究者によってなされていますが、検出感度が低いことが大きな問題となっており、検出感度向上の必要性が指摘されてきました。本研

究では、FC-HSTS 法を確立させ、単一構造体の微細構造を高感度に精密分光することを可能にしました。FC-HSTS 法の確立は、マイクロ波帯の対電子のスピン情報や THz 帯の分子振動スペクトルを原子レベルの空間分解能で手中に収めたことを意味し、自然科学的にも環境生命科学的にも極めて重要な内容となります。すなわち、電子スピンが関与する全ての現象を有意義に把握することが可能となることを意味しており、高度情報化社会に不可欠な高密度磁性記録素子の開発のみならず、バイオ分野における生物ラジカルの構造や反応の特異性観察にも応用が広がることが予想されます。

<論文>

- 1) I. Tateishi, N. T. Cuong, C.A.S. Moura, M. Cameau, R. Ishibiki, A. Fujino, S. Okada, A. Yamamoto, M. Araki, S. Ito, S. Yamamoto, M. Niibe, T. Tokushima, D.E. Weibel, T. Kondo, M. Ogata, and I. Matsuda, Semi-metallicity of free-standing hydrogenated monolayer boron from MgB₂, *Phys. Rev. Materials*. 3 (2019) 024004 (8 pages). (国際共同研究)
- 2) Mitsunori Kurahashi, and Takahiro Kondo, Alignment-resolved O₂ scattering from HOPG and LiF(001) surfaces, *Phys. Rev. B*, 99 (2019) 045439 (6 pages).
- 3) Ina Haxhiaj, Sebastian Tigges, Damian Firl, Xiaorui Zhang, Ulrich Hagemann, Takahiro Kondo, Junji Nakamura, Galina Marzuna, Stephan Barcikowski, Platinum nanoparticles supported on reduced graphene oxide prepared in situ by a continuous one-step laser process, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 811-820. (国際共同研究)
- 4) Takahiro Kondo*, Amjad Al Taleb, Gloria Anemone, Daniel Farias, (*corresponding author), Low-energy methane scattering from Pt(111), *J. Chem. Phys.*, 149 (2018) 084703 (8 pages). (国際共同研究)
- 5) Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura : Active Sites in Nitrogen-Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Reaction, Carbon - Based Metal - Free Catalysts: Design and Applications I 1 (2018)

227-249. DOI: 10.1002/9783527811458.vol11-ch8, Editor: Liming Dai, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Online ISBN: 9783527811458, Print ISBN: 9783527343416.

- 6) 近藤剛弘, 水素とホウ素で構成される新しい二次元物質ボロフアンの生成, *JXTG Technical Review*, 60 (2018) 49-53.
- 7) 近藤剛弘, 新しいシート状物質「ホウ化水素シート(ボロファン)」, *クリーンエネルギー*, 27 (2018) 7-13.
- 8) Takahiro Kondo*, Helium Atom Scattering, Compendium of Surface and Interface Analysis, 239-245, (Editors: The Surface Science Society of Japan, Springer, Singapore, Print ISBN 978-981-10-6155-4, Online ISBN 978-981-10-6156-1.) 2018. (*corresponding author)

< 学会発表 >

国際会議

- 1) T. Kondo, R. Shibuya, J. Nakamura: Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for oxygen reduction reaction, The World Conference on Carbon (Carbon 2018), Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center, Madrid, Spain, 2018.6.2
- 2) T. Imabayashi, J. Quan T. Kozarashi, T. Mogi, T. Kondo, K. Takeyasu, J. Nakamura, : Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surface via Eley-Rideal type mechanism, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Pacifico Yokohama (Yokohama), 2018.8.9 (**TOCAT8 Poster Prize 受賞**)
- 3) Takaho AKIMITSU, Riku SHIBUYA, Kotaro TAKEYASU, Takahiro KONDO, Junji NAKAMURA : Preparation of the model electrode catalyst surface composed by nitrogen containing molecules on graphite surface, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Pacifico Yokohama (Japan), 2018.8.7 (Poster)
- 4) Asahi FUJINO, Hiroaki NISHINO, Ryota ISHIBIKI, Shin-ichi ITO, Tadahiro FUJITANI, Junji NAKAMURA, Hideo HOSONO, Takahiro KONDO : Catalytic property of hydrogen boride sheets, The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8), Pacifico Yokohama (Japan), 2018.8.7 (Poster)
- 5) T. Kondo, R. Shibuya, J. Nakamura : Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction, 34th European conference on surface science (ECOSS34), Scandinavian Congress Centre, Aarhus, Denmark, 2018.8.28
- 6) J. Quan, T. Kondo, T. Mogi, T. Imabayashi, J. Nakamura : Bending vibration-driven activation of CO₂ on Cu surfaces, 34th European conference on surface science (ECOSS34), Scandinavian Congress Centre, Aarhus, Denmark, 2018.8.30
- 7) T. Kondo : Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB₂ by Cation Exchange, Materials Science & Technology 2018 Conference & Exhibition (MS&T'18), Greater Columbus Convention Center (USA) 2018.10.15 (**招待講演**)
- 8) A. Fujino, H. Nisino, R. Ishibiki, S. Ito, T. Fujitani J. Nakamura, H. Hosono, T. Kondo : Hydrogen Boride Sheets Showing Catalytic Activity As Solid Acid Catalyst, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), Sapporo Park Hotel, Sapporo, Japan, 2018.11.15 (ポスター発表)
- 9) T. Akimitsu, R. Shibuya, K. Takeyasu, T. Kondo and J. Nakamura : Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Studied with Model Catalysts of Pyridinic-N Containing Molecules on HOPG, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), Sapporo Park Hotel, Sapporo, Japan, 2018.11.15 (ポスター発表)
- 10) R. Ishibiki, A. Fujino, T. Goto, H. Nishino, S. Ito, N.T. Cuong, M. Miyauchi, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo : Thermal Stability and Chemical Stability of Hydrogen Boride Sheets, 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2018), Sapporo Park Hotel, Sapporo, Japan, 2018.11.16

- 11) J. Nakamura, J.M. Quan, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, K. Takeyasu, T. Kondo : Vibration-driven Reaction of CO₂ on Cu Surfaces via Eley-Rideal Type Mechanism, American vacuum society (AVS) 65th International Symposium and Exhibition, Long Beach Convention Center, Long Beach, CA, USA, 2018.10.24
- 12) Takahiro Kondo: Hydrogen boride and boron monosulfide, First annual symposium of Tokyo Tech-UCL- McGill core-to-core collaboration, Defect Functionalized Sustainable Energy Materials: From Design to Devices Application, Wellcome Collection, London, 2019.2.19(招待講演)

国内会議

- 1) 近藤剛弘, ホウ素を含む新規二次元物質群の創出と機能評価, 量子物理学・ナノサイエンス第57回特別セミナー, 東京工業大学 大岡山キャンパス本館2階 284A 物理学系輪講室, 2018.11.7. (招待講演)
- 2) 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: ピリジン型窒素含有分子吸着 HOPG モデル触媒における窒素の電子状態, 2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018.11.19
- 3) 今林拓海, 全家美, 茂木智泰, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 銅単結晶表面でのフォルメートの生成挙動および反応特性, 2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018.11.19
- 4) 茂木智泰, 全家美, 今林拓海, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 銅単結晶表面におけるCO₂からのフォルメート生成反応, 2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018.11.19
- 5) 丹治顕人, 菅亮人, 武安光太郎, 近藤剛弘, 藤谷忠博, 中村潤児: Zn/Cu(111)表面でのメタノール合成反応の素過程, 2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 2018.11.19
- 6) 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製, 表面界面スペクトロスコーピー2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30 (ポスター発表)
- 7) 藤野朝日, 伊藤伸一, 西野弘晃, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの触媒特性解明, 表面界面スペクトロスコーピー2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30 (ポスター発表)
- 8) 今林拓海, 茂木智泰, 古晒大絢, 全家美, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: Cu 単結晶表面におけるCO₂からのフォルメート生成反応素過程の解明, 表面界面スペクトロスコーピー2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30 (ポスター発表)
- 9) 丹治顕人, 菅亮人, 武安光太郎, 藤谷忠博, 近藤剛弘, 中村潤児: 二酸化炭素水素化によるメタノール合成における Cu(111)表面に蒸着した Zn の寄与, 表面界面スペクトロスコーピー2018, 五浦温泉観光ホテル, 2018.11.30 (ポスター発表)
- 10) 秋光上歩, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: ピリジン型窒素含有分子を用いたグラファイト担持モデル電極触媒, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.26
- 11) 藤野朝日, 石引涼太, 西野弘晃, 伊藤伸一, 藤谷忠博, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの触媒特性, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.26
- 12) 今林拓海, 全家美, 近藤剛弘, 武安光太郎, 古晒大絢, 茂木智泰, 中村潤児: 分子振動励起で駆動する新規な表面反応素過程, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.26
- 13) 茂木智泰, 今林拓海, 全家美, 古晒大絢, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児: 銅表面でのフォルメート生成反応のキネティクスとダイナミクス解析, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.27(ポスター発表) (学生ポスター発表賞受賞 2018.10.03)
- 14) 丹治顕人, 菅亮人, 武安光太郎, 藤谷忠博, 近藤剛弘, 中村潤児: Zn を蒸着した Cu(111)表面上での二酸化炭素水素化によるメタノール合成反応カニズムと活性点, 第122回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.27, (ポスター発表)
- 15) 石引涼太, 藤田武志, 藤野朝日, 伊藤伸一, 宮内雅浩, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シ

ート上に担持した銅ナノ粒子触媒の調製, 第 122 回触媒討論会, 北海道教育大学函館校, 2018.9.27, (ポスター発表)

- 16) I. Tateishi, N. T. Cuong, C.A.S. Moura, M. Cameau, R. Ishibiki, A.Fujino, S. Okada, A. Yamamoto, M. Araki, S. Ito, S. Yamamoto, M. Niibe, T. Tokushima, D.E. Weibel, T. Kondo, M. Ogata and I. Matsuda: Semi-metallicity of free-standing hydrogenated monolayer boron from MgB₂, 第 13 回 日本ホウ素ホウ化物研究会, 長岡科学技術大学, 2019.2.23
- 17) 石引涼太, 松田巖, 藤野朝日, 伊藤伸一, 中村潤児, 細野秀雄, 近藤剛弘: ホウ化水素シートの熱的安定性, 第 13 回 日本ホウ素ホウ化物研究会, 長岡科学技術大学, 2019.2.23
- 18) 近藤剛弘, ~優れた水素吸蔵性能を有する新材料~新規二次元物質ボロファンの合成を実現, 第 1 回筑波大学産学連携シンポジウム, 筑波大学東京キャンパス文京校舎, 2019.3.15
- 19) Chi-Cheng Lee, Baojie Feng, Marie D'angelo, Ryu Yukawa, Ro-Ya Liu, Takahiro Kondo, Hiroshi Kumigashira, Iwao Matsuda, Taisuke Ozaki : Bonding nature of borophene revealed by the binding energy of core electrons, 2018 年度日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学(野田キャンパス) , 2018.3.23

辻村清也

<研究成果>

酵素の電極触媒活性, 利用効率, 安定性の革新的な向上を達成することで, 生体エネルギー変換系を模倣したバイオエネルギー変換デバイスの創生を進める.

【 1 】 酵素の安定性の向上

FAD 依存性グルコースデヒドロゲナーゼ (FAD-GDH) は高い基質特異性と触媒活性を合わせもつ酵素であり, かつ酸素を電子受容体としない. そのため, バイオ燃料電池のアノードやグルコースセンサとしての応用が期待されている. 高温での失活や長期使用での安定性を向上させるため, これまで多質炭素材料へのハイドロゲル修飾による安定化に関する研究が報告されてきたが, 電解質を検討することで酵素の安定性が向上することが示唆された. 本研究では FAD-GDH の安定化に対する電解質効果のメカニズムを明らかにするために各種電解質の濃度依存性について検討した.

添加する電解質として, カチオンはナトリウムイオン, カリウムイオン, アンモニウムイオン, テトラメチルアンモニウムイオンを選択した. アニオンは硫酸イオン, 硝酸イオン, 塩化物イオン, 酢酸イオンを選択し, 硝酸テトラメチルアンモニウムを除く合計 15 種類の電解質溶液について検討した. まず, 各電解質 500 mM とグルコース 200 mM を含むリン酸緩衝液 (100 mM, pH 7.0) を調製した. この緩衝液に FAD-GDH (池田糖化工業, *Aspergillus terreus* 由来) を 6 μ M になるように加えた酵素溶液を, 50°C または 60°C で 60 分間加熱処理を行った. 加熱前後の酵素溶液それぞれにヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウムを 0.1 mM となるように加え, 3 電極式で 0.6 V vs. Ag|AgCl でクロノアンペロメトリーを行った. 得られた触媒電流値から残存活性を算出した. さらに硫酸アンモニウム, 塩化アンモニウム, 硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウムについては電解質濃度を 100, 500, 1000, 1500, 2000 mM と変化させ, 60°C で 60 分間加熱して同様の実験を行った. さらに, リン酸緩衝液のカチオンの影響について調べるため, 100, 500, 750, 1000, 1500 mM と濃度を変化させ

てリン酸ナトリウム, リン酸カリウム, リン酸アンモニウム緩衝液を調製し, 同様に安定性を評価した.

各電解質を加えたときの酵素の安定性は, アニオンにおいては, 安定化効果の高い順に硫酸イオン, 酢酸イオン, 塩化物イオン, 硝酸イオンであった. ホフマイスター系列に一致してコ

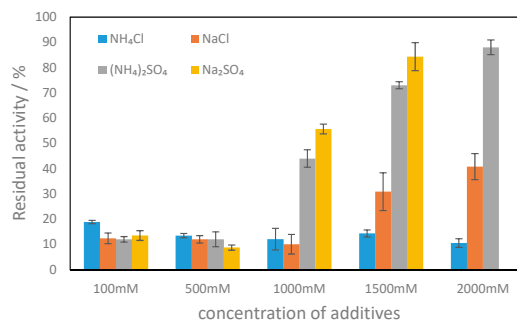


Fig. 1 酵素安定性の電解質濃度依存性

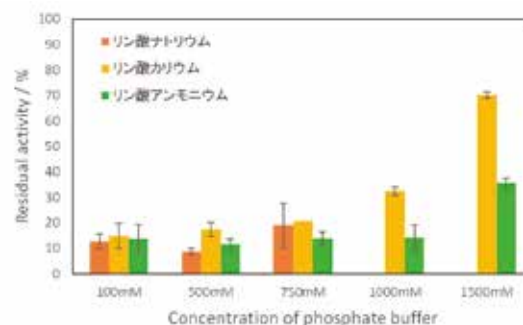


Fig. 2 リン酸緩衝液の組成と濃度の影響

スモトロピックアニオンが安定化に寄与することが分かった. これはコスモトロピックアニオンが水と水素結合を形成することで酵素の表面張力が低下し, 酵素がより小さな構造をとるために変性を防ぐことができ, 安定性が向上したと考えられる.

Figure 1 は FAD-GDH を 60°C で 1 時間加熱処理を行った後の残存活性の各種電解質濃度依存性を示したものである. 安定性に対する電解質濃度の影響を示す. 500 mM までの低濃度域では電解質の種類によらず, 残存活性はほぼ同じ値であるが, 1000 mM 以上の高濃度域では NH₄Cl を除き, 安定性の向上が見られた. NH₄Cl はカオトロピックイオンからなるために塩溶効果が強く, 安定性が向上しなかったと考えら

れる。一方で、硫酸塩での大きな安定性の向上は、濃度の上昇とともにコスモトロピックな硫酸イオンが増加することで生じると考えられる。硫酸塩を用いることで高い安定化効果が得られる(カチオンのコスモトロピシティーに関わらず)ことが分かった。さらに、低濃度では安定化効果がない塩化ナトリウムでも高濃度にするだけで酵素の安定化をもたらすことが分かった。しかし、安定化効果のメカニズムは異なると考えられ、今後、スペクトル測定、熱量測定などによる詳細なメカニズム変化を解明することで新規電解質開発につなげていく。

Figure 2 に安定性に対するリン酸緩衝液の影響を示す。リン酸緩衝液はコスモトロピックな HPO_4^{2-} とカオトロピックな H_2PO_4^+ からなるが、他の電解質と同様にカチオンとしてコスモトロピックな Na^+ や K^+ を選択することで安定性が向上することが明らかになった。また、これまでの結果を比較すると、アニオンの安定化の序列は $\text{SO}_4^{2-} > \text{Phosphate} > \text{Cl}^-$ と表すことができる。電池への応用するにあたり、酵素反応による局所的な pH 変化による失活、液抵抗の低減などの問題に対して、これまで高濃度のリン酸緩衝液を用いてきた。今回の研究において、それは硫酸イオンほど強くないが、適切なカチオンと組み合わせることで、酵素への安定化効果もあることが明らかになった。適切な濃度のリン酸緩衝液を用いることで、酵素自身の安定性に起因する出力密度や長期安定性が期待できる。

【 2 】 ハイドロゲル修飾電極

平均細孔直径が 40 nm の酸化マグネシウム鑄型炭素(MgOC)をグラッシーカーボン(GC)電極上に泳動電着することで形成された多孔質炭素電極にレドックスハイドロゲルを修飾することで高いグルコース酸化触媒電流が達成され、その安定性に関しても平板電極よりも向上していた。

一方で、炭素インクを塗布し修飾した場合は、泳動電着によって MgOC を修飾した場合と比

べて電流値は低かった。そこで本研究では、炭素インクを塗布することで MgOC を修飾した場合における MgOC の細孔構造に着目し、細孔構造(サイズ)がグルコース酸化触媒電流効率とその安定性にどのような影響を与えるのかを検討した。

鑄型となる MgO 結晶子の大きさを変えることで平均細孔直径がそれぞれ 10、20、40、100、150 nm の MgOC(東洋炭素)を用いた。直径 3 mm の GC 電極に MgOC、ポリフッ化ビニルデン、1-メチル-2-ピロリドンを超音波分散させインク状にしたものを塗布し乾燥させた。その後、酵素として糖鎖除去したフラビンアデニンジヌクレオチド依存性グルコースデヒドロゲナーゼ(FAD-GDH, 池田糖化工業)、レドックスポリマーとして Polyvinylimidazole-Os(bipyridine)₂Cl、架橋剤として poly(ethylene glycol) diglycidyl ether を重量比が 45 : 45 : 10 となるよう調整し、これを MgOC 電極上に滴下し乾燥させた。0.5 M グルコースを含む 1 M リン酸緩衝液(pH7.0)を測定

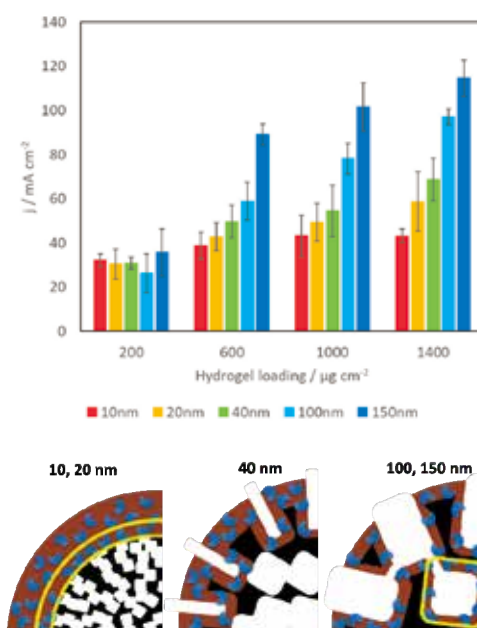


Fig. 3 各種細孔サイズを有する MgOC 電極でのグルコース酸化電流密度のハイドロゲル修飾量依存性

溶液とし、ポテンショスタットによる 3 電極系の電気化学測定を行った。溶液温度 25°C で電極

を回転させてグルコース酸化触媒電流を測定した。

幾何面積当たりのレドックスハイドロゲル担持量を 200~1000 $\mu\text{g cm}^{-2}$ と増やしていくことで、触媒電流密度の上昇が観察され、100 あるいは 150nm の比較的大きな細孔を有する炭素で 100 mA cm^{-2} 程度のグルコース酸化触媒電流を達成した(Figure 3)。触媒電流密度は GC 電極上に修飾した MgOC 量にも依存した。また、触媒電流の電極回転数依存性にも細孔サイズによって差が見られ、細孔サイズが大きいほど基質であるグルコースの細孔内への供給がしやすくなっていることが示唆された(Figure 3)。

【 3 】ビリルビンオキシダーゼ電極：細孔サイズの依存性

これまで電極材料として多孔質炭素である酸化マグネシウム鋳型炭素(MgOC)を用いることで、ビリルビンオキシダーゼ(BOD)電極の高電流密度化を達成してきた。さらに電極表面を電気化学的に修飾し、酵素配向性を制御することで、電極に吸着した酵素の利用効率を向上させる手法の確立を目指してきた。本研究では BOD の利用効率を向上させると報告されている 6-アミノ-2-ナフトエ酸(6A2NA)を MgOC 表面に電気化学的酸化を用いて修飾し、更なる正極の高性能化を目指した。多孔質炭素への BOD 吸着量を測定し、電極表面修飾が BOD 吸着量に与える影響を検討した。その結果、

- (1) 吸着量は、表面官能基に依存せず、吸着方法(炭素細孔構造、酵素濃度、吸着時間、溶液の攪拌の有無)に依存している、
- (2) 電極性能向上は、配向性向上などによる

吸着した酵素の活性向上に関係している、ことが明らかになった。

電極は細孔サイズが 10-150 nm の MgOC と結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶媒中で分散させ、グラッシーカーボン電極(直径 3 mm)に塗布し乾燥させ作製した(電極を MgOC-E)。6A2NA 溶液中に電極を浸し 0.8 V vs. Ag|AgCl の電位を印加することで表面修飾を行った(得られた電極を MgOC_{6A2NA}-E とする)。BOD 溶液に電極を 4°C で (1) 浸漬させる、あるいは (2) 360 分間浸漬させる間、溶液をスターラーバーで攪拌することで修飾した。その後電気化学的測定を行った。

また修飾物質には p-Phenylenediamine(PPDA)、p-Toluidine(PMA) 、 6-Amino-2-naphthoic acid(6A2NA)、p-Aminobenzoic acid(PABA)、 γ -Aminobutyric acid(GABA)を用いることで、表面と酵素との相互作用について検証した。

酵素吸着量は細孔サイズに依存し、サイズが大きいほど吸着量が増えることが分かった (Fig4 左)。これをこれまでの細孔サイズに依存する電流値の結果 (Fig.4 中) をもとに、電流生成効率 (Fig.4 右) を考えると、その電流生成効率は細孔サイズが小さいほど高いことがわかった。このことは細孔内に酵素が吸着するこ

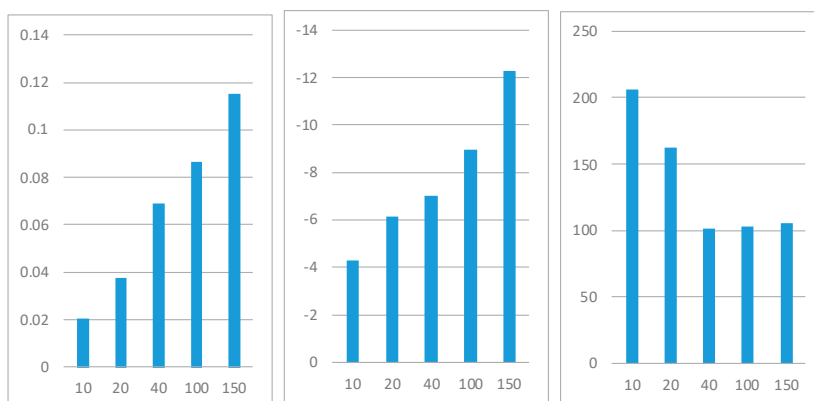


Fig.4 細孔サイズに依存する酵素吸着量 (左, 縦軸は $\text{mg(enzyme)/mg(carbon)}$), 電流密度 (中, mA/cm^2), 酵素当たりの電流生成効率 (右, $\text{電流密度/炭素重量当たりの酵素吸着量}$), 横軸は細孔サイズ (nm)

とで、細孔表面とのコンタクト性がよくなっていることが理由として考えられる。ただ、電流値は酵素吸着量に依存するので、細孔サイズが

大きいほど、電流値は大きくなる。ただし、その酵素サイズよりも細孔サイズが十分に大きいときの電流生成効率は細孔サイズが酵素サイズと同程度の時にくらべ半分くらいに低下している。このことは大きい細孔で酵素利用効率を向上させるための表面修飾の重要性を示唆している。

6A2NA を修飾したことで 400~600 mV vs. Ag|AgCl の領域で波形の傾きが大きくなり、500 mV における電流密度が約 2 倍向上した。最大電流は修飾を行わなかった電極に対して 25%増加していた。このことは 6A2NA を修飾することで BOD 活性中心と電極間の距離が短くなり、電極と反応できる BOD の割合が増加したことを示している。また修飾の有無にかかわらず BOD 吸着量はほぼ一定であった。このことから波形の変化、電流密度の向上は BOD 吸着量によるものではないことがわかった。

一方で、電荷をもたない分子を修飾した場合 (PMA), 最大電流値は 20%ほど減少し、また、還元電流立ち上がりの傾きがなだらかになった。さらに正電荷を有している PPDA を修飾した場合には、電流値は半分程度に減少している。このことは、界面電子移動速度の減少を示しており、配向性が悪くなり、活性部位と電極表面間の電子移動距離が長くなったためであると考えられる。興味深いことに、吸着量は表面電荷に依存せず、ほぼ一定である。酵素の表面電荷が負であるために、正電荷を有する表面での吸着量が増加している。しかし、電流値の向上にはつながらない。

同じ負電荷を有する分子を修飾した場合でも、アルキル鎖を有する GABA の場合、最大電流値は少し向上したが、触媒電流の立ち上がりの領域での傾きが無修飾電極と同程度となだらかになっているのに対して、芳香族を間に持つ分子 (PABA, 6A2NA) では界面電子移動速度の向上が達成できている。芳香族のもつ π 電子が界面電子移動速度の向上に寄与しているものと考えられる。

このことから表面修飾は酵素利用効率およびその活性を高めるには非常に有効な手法であることが結論付けられた。しかし、電気化学的表面修飾では手間がかかり、量産には向かな

い。化学的な手法による表面修飾手法の開発が求められる。それに対して適切な酸化剤を導入することで表面処理ができないか検討を引き続き行う。

<論文>

1. Effect of electrolyte ions on stability of flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase Nemoto, M., Sugihara, K., Adachi, T., Murata, K., Shiraki, K., Tsujimura S., ChemElectroChem., 6(4), 1028-1031 (2019)
2. Improved Formation of Pt Multilayers at Near-neutral pH: Underpotential Deposition and Surface Limited Redox Replacement Takimoto D., Tsujimura, S., Chem. Lett., 47(11), 1379-1382 (2018)
3. Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Electrochemically Deposited Bilirubin Oxidase Takimoto D., Tsujimura S., Chem. Lett., 47 (10), 1269-1271 (2018)
4. From fundamentals to applications of bioelectrocatalysis: bioelectrocatalytic reactions of FAD-dependent glucose dehydrogenase and bilirubin oxidase Tsujimura, S. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 83, 39048. (2019)
5. マルチ銅オキシダーゼを用いた電気化学的酸素還元 辻村清也 触媒, 60(6), 340-344 (2018)
6. "Bioelectrochemistry : Design and Applications of Biomaterials", Serge Cosnier (Ed.) (March, 2019), ISBN 978-3-11-057052-6, de Gruyter GmbH, Berlin, Germany
Chapter 4, Porous carbon materials for enzymatic fuel cells (pp. 59-76) S Tsujimura
7. "炭素材料科学の進展", 117 委員会 (Ed.) (2018)
第 6 章: さらなる進展に向けてグラフェンが教えてくれたこと 稲垣道夫、高井和之、辻村清也
8. "Printed Electronics 実用化最前線 (Frontiers of Printed Electronics for Industrialisation)", 監修: 牛島洋史, シーエムシー出版 (2018/09/27) ISBN 978-4-7813-1347-4
第 4 章 IoT センサとエネルギーハーベスター、3 印刷型酵素バイオ燃料電池の開発とエネルギーハーベスターへの応用 (pp.88-95) 四反田功、辻村清也
9. "Molecular Technology: Energy Innovation", Yamamoto H., Kato, T. (Eds.) (2018/06), John Wiley & Sons Molecular Design of Glucose Biofuel Cell Electrodes (pp.287-306)
M Holzinger, Y Nishina, A Le Goff, M Tominaga, S

Cosnier, S Tsujimura

10. "2018年CPC研究会研究報 炭素材料の研究開発動向",CPC研究会(2018/06)

3.2 酵素型バイオ燃料電池への応用を目指した多孔質炭素の開発

辻村清也

<学会発表>

国際会議

1. (招待講演) Effects of electrolytes on the mediated bioelectrocatalysis for bioelectrochemical applications, ○Seiya Tsujimura, ICPAC2018, Langkawi, Malaysia, 30 Oct- 1 Nov. 2018
2. (依頼講演) Bioelectrocatalysis and enzymatic biofuel cells、○Seiya Tsujimura, SACSEM2018, Tsukuba, 8-9, Oct. 2018
3. (招待講演) Effects of electrolytes on the mediated bioelectrocatalysis of FAD-glucose dehydrogenase, ○Seiya Tsujimura, 69th, Annual meeting of International Society of Electrochemistry, Bologna, Italy, 3rd-7th Sep.
4. (招待講演) Enzyme-based bioelectrocatalysis and its application to enzymatic biofuel cells, Seiya Tsujimura, Seminar LMGP, Grenoble, France, 15 May.

国内会議

1. (招待講演) 酵素電極反応への電解質の影響、○辻村 清也、第28回日本MRS年次大会、2018年12月18-20日、小倉
2. (招待講演) バイオエレクトロカタリシスの基礎と応用の新展開、○辻村清也、日本農芸化学会2018年度第3回関東支部例会、東京大学、2018年12月15日
3. FAD依存性グルコース脱水素酵素電極反応に及ぼす電解質の影響 ○辻村 清也、安立 翼、電気化学会2018年度秋季大会、2018年9月26日
4. 多孔質炭素と有機物の複合化による有機二次電池の開発 ○中川 勇人、辻村 清也、電気化学会第86回大会 京都大学 2019年3月27日
5. 石居周二、辻村清也、酸化マグネシウム鋳型炭素を用いたビリルビンオキシダーゼ修飾酸素還元カソード、第28回日本MRS年次大会、2018年12月18-20日、小倉
6. 内田真世、辻村清也、Click反応を利用したメディアーター固定化カーボンナノチューブ修飾電極を用いたグルコースセンサの開発、第28回日本MRS年次大会、2018年12月18-20日、小倉
7. 竹内聖詞、辻村清也、ハイドロゲル修飾グルコー

ス酸化電極に適した酸化マグネシウム鋳型炭素の細孔構造の検討、第28回日本MRS年次大会、2018年12月18-20日、小倉

(2) エネルギー物質部門

教員：

守友浩（数理物質系・物理学域・教授）
西堀英治（数理物質系・物理学域・教授）
岡田晋（数理物質系・物理学域・教授）
都倉康弘（数理物質系・物理学域・教授）
初貝安弘（数理物質系・教授）
柳原英人（数理物質系・理工学域・教授）
羽田真毅（数理物質系・理工学域・准教授）
小林航（数理物質系・物理学域・助教）
丹羽秀治（数理物質系・物理学域・助教）
笠井秀隆（数理物質系・物理学域・助教）
Hathwar Rama Venkatesha（数理物質系・物理学域・助教 ～2018年9月まで）
Pal Rumpa（数理物質系・物理学域・助教 2018年11月～）
吉田恒也（数理物質系・助教）
溝口知成（数理物質系・助教）

研究員：

荻野泰代（研究員）
丸山実那（数理物質系・物理学域・研究員）
Giorgos Giavaras（研究員）
新井正男（客員 NIMS 主幹研究員）
井上順一郎（研究員）
岸本幹夫（研究員）

大学院生：

佐々木友彰（数理物質科学研究科・D3）
高燕林（数理物質科学研究科・D3）
松原愛帆（数理物質科学研究科・D3）
Hawa Alima Binti Abdul Latiff（数理物質科学研究科・D3）
田結荘健（数理物質科学研究科・D3）
福住勇矢（数理物質科学研究科・D2）
荒木広夢（数理物質科学研究科・D2）
工藤耕司（数理物質科学研究科・D1）
小野田浩成（数理物質科学研究科・D1）
出口裕佳（数理物質科学研究科・M2）
岡崎慶彦（数理物質科学研究科・M2）
藤田知樹（数理物質科学研究科・M2）
澤畑恒来（数理物質科学研究科・M2）
米山和文（数理物質科学研究科・M2）

安間愛莉（数理物質科学研究科・M2）
鈴木遼介（数理物質科学研究科・M2）
横浜一輝（数理物質科学研究科・M2）
加藤澄也（数理物質科学研究科・M2）
澤口修平（数理物質科学研究科・M2）
辻恭平（数理物質科学研究科・M2）
竹村彰人（数理物質科学研究科・M2）
文挾彰太（数理物質科学研究科・M2）
鈴木仙里（数理物質科学研究科・M2）
西沢駿（数理物質科学研究科・M2）
小泉洗生（数理物質科学研究科・M2）
守屋利治（数理物質科学研究科・M1）
岩泉瑞樹（数理物質科学研究科・M1）
藤原祐介（数理物質科学研究科・M1）
藤井康丸（数理物質科学研究科・M1）
佐々木滉平（数理物質科学研究科・M1）
三宅祥（数理物質科学研究科・M1）
栗原春香（数理物質科学研究科・M1）
磯部拓磨（数理物質科学研究科・M1）

守友浩、小林航、丹羽秀治

<研究成果>

本部門の使命は、(1) エネルギーサイエンスの推進と(2) エネルギーイノベーションの実現の二つである。エネルギーサイエンスとは、エネルギー現象(光電気変換、熱電池変換、物質電気変換、蓄電、等)を電子論的・微視的に解明することである。そのためには、典型物質または理想物質に着目し、基盤研究のための材料開発・デバイス開発、放射光X線やナノプローブを駆使した先端計測、第一原理計算による物性予測、等を組み合わせる必要がある。我々は、エネルギーイノベーションの実現を実現するにはエネルギー現象を根源的に理解する必要がある、と考えている。根源的な理解の上には、高機能材料開発の指針だけでなく、新デバイスの提案が可能になる。実際に本部門では、二次電池と熱電変換を融合した三次電池を提案し、その実現を目指しています。

【 1 】ポリチオフェンキャスト膜の高速放電

典型的なポリチオフェンである P3HT が、リチウムイオン電池の正極として高速放電を示すことを見出した。詳細なインピーダンス解析により、この高速放電の要因が電気二重層の形成にあるとした[文献 1]。

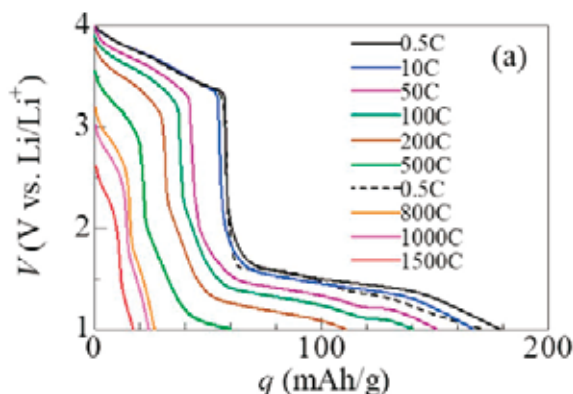


図 1 P3HT キヤスト膜の高速放電

【 2 】アルカリ金属の起電力の温度係数(α)

アルカリ金属の α の電解液依存性を調べた。熱力学的には、α は還元状態と酸化状態のエン트로ピーの差(ΔS)を素電荷で除したものに等しい。ΔS は固体成分と電解液成分に分けることができる。固体成分はアルカリ金属のエン

トロピー(S)に等しいとして、電解液成分を評価した[文献 2]。

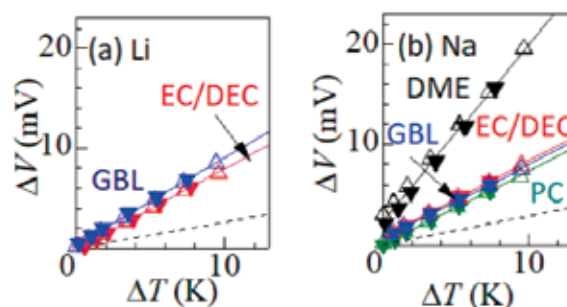


図 2 (a) Li および(b) Na の α

【 3 】LiFePO₄ の α

典型的な電池材料である LiFePO₄ の α を Li 濃度(x)の関数として調べた。α は x に依存せず一定(=0.9mV/K)であった。これは、LiFePO₄ が相分離[Li_{1-x}FePO₄ → xLiFePO₄ + (1-x)FePO₄]を示すためである。第一電離計算で ΔS の固体成分を評価し、実験結果を定量的に説明した[文献 3]。

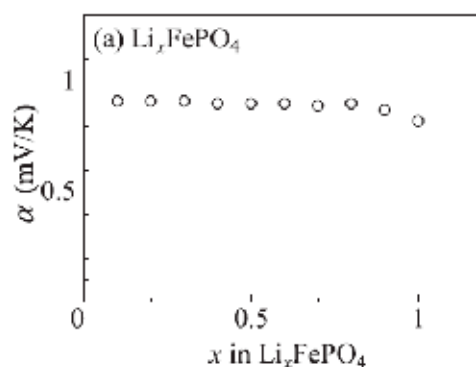


図 3 LiFePO₄ の α の Li 濃度依存性

【 4 】プルシャンブルー類似体の α

プルシャンブルー類似体の α を系統的に調べた。その結果、α は酸化還元サイトの金属種と強い相関を示すことが分かった。酸化還元サイトが C o である化合物では α は大きく、酸化還元サイトが F e である化合物では α は小さい。3d 電子の配置エン트로ピーの差で、この結果を定量的に説明した。この知見は、巨大 | α | 物質の設計指針となる[文献 4]。



図4 d 電子の配置エントロピー

【 5 】 三次電池の熱効率の増大

我々は、昨年度、 α の異なる二種類のコバルトプルシャンブルー類似体を配置した三次電池を作成し、295Kと323Kの温度サイクルで熱効率1%を報告した。熱効率のさらなり上昇を目指して、コバルトプルシャンブルー類似体をマンガントプルシャンブルー類似体に置換した三次電池を作製した。286Kと313Kの温度サイクルで、熱効率2.3%を得た[文献5]。

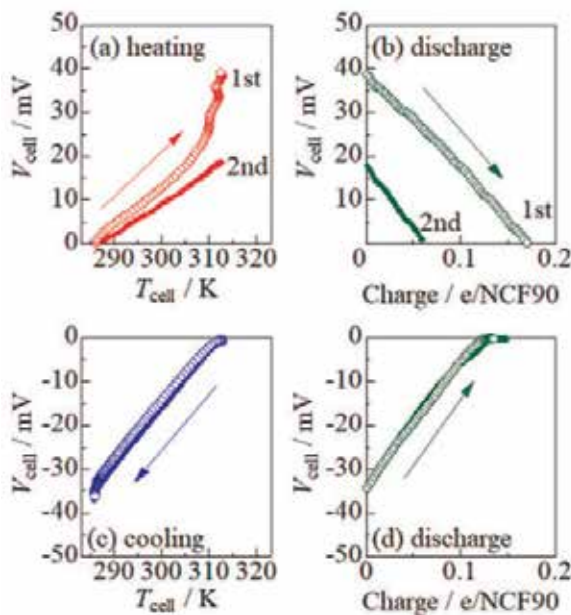


図5 NMF83/NCF90 三次電池の熱サイクル

【 6 】 三次電池の取り出し電荷量

三次電池の熱効率は、(熱的に誘起された起電力) × (取り出し電荷量)、で与えられる。取り出し電荷量は、正極と負極の電位曲線の傾きから幾何学的に評価できる。実験的に得られる取り出し電荷量と計算地との間に強い相関

があることを確認した[文献6]。

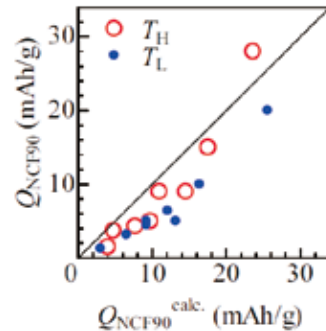


図6 NCF71/NCF90 三次電池の取り出し電荷量 (Q_{NCF90}) と計算値 ($Q_{NCF90}^{calc.}$)

【 7 】 $NaCoO_2$ の酸化プロセス

典型的なナトリウムイオン電池材料である $NaCoO_2$ の酸化プロセスを、CoL端吸収スペクトルで調べた。ナトリウムを抜く(酸化すると)、プリッジ領域に新たな吸収帯(A)が観測される。第一原理計算により、A吸収帯がCo3dとO2pが強く構成した状態に起因することが明らかとなった。つまり、電子は遷移金属だけでなく、酸素からも抜けるのである[文献7]。

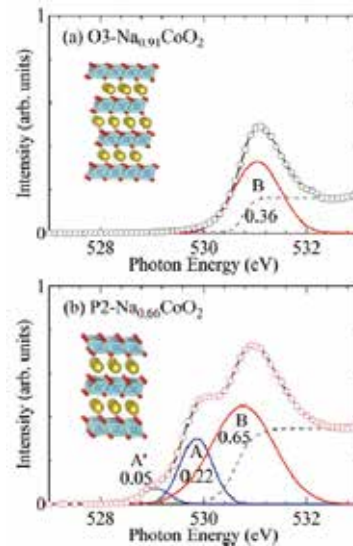


図7 (a) $Na_{0.91}CoO_2$ および(b) $Na_{0.66}CoO_2$ のCoL端吸収スペクトル。

【 8 】 高分解 X線吸収分光による層状酸化物の電子状態の研究

高分解 X 線吸収分光を、3d 金属を含む電池材料に応用した。Na_{0.91}CoO₂ では、プリエッジ領域に新たな吸収帯が観測された。第一原理計算により、この吸収帯を Co3d/4p 状態への遷移と帰属した[文献 8]。

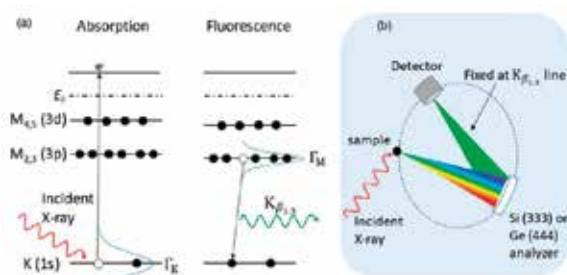


図 8 (a) 通常の X 線吸収分光と高分解 X 線吸収分光 (b) 高分解 X 線吸収分光の実験配置

< 論文 >

1. Y. Moritomo, T. Sugano, Y. Fukuzumi, H. Iwaizumi, and T. Yasuda, "Rapid discharge process of polythiophene cast film as cathode material", *J. Electroana. Chem.*, **839** (2019) 201-213.
2. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, "Thermal coefficient of redox potential of alkali metal", *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 055001 (2018)
3. Y. Fukuzumi, Y. Hinuma, and Y. Moritomo, "Temperature coefficient of redox potential of LiFePO₄", *AIP Adv.*, **8**, 065021 (2018).
4. H. Iwaizumi, Y. Fujiwara, Y. Fukuzumi and Y. Moritomo, "The effect of 3d-electron configuration entropy on the temperature coefficient of redox potential in Co_{1-x}Mn_x Prussian blue analogues", *Dalton Trans.* **48** (2019) 1964 - 1968.
5. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, "Prussian blue analogues as promising thermal power generation materials", *Energy Technology*, **6** (2018) 1 - 7.
6. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Thermal efficiency of a thermocell made of Prussian blue analogues", *Sci. Reps.* **8** (2018) 14784.

7. H. Niwa, K. Higashiyama, K. Amaha, W. Kobayashi, Y. Moritomo, Electronic states in oxidized Na_xCoO₂ as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation *J. Power Source*, (2018), **384**, 156-158
8. H. Niwa; K. Higashiyama; K. Amaha; W. Kobayashi, K. Ishii; Y. Moritomo, "High energy-resolved XANES of layered oxides for sodium-ion battery" *Appl. Phys. Express*, **12** (2019) 052005.

< 学会発表 >

国際会議

1. Y. Moritomo, Thermal power generation with use of battery-type cell, 2018 ECS Meeting @ Seattle, WA, USA, 2018/5/14
2. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, "Electrochemical Thermoelectric Coefficient of Prussian Blue Analogues", 2018 ECS Meeting @ Seattle, WA, USA, 2018/5/14

国内会議

1. 小林航「層状酸化物の熱膨張」、TREMS 全体ミーティング@筑波、2018/6/19
2. 小林航「ナノテクを駆使した二次電池研究の新展開」Nanotech CUPAL 若手研究者による研究講演会@矢崎総業(株)技術研究所、2018/7/30
3. (invited) 守友浩「温度変化を電気エネルギーに変換する技術」、時代を刷新する会@参議院議員会館、2018/9/4
4. 守屋利昭、丹羽秀治、守友浩「03-NaCo_{1-x}Fe_xO₂ (x ≤ 0.05) の Fe-M 結合長の x 依存性」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18
5. 丹羽秀治、東山和幸、天羽薫、小林航、守友浩「軟 X 線吸収分光と第一原理計算による Na_xCoO₂ の酸素 p 軌道ホール観察」、2018 年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/18

6. 福住勇矢、日沼洋陽、守友浩「 LiFePO_4 における酸化還元電位の温度係数」、2018年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
7. 柴田恭幸、福住勇矢、守友浩「プルシャンブルー類似体を用いた二次電池構造型熱発電セルの熱効率」、2018年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
8. 岩泉滉樹、藤原祐介、福住勇矢、守友浩「Co-Mn プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数」、2018年応用物理学会秋季講演会@名古屋、2018/9/21
9. (invited) 福住勇矢「 Na_xCoO_2 ので起電力の温度係数の x 依存性」、第一回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/11/26
10. (invited) 守友浩「エントロピーの視点からの熱発電セルの物質探索」、第一回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/11/26
11. (invited) 守友浩「熱発電セルと材料の要求仕様」、第二回 TIA かけはし研究会@筑波、2018/12/10
12. (invited) 丹羽秀治「軟 X 線吸収分光法による Na_xCoO_2 の酸素正孔観察」、第二回プレ戦略研究会 TIA@筑波、2018/12/27
13. 守友浩「三次電池によるエネルギーハーベスト」TREMS シンポジウム@筑波大、2019/1/12
14. (招待) 守友浩「配位分子を用いた二次電池材料とエネルギーハーベストへの展開」、第36回無機材料に関する最近の研究発表会@住友会館、2019/1/28
15. 守友浩、菅野友嗣、福住勇矢、安田剛「高分子材料の電気化学特性」2018年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
16. 岩泉滉樹、菅野友嗣、安田剛、下位幸弘、小林航、守友浩「高分子材料の酸化還元ポテンシャルの温度係数」2018年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
17. 福住勇矢、日沼洋陽、守友浩「 $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ における酸化還元電位の温度係数の x 依存性」2018年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
18. 柴田恭幸、高原泉、福住勇矢、守友浩「 $\text{P}_2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ における酸化還元電位の温度係数の x 依存性」2018年応用物理学会春季講演会、東工大、2019/3/9
19. (招待) 守友浩「電気エネルギーを活用したエネルギーハーベスト」第一回筑波大学技術交流会@筑波大学、2018/3/8
20. (招待) 守友浩「電気エネルギーを活用したエネルギーハーベスト」EHC 総会@理科大学、2018/3/12

西堀英治、笠井秀隆

<研究成果>

エネルギー物質部門西堀グループでは、放射光を利用した回折法による構造計測に基づき部門のミッションであるエネルギー物質科学に貢献することを目指している。大型放射光施設 SPring-8 にて、パートナーユーザー課題を複数実施し、放射光 X 線回折で国内外の先導する研究を進めている。本年度は国際共同研究、TIA 連携、学内連携を推し進め 10 報の原著論文成果と研究室メンバーの 7 件の受賞があった。それらのうち、いくつかについて下記に記述する。

【 1 】コルーサイト熱電変換材料の構造研究

エネルギー問題の解決法として、光・熱・振動などを利用する発電技術の研究開発が盛んに行われている。熱電発電は、熱電材料(固体)を用いて未利用廃熱を電力として回収する技術であり、省スペース・長寿命などの長所がある。高効率な熱電発電には、ゼーベック係が大きく、電気伝導率は高く、熱伝導率は低い材料が必要である。

九州大学の末國准教授を中心としたグループは環境にやさしい硫化銅ベースの熱電材料の開発を進めてきた。この過程で $\text{Cu}_{26}\text{M}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ (M:V, Nb, Ta) 表されるコルーサイトが高い特性を示すことを見出した。

この系には、格子定数 $a=10.8\text{Å}$ の Order 相と、 $a=5.4\text{Å}$ の Disorder 相が存在することが知られていた。熱電特性を調べると、Order 相に特性の異なる 2 種類が存在することが判明した。

この違いを調べるために大型放射光施設 SPring-8 で温度変化粉末 X 線回折実験を行った。その結果、Order 相に格子定数が約 0.1Å 異なる 2 種類が存在することが明らかになった。2 種類のうち 1 種類の構造は既に知られていた。発見された新しい相の構造決定を行った。

マキシマムエントロピー法を駆使した解析により、Order 相には存在しない新しいサイトが存在する新構造を決定することに成功した(図 1)。

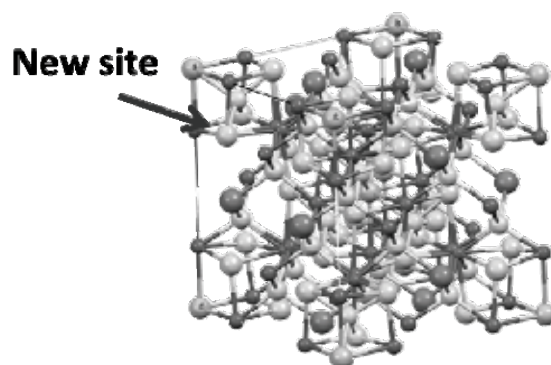


図 1. 決定されたコルーサイトの新構造

明らかにされた新構造を含めて物性を考えると、熱電度などの熱電物性の違いが説明できることが分かった。

【 2 】アルミニウムにおける電子分布の自由電子近似からのわずかな差の検出

アルミニウムは、非鉄金属の中で最大の産出量をもち、窓のサッシから飛行機の部品まで幅広い産業応用をもつ重要な金属である。これまでの金属や合金の機械的性質の研究は、結晶の格子欠陥や組織構造と結び付けられてきた。しかしながら、格子欠陥や組織構造を持たない理想的な金属の性質は、量子力学的に決定されるべきである。

2000 年以降、計算科学や測定技術の進歩により、単純金属の電子分布と機械的性質との関係を量子力学的に理解しようと研究が進められている。特に、2011 年にアルミニウムの収束電子線回折で観測された電子分布において四面体サイトにおける電子の僅かな集積が、ほぼ自由な電子 (Nearly free electron :NFE) 近似で求めた電子分布からのずれとして観測された。この電子分布は第一原理計算でも予測され、現在、機械的性質との関係が提案されている。

2011 年の研究では、収束電子線回折による電子分布の観測には、構造因子のうち最低次の 2 本のみが利用された。結晶全体の電子分布を表すには、最低次の 2 本のみでは不十分であるが残り全て NFE 近似と同じという仮定の基で電子分布が決定された。そこで本研究は、放射光を用いれば 200 本を超える構造因子の精密測定が可能なることに着目し、これを用いた電

子分布の観測を行った。

SPring-8 の BL02B2 の大型デバイ・シェラーカメラで、30 K、波長 0.328 Å の条件でアルミニウムの粉末 X 線回折のデータを測定した。また、リートベルト法と多極子展開法の組み合わせにより、アルミニウムの電子分布を観測した。第一原理計算によりアルミニウムの電子分布を求め、観測値と比較した。

図 2 に、実験と理論計算でのアルミニウムの金属結合の電子分布を示す。どちらの結果でも、図中にアルミニウムの四面体サイトに、電子の集積によるピークが存在する。このピークは収束電子線回折や過去の理論計算で発見された電子の集積と一致した。ピークの高さを比較すると、実験の方が理論よりもわずかに高い値を示すことが分かった。

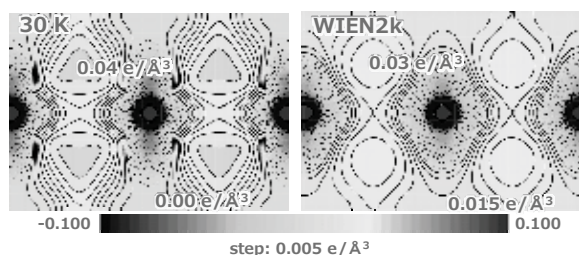


図 2. 実験と理論計算でのアルミニウムの金属結合の電子分布

この高さの差の起源を調べるため、実験の金属結合の分布から計算の金属結合の分布を引いた分布を求めた (図 3)。これによると、アルミニウムの原子周りに、電子の集積による対称的な配置のピークが存在した。この形状は原子軌道と類似していた。さらに、構造因子の値を詳細に調べたところ、構造因子も原子軌道的なモデルの値に近いことがわかった。アルミニウムは、自由電子のような伝導電子が結晶中に存在するモデルで理解されてきたが、そのヤング率やせん断応力などの機械的特性は力を加える方向によって異なることが知られている。方向性を持った電子分布は、こうした機械的特性に説明を与えることを可能にする。

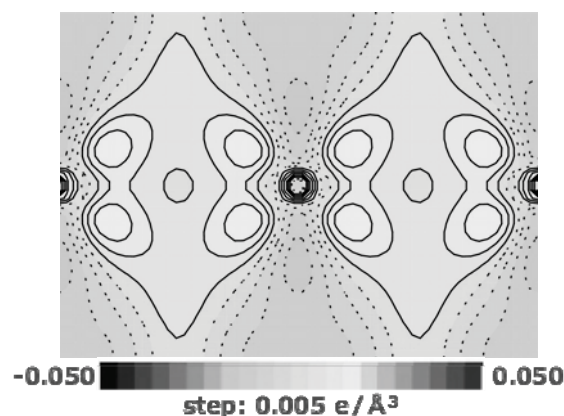


図 3. 実験と理論の結合電子の差密度分布

【 3 】 IP データの補正に基づく 800K におけるダイヤモンドの結合電子の観測

X 線回折で測定される Bragg 反射強度は、電子密度の Fourier 係数である構造因子の 2 乗に比例する。電子密度を信頼度因子 $R = 0.5\%$ で決定するため、Bragg 反射強度を 1.0% 以上の精度で決定する必要がある。Bragg 反射強度は角度の増加に伴い減少する。最強線およびその数万分の 1 の反射強度を、同じ精度で測定する必要がある。イメージングプレート (IP) はこれらの点で優れた検出器である。 10^6 桁のダイナミックレンジをもち、検出ノイズは Poisson 統計に従うランダムノイズが主である。

過去の電子密度観測の多くは、数 10 K 以下の低温で行われてきた。これは原子の熱振動を減少させ、高角の反射の計数統計を改善するためである。ダイヤモンドはデバイ温度 θ_D が 1860K と高く、高温で高精度の反射強度が測定可能である。また、これまでに室温以下で高い確度・精度で電子密度分布を決定できることが示されてきた。本研究はダイヤモンドの熱振動、化学結合、内殻電子の温度による影響を、電子密度分布の変化として可視化することを目的とした。

放射光粉末回折実験は、SPring-8 BL02B2 で行った。粒径 6-12 μm のダイヤモンド粉末を 0.4 mm ϕ リンデマンガラスキャピラリーに充填した。測定には大型デバイシェラーカメラを使用し、検出器には BAS-MS イメージングプレート (IP) を使用した。温度調整には窒素ガス吹き付け装置を使用した。X 線の波長は 0.328 Å

に設定した。温度 300 K、800 K で測定した。露光時間 20、80、320 分として、回折角度範囲の異なる 3 種類の 2 次元回折データを測定した。積算幅 51、401 pixel として合計 6 つの 1 次元データ 1st, 2nd, 3rd, 4th, 5th, 6th data を作成した。

図 4 に 300 K、800 K の 1 次元回折データを示す。挿入図は強度のヒストグラムである。(a) は 2nd data、(b) は 6th data である。(a) の $2\theta < 50^\circ$ ($\sin\theta/\lambda < 1.28 \text{ \AA}^{-1}$) で 800 K の強度は 300 K の 75% 以上であり、 $2\theta > 70^\circ$ ($\sin\theta/\lambda > 1.74 \text{ \AA}^{-1}$) では 50% 以下となった。(b) の $2\theta = 95^\circ$ の反射強度は、最強線 1 1 1 反射の $1/20000$ であり、バックグラウンドノイズと同程度である。ヒストグラムの形状は(a)と比較して広い。

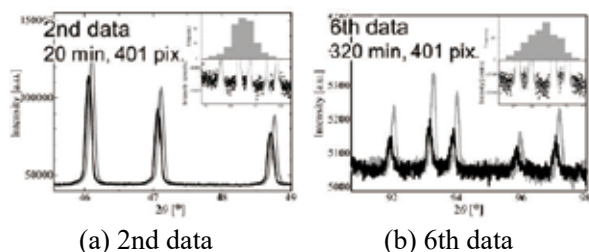


図 4 300 K、800 K 1 次元回折データ プロファイル

図 5 に各データのバックグラウンドのカウンント数とノイズを示す。縦軸は統計誤差に対するバックグラウンドノイズの割合である。 10^6 カウントを超える 6th data で、統計誤差の約 2.2 倍となり、系統誤差の混入が判明した。

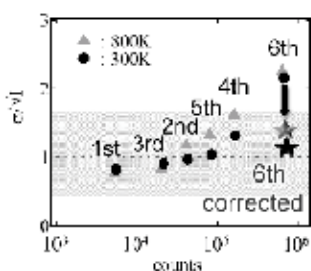


図 5 各データのバックグラウンドカウント数とノイズ

系統誤差の補正法を検討した。6th data について Fourier 級数展開を行い、6 点周期の信号の存在を確認した。バックグラウンド散乱の 6 点ごとの強度和を計算し、平均強度からの変動

を求めた。強度変動は最大で 0.4% であった。これらの値を補正係数として各データ点に乗じた。

図 6 に 800 K 6th data の補正前と補正後のプロファイルを示す。補正後データでノイズは半分以下に減少し、反射の形状が明瞭となった。

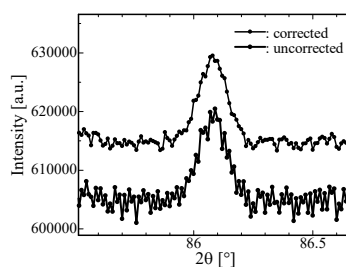


図 6 800 K 6th data プロファイル
補正後(上)、補正前(下)

補正したデータの Rietveld 解析を行った。800 K の重み付きプロファイル、Bragg 反射強度の信頼度因子はそれぞれ $R_{wp} = 0.83\%$ 、 $R_I = 1.88\%$ であり、300 K は $R_{wp} = 0.87\%$ 、 $R_I = 1.75\%$ であった。800 K の格子定数は $3.57192(1) \text{ \AA}$ であり、300 K の $3.56750(1) \text{ \AA}$ と比較して 0.1% 増加した。分解能 $\sin\theta/\lambda = 2.22 \text{ \AA}^{-1}$ 、計 104 本の観測構造因子を抽出した。電子密度は HC、EHC 多極子モデルにより決定した。2 種類の原子散乱因子 C、Cv、および 2 種類の熱振動モデル調和モデル、非調和モデルを使用して多極子展開解析を行った。信頼度因子 RF は 300 K で 0.67%-0.95%、800 K で 0.79%-0.90% であった。原子変位パラメータは 300 K で $0.00131(5) - 0.0018(10) \text{ \AA}^2$ 、800 K では約 2 倍の $0.00249(5) - 0.0030(8) \text{ \AA}^2$ であった。価電子密度、static deformation とともに 300 K と 800 K でほぼ同じ描像が得られた。結合中点での電子密度の値は 300 K と 800 K で 0.04 e/\AA^3 以内で一致した。

【 4 】超臨界ナノ材料合成の放射光その場観察装置の開発

超臨界水熱合成は図 7 の水の相図に示した臨界点である 647.3K 、 22.1MPa 以上の温度圧力条件でナノ粒子を合成する手法である。ナノ粒子のサイズ・形状は温度・圧力等のパラメー

タに支配される。超臨界反応場の微視的な特性は未解明のままである。

放射光粉末回折法を用いた「その場観察」により合成を原子スケールで追跡することで、反応場の微視的な特性の解明が期待できる。高温高压条件のその場観察測定のために、専用の装置が開発されてきた。多くの先行研究は、回折強度や格子定数の変化のみを報告している。

本研究では、測定した粉末回折パターンに構造解析を適用し、ナノ粒子構造の時間変化を決定する。大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 における放射光その場観察用の装置を開発した。測定条件を最適化した。最適化した条件を用いて、CeO₂ ナノ粒子の合成に対してその場観察測定を行った。

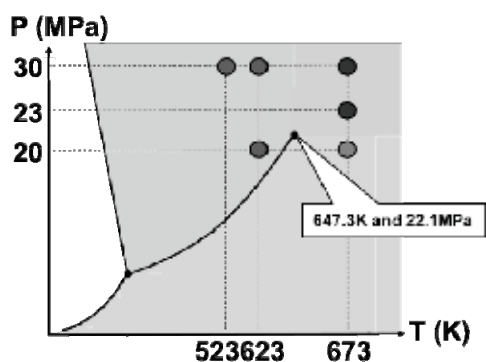


図 7 水の相図

装置はサンプルセルと高压ポンプで構成される。セルは Iversen らの装置を参考に設計した。水溶液を入れたキャピラリが圧力容器である。キャピラリの材料は温度 673K、圧力 35MPa に耐える熔融石英である。キャピラリの左右に配管を接続し、ビームラインの実験ハッチ外から加圧する。キャピラリを加熱することで水溶液中にナノ粒子が合成され、同時に放射光を照射してその場観察測定を行った。

CeO₂ ナノ粒子の水熱合成に対して、放射光その場観察測定を行った。プリカーサーとして 0.1M Ce(NO₃)₃ 6H₂O 水溶液を用いた。入射 X 線の波長は 0.44 Å を選択した。1 回の測定時間は 20 秒で、これを連続して 90 回、180 回あるいは 270 回行った。図 1 に温度圧力条件を示した。2 点の超臨界条件、3 点の液相条件、1 点の気相条件を選択した。測定した回折パターン

にリートベルト解析を適用した。スケール因子、格子定数、ピークの半値幅関数を決定した。

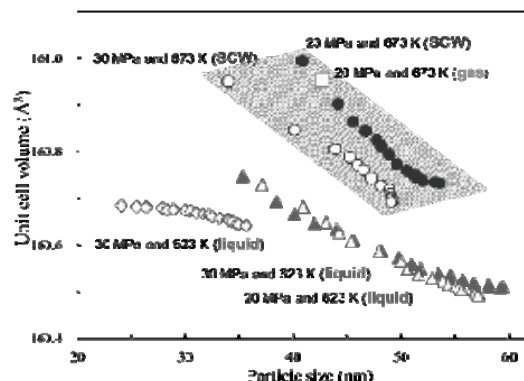


図 8 単位胞体積の粒子サイズ依存性

図 8 に単位胞体積の粒子サイズ依存性を示す。単位胞体積は格子定数から計算した。気相条件と液相条件では、同一の粒子サイズに対して単位胞体積が約 0.3 Å³ 異なった。超臨界条件の結果は液相と気相の間に位置した。超臨界条件と液相条件では、単位胞体積の異なる圧力依存性が得られた。47nm の粒子サイズにおいて、液相条件では 10MPa の圧力変化に対して単位胞体積がほとんど変化しなかったのに対し、超臨界条件では 7MPa の圧力変化に対して、0.1 Å³ の相対的に敏感な圧力応答を観測した。

【 5 】 SPring-8 パートナーユーザー活動

SPring-8 において、粉末回折ビームライン BL02B2 および単結晶 X 線回折ビームライン BL02B1 でパートナーユーザーに指定され活動を行っている。装置の高度化とユーザー利用の拡大が主目的である。本年度は 2018 年より単結晶構造解析ビームラインに納入された CdTe 半導体を用いた PILATUS 検出器の立ち上げに協力し。

粉末回折 BL では、今年度より科学研究費補助金、新学術領域研究で開始したベイポクロミズムのその場観察実験を開始した。6 月に最初の測定を行い、さらに装置を改良した 10 月以降に複数回実験を実施した。装置の立ち上げに協力するとともに成果の創出に勤めた。

【 6 】 海外教育研究ユニット招致

デンマーク・オーフス大学材料結晶学センター (Center for Materials Crystallography: CMC) のセンター長 Bo Iversen 教授を筑波大学海外教育研究ユニット招致の PI として承知し研究を進めている。本年度 9 月に副 PI を務めていた Hathwar Rama Venkatesha 助教がインド Goa 大学の物理学科にテニュアトラック助教として転出した。後任として、Quantum Crystallography のメッカであるドイツブレーメン大より Pal Rumpa 助教が 11 月から着任している。

本年度も、SPRING-8 のパートナーユーザー活動を始め多くの国際連携を行った。昨年立ち上げた超臨界ナノ材料合成については、論文を執筆するとともに国際会議、国内学会で発表した。発表者の藤田 (大学院生) が AsCA2018 にて IUCr Young Scientists Award を受賞した。

<論文>

1. T. Usuki, M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohta, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori and H. Nishihara, "Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor-Acceptor-Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality." *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 12164-12172 (2018).
2. P. K. Mondal, V. R. Hathwar and D. Chopra, "Characterization of electronic features of intermolecular interactions involving organic fluorine: Inputs from in situ cryo-crystallization studies on -F and -CF₃ substituted anilines." *J. Fluor. Chem.* **211**, 37-51 (2018).
3. T. Sasaki, H. Kasai and E. Nishibori, "Tightly binding valence electron in aluminum observed through X-ray charge density study." *Sci. Rep.* **8**, 11964 (2018).
4. Y. Deguchi and E. Nishibori, "Structure factors and charge-density study of diamond at 800K." *Acta Cryst. B* **74**, 651-659 (2018).
5. H. Fujishita, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata and S. Katano, "Structural Modulations in the Intermediate Phase of Antiferroelectric PbHfO₃." *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 124603 (2018).
6. K. Suekuni, Y. Shimizu, E. Nishibori, H. Kasai, H. Saito, D. Yoshimoto, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, R. Chetty, M. Ohta, E. Guilmeau, T. Takabatake, K. Watanabe and M. Ohtaki, "Atomic-scale phonon scatterers in thermoelectric colusites with a tetrahedral framework structure." *J. Mater. Chem. A* **7**, 228-235 (2019).
7. T. Usuki, K. Omoto, M. Shimada, Y. Yamanoi, H. Kasai, E. Nishibori and H. Nishihara, "Effects of Substituents on the Blue Luminescence of Disilane-Linked Donor-Acceptor-Donor Triads." *Molecules* **4**, 521 (2019).
8. Y. Zheng, C. Liu, L. Miao, C. Li, R. Huang, J. Gao, X. Wang, J. Chen, Y. Zhou and E. Nishibori, "Extraordinary thermoelectric performance in MgAgSb alloy with ultralow thermal conductivity." *Nano Energy* **59**, 311-320 (2019).
9. B. Zhou, S. Ishibashi, T. Ishii, T. Sekine, R. Takehara, K. Miyagawa, K. Kanoda, E. Nishibori and A. Kobayashi, "Single-component molecular conductor [Pt(dmdt)₂]-a three-dimensional ambient-pressure molecular Dirac electron system." *Chem. Comm.* **55**, 3327-3330 (2019)
10. M. W. Shi, S. P. Thomas, V. R. Hathwar, A. J. Edwards, R. O. Piltz, D. Jayatilaka, G. A. Koutsantonis, J. Overgaard, E. Nishibori, B. B. Iversen and M. A. Spackman, "Measurement of Electric Fields Experienced by Urea Guest Molecules in the 18-Crown-6/Urea (1:5) Host-Guest Complex: An Experimental Reference Point for Electric-Field-Assisted Catalysis." *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3965-3975(2019)

<学会発表>

国際会議

1. Eiji Nishibori, "Experimental and theoretical structure factors of simple metal oxides" Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
2. Hidetaka Kasai et al., "X-ray charge density study of chemical bonding in ZnSb" Sagamore2018, Halifax

- Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
3. Yuka Deguchi, Eiji Nishibori, “ IP data correction for accurate charge density study” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
 4. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “X-ray charge density study of molybdenum” Sagamore2018, Halifax Convention Center, Nova Scotia, Canada. 2018.7.8-13.
 5. Eiji Nishibori, “Differences between observed and theoretical structure factors.” AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
 6. Tomoki Fujita, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “Solvothermal reactor for in-situ synchrotron radiation powder diffraction at SPring-8 BL02B2 for quantitative design for nanoparticle”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
 7. Tomoaki Sasaki, Hidetaka Kasai, Eiji Nishibori, “Covalent bonding character of d-electron of molybdenum from synchrotron X-ray diffraction”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
 8. Yuka Deguchi, Eiji Nishibori, “Charge density study of diamond at 800K using data correction for weak intensities”AsCA2018, The University of Auckland, Auckland, New Zealand. 2018. 12.2-12.5
- 合成放射光その場観察測定条件の最適化」日本結晶学会 2018 年度年会、東京工業大学、2018.11.10-11
4. 佐々木友彰、笠井秀隆、西堀英治「アルミニウムとモリブデンにおける金属結合の精密観測」日本結晶学会 2018 年度年会、東京工業大学、2018.11.10-11
 5. 佐々木友彰、笠井秀隆、西堀英治「放射光粉末 X線回折によるアルミニウムの精密電子密度分布」第 32 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、福岡国際会議場、2019.1.9-11

国内会議

1. Eiji Nishibori, Bo Iversen et al, “Application of synchrotron radiation in materials crystallography”, SPring-8 シンポジウム 2018, 姫路市民会館, 2018.8.25-26
2. 西堀英治「超臨界水熱ナノ材料合成の放射光 X 線回折によるその場観察」日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム、名古屋工業大学、2018.9.5-9.7（招待講演）
3. 藤田知樹、笠井秀隆、西堀英治「超臨界ナノ材料

岡田 晋

<研究成果>

量子論に立脚した計算物質化学の手法を用いて、種々のナノスケール物質の物質設計と物性解明、さらに、それらと異種物質からなるヘテロ構造系の構造と電子物性の解明をおこなっている。特に、ナノ構造体ならびに、その複合構造体の定常電界下での物性変調ならびに電界による機能制御方法の提示と新規エネルギーデバイスの設計指針の提示を目指す。

【 1 】新しい2次元炭素ナノ構造体の物質設計と物性解明

近年の分子重合技術の進展により、種々のナノスケール炭素物質のボトムアップ合成がなされつつある。そこでは、炭化水素分子を最適な空間配置の下、互いに共有結合を形成させることにより、多様なモルフォロジーを有する物質の合成がなされている。ここでは、 sp^2 と sp^3 炭素からなる立体状の炭化水素分子である、トリプチセンに着目し、トリプチセン間を単結合で架橋したトリプチセンポリマーを sp^2, sp^3 炭素が混在する新しい炭化水素ポリマーとして、その物質設計と物性解明をおこなった。図1に提案した原子構造を示す。この構造は、エネルギー的に極めて安定であり、かつ熱的にも高い安定性を示す。さらに、この物質は、 sp^2 領域がカゴメ格子状にアラインされており、かつ近接の sp^2 領域間に弱い電子の遷移があることから、伝導体、価電子帯に平坦バンドとディラックバンドからなる特異な電子状態を有することが明らかになった。

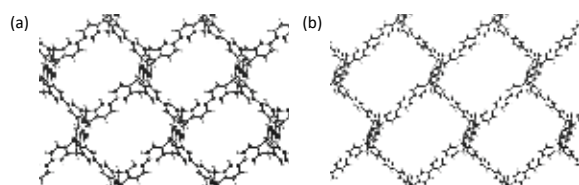


図1 トリプチセンポリマーの構造

【 2 】グラフェン端からの電界電子放出

グラフェンはその高い安定性とアスペクト比から、電界電子放出源として古くから着目されている。多くの実験事実から、グラフェンの端からの選択的な電界電子放出が起こり得る

ことが報告されているが、その端形状や端終端の及ぼす影響は未だ未解明である。そこで、我々は、密度汎関数理論を用いて、電界放出電流と端形状の間の相関の解明を行った。端形状に関しては、アームチェア、カイラル、ジグザグに関しては、電流と印加電圧の関係をあきらかにし、アームチェア型の端が最も高い電界放出電流を与えることを明らかにした。他方、端の終端官能基種依存性に関しては、OH, COH, NH, H による端の終端が高いでかい放出電流を誘起することが明らかになった。これは、端近傍に誘起される双極子モーメントが、これらの端の仕事関数を著しく下げるためである。

<論文>

1. M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of a two-dimensional covalent network of sp^2 and sp^3 carbon atoms, *Diam. Relat. Mater.* 81, 103-107 (2018).
2. H. Sawahata, M. Maruyama, N. T. Cuong, H. Omachi, H. Shinohara, and S. Okada, Energetics and electronic properties of B3N3-doped graphene, *ChemPhysChem* 19, 237-242 (2018).
3. K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Mechanical properties of graphene nanoribbons under uniaxial tensile strain, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 035101 (2018).
4. H. G. Ji, Y.-C. Lin, K. Nagashio, P. Solis-Fernandez, A. S. Aji, M. Maruyama, S. Okada, V. Panchal, O. Kazakova, K. Suenaga, and H. Ago, Hydrogen-Induced Epitaxial Growth and Effective Stitching of Monolayer Tungsten Disulfide, *Chem. Mater.* 30, 403-411 (2018).
5. Y. Fujii, M. Maruyama, K. Wakabayashi, K. Nakada, and S. Okada, Electronic structure of two-dimensional hydrocarbon networks of sp^2 and sp^3 C atoms, *J. Phys. Soc. Jpn.* 87, 034704 (2018).
6. T. Koyama, K. Fujiki, Y. Nagasawa, S. Okada, K. Asaka, Y. Saito, and H. Kishida, Different Molecular Arrangement of Perylene in Metallic

- and Semiconducting Carbon Nanotubes: Impact of Van Der Waals Interaction, *J. Phys. Chem. C* 122, 5805-5812 (2018).
7. P. Gomasang, T. Abe, K. Kawahara, Y. Wasai, N. Nabatova-Gabain, N. T. Cuong, H. Ago, S. Okada, and K. Ueno, Moisture Barrier Properties of Single-Layer Graphene Deposited on Cu Films for Cu Metallization, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 04FC08 (2018).
 8. Y. Gao and S. Okada, Electrostatic Properties of Graphene Edges for Electron Emission under an External Electric Field, *Appl. Phys. Lett.* 112, 163105 (2018).
 9. M. Matsubara and S. Okada, Field-induced structural control of CO_x molecules adsorbed on graphene, *J. Appl. Phys.* 123, 174302 (2018).
 10. D. Tan, X. Wang, W. Zhang, H. E. Lim, Y. Miyauchi, M. Maruyama, S. Okada, and K. Matsuda, Carrier transport and photoresponse in GeSe/MoS₂ heterojunction p/n diodes, *Small* 14, 1704559 (2018).
 11. S. Furutani and S. Okada, Energetics and electronic structures of chemically decorated C₆₀ chains, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 06HB02 (2018).
 12. A. Yasuma, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics of edge oxidization of graphene nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 06HB03 (2018).
 13. H. Sawahata, A. Yamanaka, M. Maruyama, and S. Okada, Energetics and formation mechanism of borders between h-BN and graphene, *Appl. Phys. Express* 11, 065201 (2018).
 14. Y. Iizumi, Z. Liu, K. Suenaga, S. Okada, H. Sakurai, and T. Okazaki, Molecular Arrangements of Corannulenes and Sumanenes in Single-Walled Carbon Nanotubes, *ChemNanoMat* 4, 557-561 (2018).
 15. Y. Nagasawa, T. Koyama, and S. Okada, Energetics and electronic structures of perylene confined in carbon nanotubes, *Roy. Soc. Open Sci.* 5, 180359 (2018).
 16. K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics and electronic structure of corrugated graphene nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 085101 (2018).
 17. S. Furutani and S. Okada, Electronic structure and cohesive energy of silyl-methyl-fullerene and methano-indene-fullerene solids, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 085102 (2018).
 18. A. Nakamura, K. Yamanaka, K. Miyaura, H. E. Lim, K. Matsuda, B. Thendie, Y. Miyata, T. Kochi, S. Okada, and H. Shinohara, Ultrafast Charge Transfer and Relaxation dynamics in Polymer-Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes: Polythiophene and Coronene-Polymer, *J. Phys. Chem. C* 122, 16940--16949 (2018).
 19. T. Yamaoka, H. E. Lim, S. Koirala, K. Shinokita, M. Maruyama, S. Okada, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Efficient Photocarrier Transfer and Effective Photoluminescence Enhancement in Type I Monolayer MoTe₂/WSe₂ Heterostructure, *Adv. Funct. Mater.* 35, 1801021 (2018).
 20. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of two-dimensionally polymerized triptycene: Covalent honeycomb networks comprising triptycene and polyphenyl, *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 125203 (2018).
 21. K. Suenaga, H. G. Ji, Y.-C. Lin, T. Vincent, M. Maruyama, A. S. Aji, Y. Shiratsuchi, D. Ding, K. Kawahara, S. Okada, V. Panchal, O. Kazakova, H. Hibino, K. Suenaga, and H. Ago, Surface-Mediated Aligned Growth of Monolayer MoS₂ and In-Plane Heterostructures with Graphene on Sapphire, *ACS NANO* 12, 10032-10044 (2018).
 22. S. Zheng, N. T. Cuong, S. Okada, T. Xu, W. Shen, X. Lu, and K. Tsukagoshi, Solvent-Mediated Shape Engineering of Fullerene (C₆₀) Polyhedral Microcrystals, *Chem. Mater.* 30, 7146-7153 (2018).
 23. M. Maruyama and S. Okada, Energetics and

electronic structure of triangular hexagonal boron nitride nanoflake, *Sci. Rep.* 8, 16657 (2018).

24. H. G. Ji, M. Maruyama, A. S. Aji, S. Okada, K. Matsuda, and H. Ago, Van der Waals interaction-induced photoluminescence weakening and multilayer growth in epitaxially aligned WS₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 29790 - 29797 (2018).

都倉康弘

<研究成果>

微細な系におけるエネルギーの授受のプロセス、特に2フォノン過程や、光・マイクロ波吸収/放出などの動的過程について検討を進めた。

【 1 】バリアブル・レンジ・ホッピング伝導
高分子系やアモルファス系における非線形伝導現象をバリアブル・レンジ・ホッピングモデルで解析を行った。フラクタル解析による理論結果と比較検討を行い、低周波領域のキャパシタンス特性も解析した。[論文 1]

【 2 】量子ドット系のスピンドイナミクス
量子ドットに束縛された電子スピンの動的応答について検討を加えた。Floquet 量子マスター方程式による解析では、外部変調を加えるパラメタをうまく選ぶことにより大きな多光子吸収過程が見込まれることを明らかにした。[論文 2]また非平衡フォノンの寄与によるスピンのラビ振動の忠実度への影響について定量的に調べた。[国際会議 1,2,3]

<論文>

1. T. Hayashi, Y. Tokura, and A. Fujiwara, “Field-dependent hopping conduction”, *Physica B: Condensed Matter* 541, 19-23 (2018).
2. G. Giavaras and Y. Tokura, “Spectroscopy of double quantum dot two-spin states by tuning the interdot barrier”, *Phys. Rev. B* 99, 075412 (2019).
3. H. Shibata, T. Hiraki, T. Tsuchizawa, K. Yamada, Y. Tokura, and S. Matsuo, “A waveguide-integrated superconducting nanowire single-photon detector with a spot-size converter on a Si photonics platform”, *Superconductor Science and Technology*, 32, 034001 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. Yasuhiro Tokura, “Fidelity of strongly driven electric dipole spin resonance”, APS March Meeting 2019, Boston, Massachusetts, USA March 4-8 (2019).
2. Yasuhiro Tokura, “Adiabatic and diabatic dynamics in quantum systems”, Int. Symp. Frontiers of Quantum Transport in Nano Science (QTNS), Kashiwa, Japan, Nov 7-10 (2018) (Invited).
3. Yasuhiro Tokura, “Strongly driven electric dipole spin resonance”, 4th School and Conference on Spin-Based Quantum Information Processing (Spin-Qubit 4), Konstanz, Germany, Sep. 10- 14 (2018) (Poster)
4. Y. Sato, S. Matsuo, C.H. Hsu, P. Stano, D. Loss, K. Ueda, Y. Takesige, H. Kamata, J.S. Lee, B. Shojaei, J. Shabani, C. Parmström, Y. Tokura, S. Tarucha, “Tomonaga-Luttinger liquid behaviour in 1D electron system fabricated from InAs Quantum well holding strong spin- orbit interaction”, 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2018), Montpellier, France, July 29-Aug. 3 (2018).
5. T. Hayashi, L. Cong Duy, Y. Tokura, H. Murata, and A. Fujiwara, “Low-frequency capacitance of hopping transport materials”, 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2018), Montpellier, France, July 29-Aug. 3 (2018) (Poster).
6. Giorgos Giavaras and Yasuhiro Tokura, “Current antiresonance in spin-orbit coupled double quantum dots”, The 19th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, Jeju, Korea, July 1-5 (2018).
7. R. Suzuki, S. Kato, K. Yoshida and Y. Tokura, “Quantum diffusive analysis of two electron spins in double quantum dots”, 10th Biannual Conference on Quantum Dots (QD2018), Toronto, Canada, June 25-29 (2018) (Poster).
8. Giorgos Giavaras and Yasuhiro Tokura, “Current antiresonance in spin-orbit coupled double quantum dots”, 10th Biannual Conference on Quantum Dots (QD2018), Toronto, Canada, June 25-29 (2018) (Poster).

国内会議

1. 黒山和幸、松尾貞茂、村本丈、Sascha R. Valentin, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck、都倉康弘、樽茶清悟「GaAs 横型量子ドットにおけるスピン-格子相互作用を介したフォノンによる電子スピン反転の実時間測定」日本物理学会 2018 年秋季大会、京都 2018.9.12.
2. 黒山和幸、松尾貞茂、村本丈、Sascha R. Valentin, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck、都倉康弘、樽茶清悟「GaAs 横型二重量子ドットにおけるフォノン励起のスピン三重項を介した単一電子のトンネル現象の実時間観測」日本物理学会 2018 年度年会、福岡 2019.3.6.
3. 都倉康弘「電気双極子スピン共鳴の強励起条件での忠実度」日本物理学会 2018 年度年会、福岡 2019.3.6.
4. 林稔晶、都倉康弘、藤原聡「バリアブル・レンジ・ホッピング伝導による低周波キャパシタンス」日本物理学会 2018 年度年会、福岡 2019.3.5.

初貝安弘

<研究成果>

TREMS エネルギー物質部門初貝研究室では、現代物理学、特に物性物理学の現代的な知見を集約し、将来的な新機能環境エネルギーデバイスにつながる新しい機能、特性をもった物質を理論的に探索、提案することを究極の目的とした研究活動を行っている。

特に歴史的には量子ホール効果により見いだされ、近年、フォトニック結晶や古典力学系にまでその対象分野がひろがるトポロジカル相の物理学に研究の中心をおきトポロジカル物質を用いた新機能につながる基礎的な研究を進めている。特にトポロジカル物質の特性であるエッジ状態と呼ばれる系の境界や不純物近傍に局在する状態とバルクのトポロジカル相との普遍的な関係である「バルクエッジ対応」に関する研究と数値的手法を用いながら多方面において進めている。

【 1 】3次元のフォトニック結晶におけるワイル点と対応するエッジ状態の研究。

学外のグループとの共同研究により、ウッドパイル構造とよばれる具体的な3次元のフォトニック結晶に対して、ワイル点とよばれる分散の特異点を数値的に確認し、そのトポロジカルな安定性を確認するとともに、付随するセクションチェーン数とよばれる波数依存のトポロジカル数と対応するエッジ状態の存在を整合的に理解することに成功した(図1、論文9)。

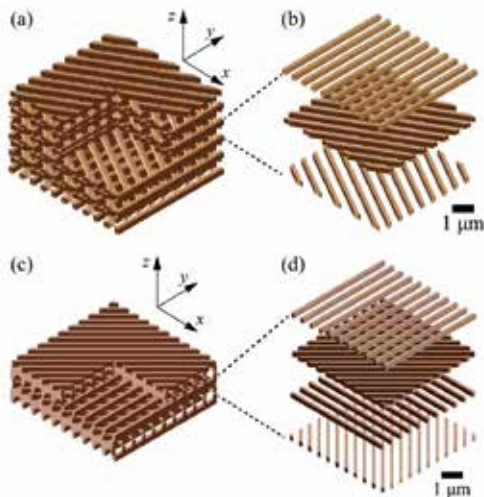


図1 ワイル点を持つ3次元ウッドパイル構造をつくるフォトニック結晶(論文9より引用)

【 2 】機械学習を用いた高次トポロジカル相の研究

トポロジカル相においてはバルクエッジ対応とよばれる基本原理により、系に境界があるとき特徴的な局在状態が系の境界に存在する。従って2次元系においては電子分布を画像化すると系の境界に特徴的な像があらわれる。この特徴的な振る舞いを理論的基礎として、近年大きな注目を集めている機械学習を用いて画像認識することでトポロジカル相の相分類を行った(図2、論文4)。

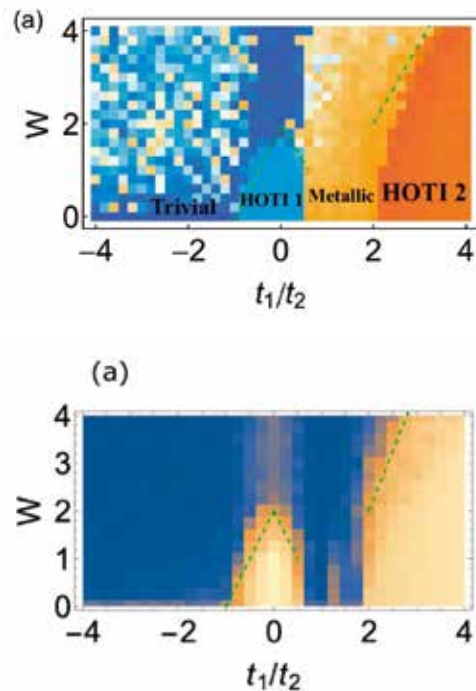


図2 (a) 機械学習による高次のトポロジカル相の相図。(b) 標準的な手法による同じ系の相図。比較することで機械学習の手法が整合的な結果を与えることが確認できる(論文4より引用)

【 3 】対称性が保護するトポロジカル相の理論

(1) 対称性の高い1次元量子スピン系における量子相転移と量子化ベリー位相の研究(図3、論文1)

対称性の保護するトポロジカル相の典型例として一次元の対称性の高い量子スピン系をとりあげ、この系でのバルクのトポロジカル数である Z_N ベリー位相を数値的に計算した。その際ベリー位相を定義するパラメーター空間 (Synthetic Brillouin zone) 内での経路の対称性が重要な役割を果たすことを指摘し demonstrate した。また、この物理量を用いることで量子相転移が有限のシステムサイズにおいても極めてシャープにとらえられることを実証した。

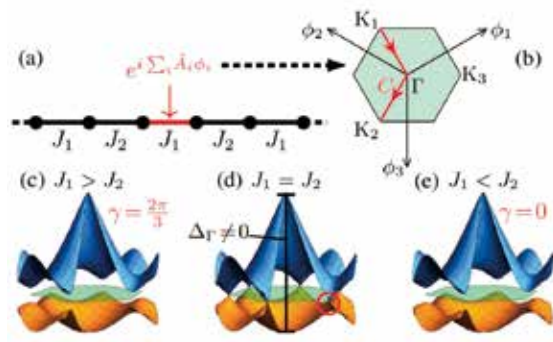


図3 (a) (b)対称性で護られたベリー位相を定義留守ゲージ変換の概念図。(c)パラメーター空間でのエネルギーと対応する量子化ベリー位相 (論文1より引用)

(2) カゴメ格子上的の量子ハイゼンベルグ磁性体における量子相転移と量子化ベリー位相の研究(図4、論文6)。

2次元のカゴメ格子上的の量子ハイゼンベルグ磁性体に対して系の対称性を用いて Z_3 ベリー位相を定義することで既存の研究に比して極めて少数系においても相境界がシャープに決定できることを示した。

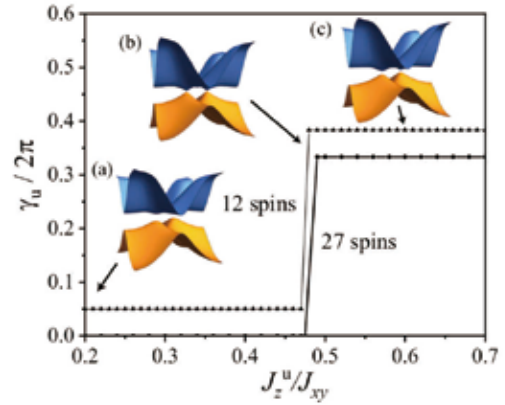


図4 対称性で護られたベリー位相と基底状態と第一励起状態のエネルギー。転移点でディラック分散が現れる (論文6より引用)

【 4 】トポロジカル数の計算手法と新しいトポロジカル数の提案について

トポロジカル物質の研究には、ベリー接続を用いたトポロジカル数と呼ばれる整数の数値計算が必須であるが、数値的研究を用いて理論的な予想を種々の例で実証した。(論文3)

また、エンタングルメントベリー位相とよぶ新しい量子数を定義することで四重極相など高次のトポロジカル相における相分類の手法を提案するとともに、その数値的な有効性を示した。(論文8)

【 5 】散逸やエネルギー利得を取り扱える非エルミート系の物理と新しいトポロジカル相の研究

通常量子力学やトポロジカル相の研究においては、ハミルトニアンは常にエルミート性を見たし、その固有値は実数であるが、近年この拘束条件をはずし、非エルミート系を考察の対象とすることが多くの興味をあためている。関連して我々も新しい試みを開始した。この手法によれば、実際の物理系では必ず問題となるエネルギー散逸や利得を理論的に取り扱える可能性がある。(論文5)

<論文>

1. Toshikaze Kariyado, Takahiro Morimoto, and Yasuhiro Hatsugai, " Z_N Berry Phases

- in Symmetry Protected Topological Phases”, *Phys. Rev. Lett.* 120, 247202(1-5) (2018), DOI:10.1103/PhysRevLett.120.247202
2. Yuta Takahashi, Toshikaze Kariyado, and Yasuhiro Hatsugai, “Weyl points of mechanical diamond”, *Phys. Rev. B* 99 024102(1-8) (2019), DOI:10.1103/PhysRevB.99.024102
 3. Koji Kudo, Haruki Watanabe, Toshikaze Kariyado, and Yasuhiro Hatsugai, “Many-Body Chern Number without Integration”, *Phys. Rev. Lett.* 122 146601 (1-5) (2019), DOI:10.1103/PhysRevLett.122.146601
 4. Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, and Yasuhiro Hatsugai, “Phase diagram of disordered higher-order topological insulator: A machine learning study”, *Phys. Rev. B* 99, 085406 (1-8) (2019), DOI:10.1103/PhysRevB.99.085406
 5. Tsuneya Yoshida, Robert Peters, Norio Kawakami, and Yasuhiro Hatsugai, “Symmetry-protected exceptional rings in two-dimensional correlated systems with chiral symmetry”, *Phys. Rev. B* 99, 121101(1-5) (2019), DOI:10.1103/PhysRevB.99.121101
 6. Tohru Kawarabayashi, Kota Ishii, and Yasuhiro Hatsugai, “Fractionally Quantized Berry’s Phase in an Anisotropic Magnet on the Kagome Lattice”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88 45001 (2019), DOI:10.7566/JPSJ.88.045001
 7. Tohru Kawarabayashi, Hideo Aoki, and Yasuhiro Hatsugai, “Topologically Protected Doubling of Tilted Dirac Fermions in Two Dimensions”, *Phys. Status Solidi B* 1800524(1-5) (2019), DOI:10.1002/pssb.201800524
 8. T. Fukui and Y. Hatsugai, “Entanglement polarization for the topological quadrupole phase”, *Phys. Rev. B* 98, 035147 (1-13) (2018), DOI:10.1103/PhysRevB.98.035147
 9. S. Takahashi, S. Oono, S. Iwamoto, Y. Hatsugai, and Y. Arakawa, “Circularly Polarized Topological Edge States Derived from Optical Weyl Points in Semiconductor-Based Chiral Woodpile Photonic Crystals”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 87, 123401(1-5) (2018), DOI:10.7566/JPSJ.87.123401
- < 修士論文 >
1. 文挾彰太「J1-J2 整数スピン鎖における逐次相転移の Z2 ベリー位相による特徴づけ」2019 年 3 月
 2. 西沢 駿「密度行列くりこみ群を用いた 1 次元トポロジカルポンピングの研究」2019 年 3 月
 3. 鈴木仙里「メカニカルグラフェンの回転対称性に護られたトポロジカル相」2019 年 3 月
- < 学会発表 >
- 国際会議 (招待講演)
1. Yasuhiro Hatsugai, “Bulk-edge corresponding : another look at” , Progress in the mathematics of topological states of matter (WPI-AIMR, Tohoku University), 2018.
 2. Yasuhiro Hatsugai, “Bulk-edge corresponding revisited” , Recent progress in mathematics of topological insulators (ETH Zürich), 2018.

3. Yasuhiro Hatsugai, "Corner states of Kagome lattice & related", Trends in Theory of Correlated Materials (TTCM) 2018 (Geneve Univ), 2018.
 4. Yasuhiro Hatsugai, "Welcome! Bulk-edge correspondence in topological phases", International workshop: Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: From solid state physics to transdisciplinary concepts (BEC2018X), 2018.
 5. Tohru Kawarabayashi, "Topological zero-energy states in deformed fermion-vortex systems", International workshop Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: from solid state physics to transdisciplinary concepts (BEC2018X), 2018.
 6. Tomonari Mizoguchi, Masafumi Udagawa, Yasuhiro Hatsugai, "Designing flat-band models by using the molecular-orbital representation", International workshop Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: From solid state physics to transdisciplinary concepts (BEC2018X), 2018.
 7. K. Kudo and Y. Hatsugai, "Robust $n=0$ Landau levels of Dirac particles in a non-abelian gauge field", International workshop Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: from solid state physics to transdisciplinary concepts (BEC2018X), 2018.
 8. K. Kudo and Y. Hatsugai, "Exponential accuracy of many-body Chern number without integration", Bulk-Edge Correspondence 2018X (BEC2018X), 2018.
- 国際会議 (一般講演, ポスター)
1. S. Fubasami and Y. Hatsugai, "Topological order parameters of J1-J2 Heisenberg chains of $S=1, 2$ and 3 ", International Conference on Magnetism 2018 (ICM2018), 2018.
 2. Tohru Kawarabayashi, Kota Ishii, Yasuhiro Hatsugai, "Topological order in quantum phases in anisotropic Kagome magnets", the 23rd international conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, 2018.
 3. Tohru Kawarabayashi, Hideo Aoki, Yasuhiro Hatsugai, "Topologically Protected Doubling of Tilted Dirac Fermions in Two Dimensions", the 34th international conference on the Physics of Semiconductors, 2018.
 4. Shuhei Fujisawa, Yasuhiro Hatsugai, Tohru Kawarabayashi, "Robust $n=0$ Landau levels of Dirac particles in a non-abelian gauge field", International workshop Variety and universality of bulk-edge correspondence in topological phases: from solid state physics to transdisciplinary concepts (BEC2018X), 2018.
 5. Tsuneya Yoshida, Robert Peters, Norio Kawakami, Yasuhiro Hatsugai, "Non-Hermitian perspective on strongly correlated Dirac electrons", Trends in Theory of Correlated Materials 2018, 2018.
 6. K. Kudo and Y. Hatsugai, "Many-body Chern number matrix in fractional quantum Hall effect of graphene", International Workshop on SYMMETRY & TOPOLOGY in Condensed-Matter physics, 2018.
 7. K. Kudo and Y. Hatsugai, "Halperin 331 state of the FQH system of the $n=0$ Landau band of graphene", The 23rd International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, 2018.
 8. K. Kudo, H. Watanabe, T. Kariyado and Y. Hatsugai, "Exponential accuracy of many-body Chern number without integration", Bulk-Edge Correspondence 2018X (BEC2018X), 2018.

9. K. Kudo, H. Watanabe, T. Kariyado and Y. Hatsugai, "One-plaquette Chern number: Many-body Chern number without integration", APS March Meeting 2019.
 10. Tomonari Mizoguchi, Yasuhiro Hatsugai, "Bulk-boundary correspondence in a kagome classical spin liquid", Trends in Theory of Correlated Materials 2018 (TTCM2018), 2018.
 11. Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, Yasuhiro Hatsugai, "Z3 Berry phases for the Kagome higher order topological insulator model", Trends in Theory of Correlated Materials 2018 (TTCM2018), 2018.
 12. Tomonari Mizoguchi and Yasuhiro Hatsugai, "Effects of boundary on a kagome Ising model with magnetic-charge interaction", APS March Meeting 2019.
 13. Hiromu Araki, Tomonari Mizoguchi, Yasuhiro Hatsugai, "Detection of higher order topological phase in a disordered breathing Kagome model by using machine learning", APS March Meeting 2019.
 14. H. Araki, T. Fukui, and Y. Hatsugai, "Entanglement Chern Number for Topological Insulators without Inversion Symmetry from First Principles Calculations", 34th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2018), 2018.
 15. H. Araki, T. Fukui, and Y. Hatsugai, "Topological phase of the strained HgTe from the entanglement Hamiltonians and the first-principles calculations", 23rd International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics (HMF23), 2018.
 16. H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Z3 Berry phases for the Kagome higher order topological insulator model", Trends in Theory of Correlated Materials 2018 (TTCM2018), 2018.
 17. H. Araki, T. Mizoguchi, and Y. Hatsugai, "Detection of higher order topological phase in a disordered breathing Kagome model by using machine learning", APS March Meeting 2019.
- 国内会議（招待講演）
1. 初貝安弘「トポロジカル相の発見とその展開」, 九州大学集中講義, 2018.
 2. Yasuhiro Hatsugai, "Short-range entangled states & bulk-edge correspondence: Symmetry protection and ZN Berry phases", 九州大学セミナー, 2018.
 3. 初貝安弘「トポロジカル相におけるベリー接続とバルク・エッジ対応」, 早稲田大学セミナー, 2018.
 4. Yasuhiro Hatsugai, "Topological phases to bulk-edge correspondence", NTT Basic Laboratory Seminar, 2019.
 5. 初貝安弘「バルクエッジ対応の普遍性」, Topological Materials Science, The 4-th Annual Meeting (Nagoya Univ.), 2019.
- 国内会議（一般講演, ポスター）
1. 河原林透, 青木秀夫, 初貝安弘「格子上的傾いたディラック電子のダブリングと一般化されたカイラル対称性」日本物理学会2018年秋季大会, 2018.
 2. 藤澤周平, 初貝安弘, 河原林透「非可換ゲージ場中のディラック粒子系におけるn=0ランダウ準位のランダムネスに対する安定性」日本物理学会第74回年次大会, 2019.
 3. 高橋 駿、大野 修平, 初貝 安弘、荒川 泰彦、岩本 敏「異なるカイラリティを有する半導体三次元フォトニック結晶の界面

- におけるトポロジカルエッジ状態の検討」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019, 2019, 0, 0
4. 玉置 爽真, 高橋 駿, 山下 兼一, 山口 拓也, 上田 哲也, 初貝 安弘, 荒川 泰彦, 岩本 敏「全誘電体三次元カイラルフォトリック結晶におけるマイクロ波領域トポロジカルエッジ状態の観測」第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019, 2019, 0, 0
 5. 工藤耕司, 渡辺悠樹, 荻宿俊風, 初貝安弘「多体チャーン数の収束性について」日本物理学会 2018 年秋季大会 2018.
 6. 工藤耕司, 吉田恒也, 初貝安弘「カゴメ格子上の高次トポロジカル絶縁体における電子相関」日本物理学会第 74 回年次大会, 2019.
 7. 荒木広夢, 溝口知成, 初貝安弘「機械学習による乱れたカゴメ高次トポロジカル絶縁体の相の決定」日本物理学会 2019 年年次大会, 2019.
 8. 溝口知成, 初貝安弘「カゴメ古典スピン液体における境界の効果」日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018.
 9. 荒木広夢, 溝口知成, 初貝安弘「カゴメ格子上のコーナー状態とベリー位相」, 日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018.
 10. 福井隆裕, 初貝安弘「トポロジカル四重極相へのエンタングルメント・ベリー位相の応用」日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018.
 11. 溝口知成, 宇田川将文, 初貝安弘「フラットバンド模型の「分子軌道」による表現とその応用」日本物理学会第 74 年次大会, 2019.
 12. 荒木広夢, 福井隆裕, 初貝安弘, "Topological phase of the strained HgTe from the entanglement Hamiltonians", 科研費基盤研究 S(17H06138) 第 3 回研究会」 2018.
 13. 工藤耕司, 初貝安弘, "Fractional quantum Hall effect of graphene and Chern number matrix", 科研費基盤研究 S(17H06138) 第 3 回研究会」 2018.

柳原英人

<研究成果>

前年度に引き続き、スピネルフェライト薄膜における格子歪と置換イオン種に関する高磁気異方性化の指針を確立することを目的として、コバルトフェライト (CFO) 薄膜において、格子不整合を利用した正方歪の導入に関する制御をおこなった。誘導磁気異方性の最大値を実際に示すことを目指し、CFO に大きなエピタキシャル歪を導入するのに最適な下地層 (緩衝層) の開発を行った。

また、CFO に限らず一般的に Co^{2+} を含む酸化物の多くが軌道縮退に伴うスピン軌道相互作用を通じて、大きな磁気異方性を示す。今年度は、スピン配置が反強磁性で、 Co^{2+} に軌道角運動量が残ることが知られている CoMnO_3 についてもその磁気特性を明らかにするべく、単結晶薄膜の成膜を試みた。

【 1 】 CFO 薄膜におけるエピタキシャル歪によって誘導される磁気異方性

Mg と Sn の組成を変化させて成長させた極薄 Mg_2SnO_4 (001) 緩衝層上に成長した CFO (001) エピタキシャル膜と、 MgAl_2O_4 単結晶基板上に膜厚を変えて成長させた CFO の磁気異方性定数について、系統的に調査、整理を行った。まず、CFO 膜厚や下地となる MSO 組成・膜厚の異なる試料について、XRD を用いて CFO 薄膜に生じた歪 χ を評価した。続いて磁気トルク測定を行い磁気異方性定数 K_u について求めた。これらの結果をまとめて、 $K_u - \chi$ プロットを行ったところ、 χ の正負にかかわらず誘導される K_u は χ に比例 ($K_u = B_1 \chi$) することが確認できた。この比例定数 B_1 は磁気弾性係数と呼ばれ、プロットから $B_1 = 1.3$ Gerg/cm³ であった。バルク CFO の B_1 が 1.4 Gerg/cm³ であることからエピタキシャル歪によって導入されるような大きな歪についても磁気弾性効果の線形関係が成り立つことが確認された。より大きな歪を導入することができれば更に大きな磁気異方性を誘導可能であることがわかった。

【 2 】 軌道フェリ磁性体 CoMnO_3 エピタキシャル薄膜の成長と磁気特性

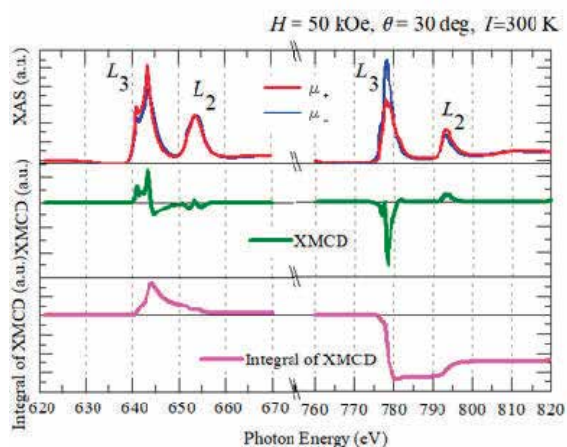


FIG. 1. Mn and Co circularly polarized XAS (μ_+ and μ_-), XMCD spectra ($\mu_+ - \mu_-$), and the integral of XMCD spectra.

CoMnO_3 はイルメナイト構造を持ち、 Co^{2+} と Mn^{4+} が c 軸方向に層状に並んだ磁性酸化物である。それぞれ $S=3/2$ のスピンを持ち、 Co^{2+} と Mn^{4+} 間に反強磁性的な相互作用が働いたため、スピンモーメントがキャンセルしていると考えられてきた系である。一方 Co^{2+} が $\langle l \rangle \sim 1$ を持つことから、正味の磁気モーメントが軌道角運動量のみ起因する磁性体であり、軌道フェリ磁性体と呼ばれている。その磁性に関して詳細が不明な物質であったことから、良質なエピタキシャル薄膜を成膜し、磁気特性を定量的に評価した。

酸素を導入した反応性スパッタリング法により、サファイア C 面上に良質なエピタキシャル膜が成長することがわかった。この試料を用いて KEK-PF BL-16A にて XMCD 測定を行ったところ、Mn と Co のスピンの向きが逆向きであること、そして Co にのみ大きな軌道モーメントが残っていることを初めて確認した。(FIG. 1)。このことは、 CoMnO_3 が軌道フェリ磁性であることの直接的な証拠であるといえる。 CoMnO_3 は 400 K を超える転移温度を持つことから、磁性材料、スピントロニクス材料としての可能性について今後検討していきたい。

<論文>

1. M. Kishimoto, H. Latiff, E. Kita, and H. Yanagihara, “Morphology and magnetic properties of FeCo particles synthesized with different compositions of Co and Fe through co-precipitation, flux treatment, and reduction”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476, 229-233, 2019.
2. T. Tainosho, J. Inoue, S. Sharmin, M. Takeguchi, E. Kita, and H. Yanagihara, “Large negative uniaxial magnetic anisotropy in highly distorted Co-ferrite thin films”, *Applied Physics Letters*, 114, 092408, 2019.
3. Y. Fujita, Y. Matsuzaki, S. Kon, Y. Yasukawa, H. Koizumi, H. Yanagihara, and H. Saito, “Improvements of surface morphology and electrical transport properties of single-crystalline In₂O₃(111) thin films by postgrowth annealing”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 58, 030309, 2019.
4. H. Koizumi, S. Sharmin, K. Amemiya, M. Suzuki-Sakamaki, J. Inoue, H. Yanagihara, “Experimental evidence of orbital ferrimagnetism in CoMnO₃(0001) epitaxial thin film”, *Physical Review Materials*, 3, 024404, 2019.
5. H. Onoda, H. Sukegawa, E. Kita, and H. Yanagihara, “Control of Magnetic Anisotropy by Lattice Distortion in Cobalt Ferrite Thin Film”, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 54, 2502104, 2018.
6. Y. Hisamatsu, S. Honda, S. Sharmin, J. Inoue, and H. Yanagihara, “Magnetic properties and electronic state of MoxFe_{3-x}O₄ ferrites”, *MATERIALS RESEARCH EXPRESS*, 5, 086103, 2018.
7. S. Sharmin, E. Kita, M. Kishimoto, H. Latiff, and H. Yanagihara, “Effect of Synthesis Method on Particle Size and Magnetic and Structural Properties of Co-Ni Ferrites”, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, 54, 6001104, 2018.
8. T. Ojima, T. Tainosho, S. Sharmin, and H. Yanagihara, “RHEED oscillations in spinel ferrite epitaxial films grown by conventional planar magnetron sputtering”, *AIP ADVANCES*, 8, 045106, 2018.
9. Ritesh Patel, “Magnetic properties of epitaxial ferrite thin films grown on substrate with trigonal symmetry (3回の対称性を持つ基板上に成膜したエピタキシャルフェライト薄膜の磁気特性)”, 数理物質科学研究科学学位論文.
10. 田結莊 健, “スピネルフェライト薄膜のスピン트로ニクスへの応用に関する研究”, 数理物質科学研究科学学位論文.
11. Hawa Alima Binti Abdul Latiff, “Magnetic anisotropy and coercivity of tetragonally distorted spinel ferrite particles via the Jahn-Teller distortion and magnetoelastic coupling (ヤーン・テラー効果と磁気弾性結合による正方晶化フェライトの磁気異方性と保磁力)”, 数理物質科学研究科学学位論文.

<学会発表>

国際会議

1. Hideto Yanagihara, Hiroshige Onoda, Takeshi Tainosho, Jun-ichiro Inoue, “Magnetic anisotropy of epitaxially strained cobalt ferrite thin films”, 5th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS 2018), Jeju, Korea, 2018.6.3-7 (invited).
2. Taisuke Ojima and Hideto Yanagihara, “Growth Mode of Spinel Ferrite Epitaxial Thin Films by Reactive Sputtering Technique”, ACSIN-14 & ICSPM26, Sendai, 2018/10/22-23(poster).
3. M.Hagihara, and H.Yanagihara, “Interlayer Exchange Coupling in Fe/MgO/(Co,Fe)₃O₄ Tri-layer System”, ACSIN-14 & ICSPM26, Sendai, 2018/10/22-23(poster).

4. Hiroshige Onoda, Hiroaki Sukegawa, and Hideto Yanagihara, “Control of lattice distortion and magnetic anisotropy in cobalt ferrite thin films”, Intermag 2018 Conference, Singapore, 2018/4/23-27(oral).
5. Hawa Latiff, Thibaut Devillers, Hideto Yanagihara, Nora Dempsey, and Dominique Givord,” Anisotropy and coercivity analysis in tetragonal (Cu,Co)Fe₂O₄ particles”, Intermag 2018 Conference, Singapore, 2018/4/23-27(oral).
6. Hawa Latiff, Mikio Kishimoto, Jun-ichiro Inoue, Eiji Kita and Hideto Yanagihara,” Jahn-Teller distortion and magnetoelastic coupling in tetragonal (Cu,Co)Fe₂O₄ particles”, International Conference on Magnetism 2018, San Francisco, US, 2018/7/15-20(oral).

国内会議

1. 柳原英人「コバルトフェライト薄膜のエピタキシャル歪と磁気弾性効果」MSJ 第 219 回研究会／第 82 回ナノマグネティックス専門研究会、東京、2018/8/3（招待講演）
2. 柳原英人、萩原道夫「Co フェライトと Fe の層間結合」第 70 回スピンエレクトロニクス専門研究会、仙台、2018/12/19（招待講演）
3. 柳原英人「Co フェライトへの格子ひずみの導入と磁気異方性」電気学会全国大会、札幌、2019/3/12-14（招待講演）

羽田真毅

<研究成果>

当研究室では、フェムト秒からピコ秒の時間分解能を持つ超高速時間分解電子線回折法を用いて、分子から材料にわたる幅広い物質の構造ダイナミクス計測を行っている。

【1】超高速時間分解電子線回折法を用いた水分子の構造ダイナミクス計測

水は、最も身近な物質であり、自然界の他の物質に比べ、特異な物性を持っている。図1のように、我々は透過型の超高速時間分解電子線回折装置にアモルファス水の薄膜をその場で蒸着するシステムを導入した。このアモルファス水の薄膜に近紫外光(400 nm)を照射し、多光子吸収を生じさせることにより、水分子に電荷移動を生じさせ O-H 結合の解離を引き起こした。これにより水分子はイオン化され、時定数 10 ps で第1近接の分子間距離は変化しないままで、第2近接の分子間に無秩序化が生じることを見出した。この分子運動は計算により、予想されているものであるが、我々は実験的にこの分子運動を観測することに成功した。

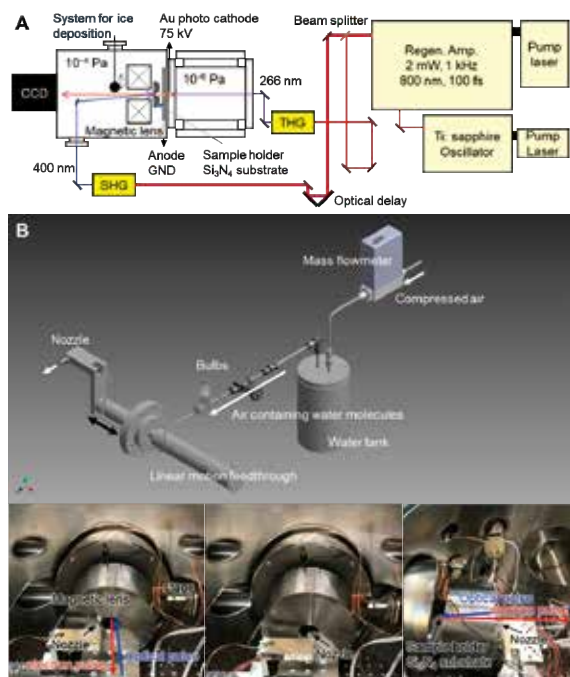


図1 時間分解電子線回折装置の概略図(A)及び水薄膜作成装置の導入(B)

【2】超高速時間分解電子線回折法の複雑な分子への応用

これまで、超高速時間分解電子線回折法は単元素物質や金属酸化物や金属硫化物、分子性結晶などのように単位胞が容易に決定可能な物質をその計測対象とされてきた。我々は【1】で述べたアモルファス水だけでなく、さらに複雑な酸化グラフェンの構造および光照射下の還元ダイナミクスの計測を行っている。酸化グラフェンは静的な計測手法ではその構造や還元メカニズムの詳細を得ることが困難であったが、還元に伴う原子運動を観測することにより、酸化グラフェンの元々の構造やどのように還元反応が生じるかを調べることができた。

【3】超高速時間分解電子線回折法のエネルギー材料への応用

我々は、物質中の原子運動に感度の高い超高速時間分解電子線回折法を用いて、燃料電池の酸素輸送層中の酸素原子の運動の観測を行っている。燃料電池の酸素輸送層の候補物質の一つである $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.38}$ を光照射することにより、室温において酸素原子の運動を観測することに成功している。今後、この運動の起源を理解し、新しい原理に基づく燃料電池の可能性を探索する。

<論文>

1. M. Hada, S. Saito, R. Sato, K. Miyata, Y. Hayashi, Y. Shigeta, K. Onda, "Novel Techniques for Observing Structural Dynamics of Photoresponsive Liquid Crystals." *J. Vis. Exp.* 135, e57612 (2018).
2. M. Hada, Y. Shigeta, S. Koshihara, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Hayashi, "Bond Dissociation Triggering Molecular Disorder in Amorphous H_2O ." *J. Phys. Chem. A* 122, 9579–9584 (2018).
3. S. Shirahama, S. Zhang, M. Aiba, H. Inoue, M. Hada, Y. Hayashi, K. Hata, S. Tsuruoka, H. Matsumoto, "Temperature dependence of pressure-driven water permeation through membranes consisting of

- vertically-aligned double-walled carbon nanotube arrays.” *Carbon* 146, 785–788 (2019).
- M. T. Z. Myint, M. Hada, H. Inoue, T. Marui, T. Nishikawa, Y. Nishina, S. Ichimura, M. Umeno, A. K. K. Kyaw, Y. Hayashi, “Simultaneous improvement in electrical conductivity and Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by N₂ pressure-induced nitric acid treatment.” *RSC Adv.* 8, 36563–36570 (2018).
 - H. Inoue, T. Yoshiyama, M. Hada, D. Chujo, Y. Saito, T. Nishikawa, Y. Yamashita, W. Takarada, H. Matsumoto, Y. Hayashi, “High-performance structure of a coil-shaped soft-actuator consisting of polymer threads and carbon nanotube yarns” *AIP Adv.* 8, 075316 (2018).
 - 羽田真毅 「超高速時間分解電子線回折法のアモルファス状態の水への応用」 *日本結晶学会誌* 61, 23–28 (2019).

< 著書 >

- M. Hada, T. Hoshino, " Multi - timescale Measurements with Energetic Beams for Molecular Technology (235–261)" *Molecular Technology: Energy Innovation (Eds. H. Yamamoto, T. Kato)* Wiley - VCH, Germany (2018).
- T. Ishikawa, T. Okazaki, D. Nishida, Y. Sudo, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Hada, A. Miyawaki, K. Takahashi, “The optical study of photoinduced structural change in the spin-crossover hybrid system” *6th Banff meeting on structural dynamics*, Banff, Canada, 2019.02.09-13 (poster).

< 学会発表 >

国際会議

- M. Hada, Y. Okimoto, N. Keio, T. Asaka, A. Ozawa, T. Suzuki, K. Onda, M. Saigo, T. Nishikawa, Y. Yamashita, T. Yokoya, J. Matsuo, N. Abe, T. Arima, Y. Hayashi, S. Koshihara, “Time-Resolved Electron Diffraction Study: Photoinduced Oxygen Transportation in EuBaCo₂O_{5.38}” *Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment (LSC2018)*, Yokohama, Japan, 2018.04.27 (invited).
- K. Onda, M. Saigo, K. Miyata, M. Hada, “Structural Dynamics in Photofunctional Materials Studied by Time-resolved Infrared Spectroscopy” *International School and Symposium on Ultrafast Control of Materials (UCM2018)*, Rennes, France, 2018.06.11-14 (talk).

国内会議

- 羽田真毅、重枝勇歩、林靖彦、腰原伸也 「紫外光励起による解氷の構造ダイナミクス」 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018.09.21 (口頭発表)
- 羽田真毅 「ソフトクリスタルの光誘起現象を超高速度時間分解電子線回折法で観察する」 日本化学会第 99 春季年会、神戸、2019.03.19 (招待講演)

(3) 電気エネルギー制御部門

教員：

上殿明良（数理物質系・理工学域・教授）
岩室憲幸（数理物質系・理工学域・教授）
佐々木正洋（数理物質系・理工学域・教授）
只野博（数理物質系・理工学域・教授）
梅田享英（数理物質系・理工学域・准教授）
櫻井岳暁（数理物質系・准教授）
蓮沼隆（数理物質系・理工学域・准教授）
奥村宏典（数理物質系・理工学域・助教）
山田洋一（数理物質系・理工学域・准教授）
磯部高範（数理物質系・理工学域・准教授）
磯谷順一（筑波大学名誉教授）
秋本克洋（数理物質系・特命教授）
田中真伸（基礎リサーチ・KEK・教授）

研究員：

Remeika Mikas（数理物質研究科・外国人特別
研員）

Wang Shenghao（数理物質系・研究員）

大学院生：

飯嶋竜司（数理物質科学研究科・D3）
Zhang, ChungYang（数理物質科学研究科・D3）
鹿兒山陽平（数理物質科学研究科・D3）
海汐寛史（数理物質科学研究科・D3）
真栄力（数理物質科学研究科・D2）
Alexandre Foggiato Lira（数理物質科学研究
科・D2）
安藤佑太（数理物質科学研究科・D2）
角直也（数理物質科学研究科・D1）
阿部裕太（数理物質科学研究科・D1）
Fu Wei（数理物質科学研究科・D1）
陳敬東（数理物質科学研究科・D1）
浅井祐哉（数理物質科学研究科・M2）
酒匂薫（数理物質科学研究科・M2）
中山香介（数理物質科学研究科・M2）
豊田大晃（数理物質科学研究科・M2）
富永正人（数理物質科学研究科・M2）
西山裕二（数理物質科学研究科・M2）
宮城良世（数理物質科学研究科・M2）
南颯人（数理物質科学研究科・M2）
岩澤柁人（数理物質科学研究科・M2）
露木智久（数理物質科学研究科・M2）

我妻匠（数理物質科学研究科・M2）
吉川元気（数理物質科学研究科・M2）
寺田陽（数理物質科学研究科・M1）
大川雅貴（数理物質科学研究科・M1）
姚凱倫（数理物質科学研究科・M1）
伊藤真澄（数理物質科学研究科・M1）
大田俊矢（数理物質科学研究科・M1）
猪狩朋也（数理物質科学研究科・M1）
岩澤智也（数理物質科学研究科・M1）
中野佑汰（数理物質科学研究科・M1）
郭俊傑（数理物質科学研究科・M1）
飯岡暁（数理物質科学研究科・M1）
小池真弘（数理物質科学研究科・M1）

上殿明良

<研究成果>

1. Al₂O₃/GaN の評価

SiO₂/Si 上にスパッタ法で成膜した AION 膜の評価を行った。使用した Si 基板は(100)で、熱酸化により厚さ 8 nm の SiO₂ 膜を成膜した。このテンプレート上に、リアクティブ・スパッタ法により、厚さ 10 nm の AION 膜を成膜した(窒素濃度: 0–15%)。使用したキャリアガスは N₂/O₂ である。また、AIO の場合は、キャリアガスとして Ar/O₂ を使用した。酸素ガスの分圧を制御することにより、窒素濃度を変化させている。成膜後、600°C から 900°C まで、窒素雰囲気中で 3 分間の焼鈍を行った。窒素濃度は、X 線光電子分光法で決定した。同様の手法で試料を作成し、100 ミクロンのサイズの Ni ゲートを用いて、C-V 測定を実施、得られた結果からフラットバンド電圧 V_{fb} を求めた。この結果を図 1 に示す。比較のため、SiO₂/Si についても測定した結果も示した。図より、焼鈍温度が上昇すると、V_{fb} は増大することがわかる。よって、焼鈍により、膜中に負電荷が導入されていると考えられる。窒素濃度が 0% の場合、この効果が最も大きく、窒素濃度が 7% の場合に、V_{fb} の増大が抑制できることがわかる。ただし、窒素濃度が 25% になると、抑制効果が弱くなる。

図 2 には、AION/SiO₂/Si 試料 ([N]=7%) の S-E カーブを示す(全体図が(a)、その拡大図が(b))。焼鈍前の試料では、E=0.5 keV 付近の S 値が、AION 中での陽電子消滅に対応する。E >

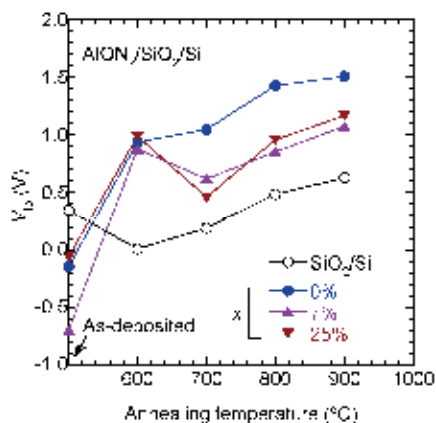


図 1. AION/SiO₂/Si 試料のフラットバンド電圧の焼鈍温度依存性。SiO₂/Si の結果も示した。

0.5 keV での S 値の上昇は、Si 基板中で陽電子が消滅する率の上昇に対応する (Si の S 値は 0.53)。焼鈍すると、E > 2 keV の S 値が低下するのは、酸化膜に負電荷が導入された結果 (図 15)、Si 基板中に電界が生じたためである。すなわち、Si 基板に入った陽電子は、上記の電界のため、試料表面方向に増速拡散する。このため、電界がない場合に比較して、SiO₂/Si 界面で陽電子が消滅する率が上昇する。SiO₂/Si 界面の S 値は低いため、結果として、高い陽電子打ち込みエネルギーでも、SiO₂/Si 界面での消滅の効果がより多く現れるようになる。

図 2(b) から、E=0.5 keV の S 値は焼鈍により上昇することが分かる。S 値の上昇は空隙

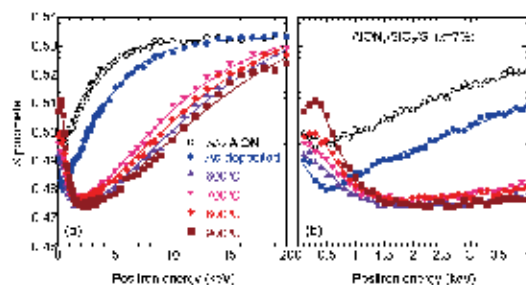


図 2. AION/SiO₂/Si 試料 ([N]=7%) の S-E カーブ ((a)は全体図、(b)は拡大図)。焼鈍することにより、界面に負電荷が導入される。このため、Si 基板中に打ち込まれた陽電子が SiO₂/Si 界面に向けて増速拡散するため S 値が減少する。

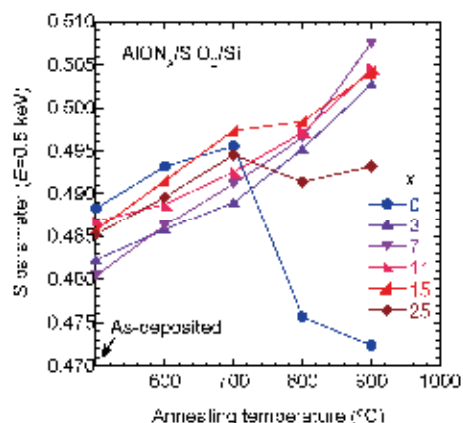


図 3. AION/SiO₂/Si 試料について、AION 中の陽電子消滅に対応する S 値の焼鈍温度依存性。

サイズの上昇を示すことから、AION 中の空隙

サイズは焼鈍により大きくなると結論できる。

図3には、異なる窒素濃度をもつAIONについて $E=0.5$ keV の S 値の焼鈍特性をまとめたAIONでは、 S 値は焼鈍温度の上昇とともに増加する。一方、AIOでは、800°C焼鈍で S 値が低下する。これは試料の結晶化がこの温度で生じること起因し、空隙サイズが減少するためであると考えられる。すなわち、窒素添加により、結晶化が抑えられ、非晶質構造として安定化していると結論できる。一方、窒素濃度が25%になると、 S 値の焼鈍温度依存性はAIOで観測された S 値の振る舞いに似てくる。窒素濃度が高い領域と窒素濃度が低い領域に相分離する効果が現れている可能性がある。

図4には、AION中の陽電子消滅に対応する陽電子寿命と相対強度を示す。陽電子寿命スペクトルは3成分解析でき、分離した寿命を短い方から、 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 で示している。 τ_3 は2-5 nsとなったが、この程度の寿命は通常の陽電子と電子の消滅では観測されない。よって、AION中でポジトロニウム (Ps) が形成されていると考えられる。

ポジトロニウムとは、電子と陽電子の水素様の原子であり、非晶質物質 (SiO_2 等) や高分子で観測される。Psのスピ状態は1重項 (パラ・ポジトロニウム: p -Ps) と3重項 (オルト・ポジトロニウム: o -Ps) で、それぞれ2本と3本の γ 線を放出して消滅する。Psでは陽電子と電子の運動量の和はほぼ0なので、 p -Psの2光子消滅により S 値は大きくなる。一方、 o -Ps消滅では、511 keV以下の広いエネルギー分布を示す γ 線が放出される。真空中では p -Psの寿命は約0.125 ns、 o -Psが約142 nsである。非晶質材料中の空隙にPsが捕獲された場合、Psは空隙壁面と衝突を繰り返すが、この際、陽電子と空隙壁面の原子・分子の電子との間に重なりが生じ消滅が起こる (ピックオフ消滅)。空隙サイズが小さくなるほど、衝突が発生する確率は高くなりPsの寿命は短くなる。この効果は o -Psで顕著であり、 o -Psの寿命値を測定することにより空隙のサイズや空隙率を推定することができる。

図4で観測されている2-5 nsの寿命に対応

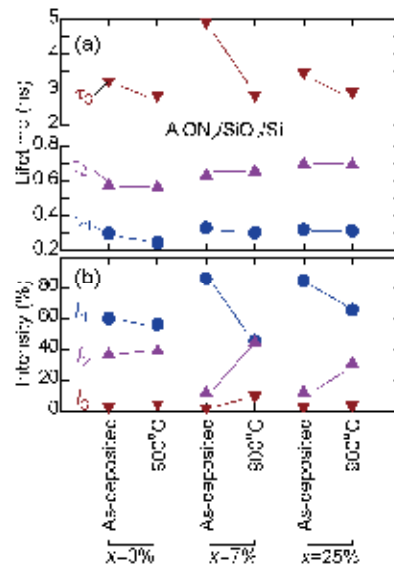


図4. AION中の陽電子消滅に対応する寿命値 (τ_i) とその相対強度 (I_i) のまとめ。

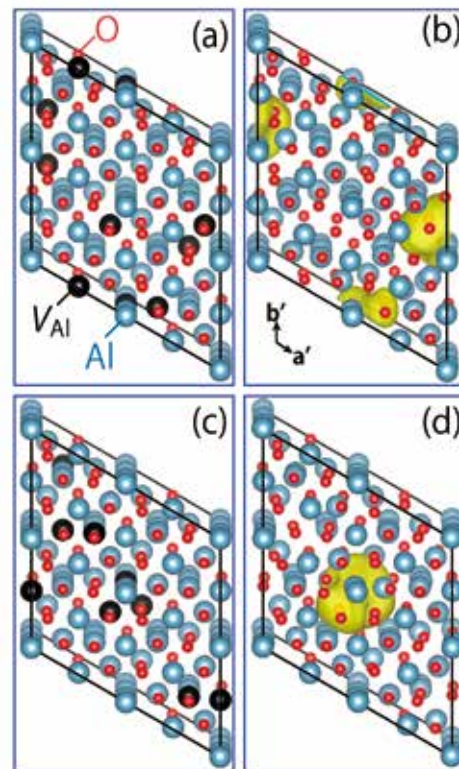


図5. γ - Al_2O_3 結晶について、陽電子消滅シミュレーションを行った結果。水色、赤色、黒色の球は、それぞれAl、酸素、Al空孔を示す。(b)及び(d)は、(a)と(b)の構造にたいして陽電子が局在化している様子を示す(黄色)。

する空隙サイズは 0.7–0.9 nm である。 τ_1 は 0.2–0.3 ns の値となった。計算シミュレーションにより γ - Al_2O_3 結晶中の Al 空孔の陽電子消滅シミュレーションを行った。 γ - Al_2O_3 は 3 個のユニットセル中に 8 個の Al 空孔が存在する構造を持つ。

図 5 にシミュレーションで使用した典型的な原子配列を示す。ここで、水色、赤色、黒色の球は、それぞれ Al、酸素、Al 空孔を示す。図 5(a)及び(c)は、それぞれ Al 空孔が分散した場合と集合した場合である。図 5(b)及び(d)は、(a)と(b)の構造に対して陽電子が局在化している様子を示す(黄色)。

図 6 には、これらの欠陥に対する陽電子寿命分布を示す。得られた寿命分布は、実験出た第 1 成分の寿命と一致する。すなわち、第 1 成分で検出している空隙サイズは、図 19 に示した空隙サイズ程度である。

図 4 に示した様に、AlO 及び AlON 膜には、3 種類の異なるサイズの空隙が共存している。AlO については、900°C で焼鈍することにより、 τ_1 が減少するため、第 1 成分で検出している空隙のサイズが小さくなっていることに対応する。一方、AlON では、焼鈍することにより I_2 が増大する効果大きい。すなわち、窒化することにより、空隙サイズの減少は抑えられ、中間のサイズの空隙の密度が上昇、この結果、自由体積率は上昇したと考えることができる。AlON を用いた酸化膜/半導体構造の電気的特性は、界面における欠陥の密度やエネルギー準位をもとに議論されることが多いが、本実験で示されたように、酸化膜全体のマトリックス構造の変化と電気的特性が密接に関連していると考えられる。

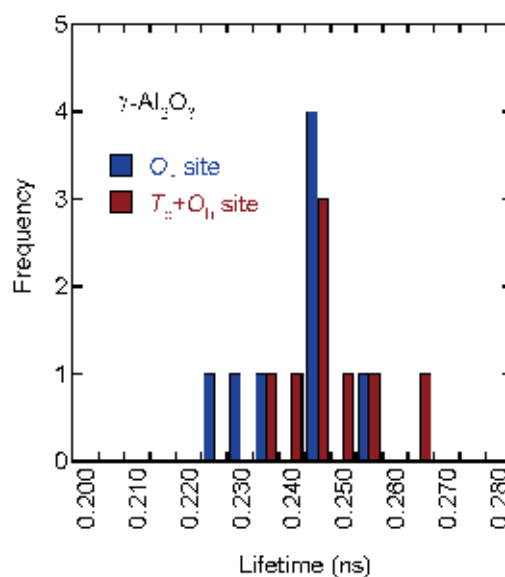


図 6. γ - Al_2O_3 結晶中の陽電子寿命分布。

<論文>

1. A. Uedono, K. Sako, W. Ueno, and M. Kimur, “Free volumes introduced by fractures of CFRP probed using positron annihilation”, *Composites A*, 122, 54–58 (2019) [DOI:10.1016/j.compoistesa.2019.04.020]
2. M. Sumiya, K. Fukuda, S. Takashima, S. Ueda, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda and A. Uedono, “Structural disorder and in-gap states of 5. g-implanted GaN films evaluated by photothermal deflection spectroscopy”, *J. Cryst. Growth*, 511, 15–18 (2019). [DOI:10.1016/j.jcrysgro.2019.01.021]
3. Y. Sato, S. Shibata, A. Uedono, K. Urabe and K. Eriguchi, “Characterization of the distribution of defects introduced by plasma exposure in Si substrate”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 37, 011304(1–5) (2019). [DOI:10.1116/1.5048027]
4. S. Iwashita, K. Denpoh, M. Kagaya, T. Kikuchi, N. Noro, T. Hasegawa, T. Moriya, A. Uedono, “Ion energy control and its applicability to plasma enhanced atomic layer deposition for synthesizing titanium dioxide films”, *Thin Solid Films* 660, 865–870 (2018). [DOI:10.1016/j.tsf.2018.03.001]

5. P. Rajesh, S. Sellaiyan, A. Uedono, T. Arun, and R. Justin Joseyphus, "Positron Annihilation Studies on Chemically Synthesized FeCo Alloy", *Sci. Reports* 8, 9764(1-9) (2018). [DOI: 10.1038/s41598-018-27949-2]
 6. S. F. Chichibu, A. Uedono, K. Kojima, H. Ikeda, K. Fujito, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, and S. Ishibashi, "The origins and properties of intrinsic nonradiative recombination centers in wide bandgap GaN and AlGa^N", *J. Appl. Phys.* 123, 161413(1-13) (2018). [DOI: 10.1063/1.5012994]
 7. K. Koike, M. Yano, S. Gonda, A. Uedono, S. Ishibashi, K. Kojima, and S. F. Chichibu, "Polarity-dependence of the defect formation in c-axis oriented ZnO by the irradiation of an 8MeV proton beam", *J. Appl. Phys.* 123, 161562(1-6) (2018). [DOI: 10.1063/1.5010704]
 8. A. Uedono, T. Nabatame, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, M. Sumiya, and S. Ishibashi, "Vacancy-type defects in Al₂O₃/GaN structure probed by monoenergetic positron beams", *J. Appl. Phys.* 123, 155302(1-8) (2018). [DOI: 10.1063/1.5026831]
 9. S. Iwashita, T. Moriya, T. Kikuchi, M. Kagaya, N. Noro, T. Hasegawa, and A. Uedono, "Effect of ion energies on the film properties of titanium dioxides synthesized via plasma enhanced atomic layer deposition", *J. Vac. Sci. Technol. A* 36, 021515(1-8) (2018). [DOI: 10.1116/1.5001552]
 10. H. Okumura, S. Suihkonen, J. Lemettinen, A. Uedono, Y. Zhang, D. Piedra, and T. Palacios, "AlN metal-semiconductor field-effect transistors using Si-ion implantation", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 04FR11(1-5) (2018). [DOI: 10.7567/JJAP.57.04FR11]
 11. A. Uedono, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, H. Matsuyama, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, K. Kojima, S. F. Chichibu, and S. Ishibashi, "Carrier trapping by vacancy-type defects in Mg-implanted GaN studied using monoenergetic positron beams", *Phys. Stat. Sol. B* 255, 1700521(1-9) (2018). [DOI: 10.1002/pssb.201700521]
 12. K. Shima, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, K. Kojima, A. Uedono, and S. F. Chichibu, "Room-temperature photoluminescence lifetime for the near-band-edge emission of (000-1) p-type GaN fabricated by sequential ion-implantation of Mg and H", *Appl. Phys. Lett.* 113, 191901 (2018). [DOI:10.1063/1.5050967]
 13. S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, S. Ishibashi, and A. Uedono, "Large electron capture-cross-section of the major nonradiative recombination centers in Mg-doped GaN epilayers grown on a GaN substrate", *Appl. Phys. Lett.* 112, 211908(1-5) (2018). [DOI: 10.1063/1.5030645]
 14. A. Uedono, T. Yamada, T. Hosoi, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, and H. Watanabe, "Annealing behavior of open spaces in AlON films studied by monoenergetic positron beams", *Appl. Phys. Lett.* 112, 182103(1-4) (2018). [DOI: 10.1063/1.5027257]
 15. M. Sumiya, S. Ueda, K. Fukuda, Y. Asai, Y. Cho, L. Sang, A. Uedono, T. Sekiguchi, T. Onuma, and T. Honda, "Valence band edge tail states and band gap defect levels of GaN bulk and In_xGa_{1-x}N films detected by hard X-ray photoemission and photothermal deflection spectroscopy", *APEX* 11, 021002(1-4) (2018). [DOI: 10.7567/APEX.11.021002]
 16. A. Uedono, T. Tanaka, N. Ito, K. Nakahara, W. Egger, C. Hugenschmidt, S. Ishibashi, and M. Sumiya, "Vacancy-Type Defects and Their Carrier Trapping Properties in GaN Studied by Monoenergetic Positron Beams", *ECS Transactions*, 86, 149-160 (2018). [DOI: 10.1149/08610.0149]
 17. 上殿明良, "陽電子消滅による空孔型欠陥の評価", *New Diamond* 34, 49-52 (2018).
- <学会発表>
国際会議
1. S. Ishibashi, A. Uedono, H. Kino, T. Miyake, and K. Terakura, "Correlation between local

- structures and positron annihilation parameters for vacancy clusters in nitride semiconductor alloys”, CSW2019, Tokyo, Japan, 16th January 2019.
2. S. F. Chichibu, K. Shima, K. Kojima, S. Takashima, K. Ueno, M. Edo, H. Iguchi, T. Narita, K. Kataoka, S. Ishibashi, and A. Uedono, “Room-temperature photoluminescence lifetime for the near-band-edge emission of epitaxial and ion-implanted Mg-doped GaN on GaN structures”, Int. Workshop on Nitride Semiconductor 2018, Kanazawa, Japan, 13rd November 2018.
 3. K. Fukuda, Y. Asai, L. Sang, A. Yoshigoe, A. Uedono, T. Onuma, T. Yamaguchi, T. Honda, and M. Sumiya, “Evaluation of Al₂O₃/n-, p-GaN samples by photothermal deflection spectroscopy”, Int. Workshop on Nitride Semiconductor 2018, Kanazawa, Japan, 13rd November 2018.
 4. Y. Asai, A. Yoshigoe, M. Sumita, A. Uedono, and M. Sumiya, “Study of the dependence of GaN surface oxidation on the crystalline plane by in-situ XPS during O₂ molecular beam irradiation”, Int. Workshop on Nitride Semiconductor 2018, Kanazawa, Japan, 13rd November 2018.
 5. A. Uedono, K. Sakou, and W. Ueno, “Free volume properties in epoxy resins for CFRP probed by positron annihilation”, 4th Symposium on Innovative Measurement and Analysis for Structural Materials, Tokyo Headquarters (Science Plaza) JST, Tokyo, Japan, 13rd November 2018.
 6. K. Sasa, A. Yamazaki, S. Ishii, S. Tomita, M. Sataka, H. Naramoto, H. Kudo, A. Uedono, and M. Ohkubo, “Accelerator facilities for ion beam analysis of structural materials at the University of Tsukuba, 4th Symposium on Innovative Measurement and Analysis for Structural Materials, Tokyo Headquarters (Science Plaza) JST, Tokyo, Japan, 13rd November 2018.
 7. A. Yamazaki, K. Sasa, S. Ishii, S. Tomita, H. Naramoto, M. Sataka, H. Kudo, G. Itoh, A. Hashimoto, A. Yousefi, A. Uedono, and M. Ohkubo, “Three-Dimensional Imaging of Hydrogen in Structural Materials by Transmission ERDA”, 4th Symposium on Innovative Measurement and Analysis for Structural Materials, Tokyo Headquarters (Science Plaza) JST, Tokyo, Japan, 13rd November 2018.
 8. K. Sakou, W. Ueno, A. Uedono, T. Ishii, Y. Takeichi, and M. Kimura, “Free volume in CFRP after tensile test probed by positron annihilation”, 4th Symposium on Innovative Measurement and Analysis for Structural Materials, Tokyo Headquarters (Science Plaza) JST, Tokyo, Japan, 13rd November 2018.
 9. W. Ueno, K. Sakou, A. Uedono, Y. Taniguchi, and K. Hayashi, “Temperature dependence of free volumes in bisphenol A with carbon fiber studied by positron lifetime spectroscopy”, 4th Symposium on Innovative Measurement and Analysis for Structural Materials, Tokyo Headquarters (Science Plaza) JST, Tokyo, Japan, 13rd November 2018.
 10. S. Iwashita, T. Moriya, K. Denpoh, and A. Uedono, “Ion energy control in capacitively coupled discharges for PEALD processes”, 2nd Asia-Pacific Conf. Plasma Physics, Kanazawa, Japan, 12nd November 2018.
 11. K. Yuge, T. Nabatame, Y. Irokawa, A. Ohi, N. Ikeda, A. Uedono, L. Sang, Y. Koide, and T. Ohishi, “Analysis of deep traps at Al₂O₃/n-GaN interface using photo-assisted C-V measurement”, 2018 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, The Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, 10th September 2018.
 12. M. Sumiya, K. Fukuda, S. Takashima, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda, and A. Uedono, “Structural disorder and in-gap states of Mg-implanted GaN films evaluated by photothermal deflection spectroscopy”, 19TH Int. Conf. Metalorganic Vapor Phase Epitaxy, Nara Kasugano Int. Forum, Nara, Japan, 3rd June 2018.
 13. A. Uedono, S. Armini, R. Krause-Rehberg, and A. Wagner, “Characterization of porous low-k

dielectric films by using positron annihilation”, Japan Science Days, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany, 5th July 2018.

14. A. Uedono, S. Takashima, M. Edo, K. Ueno, H. Matsuyama, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, K. Kojima, and S. Chichibu, S. Ishibashi, “Carrier Trapping Properties of Defects in Mg-implanted GaN Probed by Monoenergetic Positron Beams”, 45th Int. Sym. Compound Semiconductors, 30th Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Compound Semiconductor Week 2018, Boston, USA, 30th April 2018.

国内会議

1. 上殿明良, 高島信也, 江戸雅晴, 上野勝典, 松山秀昭, W. Egger, T. Koschine, C. Hugenschmidt, M. Dickmann, 小島一信, 秩父重英, 石橋章司, “陽電子を用いたイオン注入 GaN の空孔型欠陥の評価”, SIP 次世代パワーエレクトロニクス公開シンポジウム, 東京, 2019年3月29日.
2. 高島信也, 上野勝典, 田中亮, 松山秀昭, 江戸雅晴, 嶋紘平, 小島一信, 秩父重英, 上殿明良, “容量測定を用いた p-GaN エピへの低濃度 Mg 注入と共注入影響の評価”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大, 名古屋, 2019年3月11日.
3. 秩父重英, 嶋紘平, 井口紘子, 成田哲生, 片岡恵太, 小島一信, 上殿明良, “注入深さ・極性面の異なる Mg イオン注入 GaN のフォトルミネッセンス”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東工大, 名古屋, 2019年3月11日.
4. 秩父重英, 嶋紘平, 小島一信, 高島信也, 上野勝典, 江戸雅晴, 井口紘子, 成田哲生, 片岡恵太, 石橋章司, 上殿明良, “エピタキシャル成長およびイオン注入 Mg 添加 GaN 中の非輻射再結合中心”, 第 216 回研究集会 シリコンテクノロジー分科会, 大阪, 2019年2月28日.
5. 山崎明義, 笹公和, 石井聡, 富田成夫, 檜本洋, 左高正雄, 工藤博, 伊藤吾朗, 橋本明, Afshin Yousefi, 大見敏仁, 尾関郷, 横堀壽光, 上殿明良, 大久保雅隆, “集束イオンビームを用いた構造材料中の水素分析 ～手法と測定例～”, 第 4 回革新的構造材料 先端計測拠点 国際会議・国際連携

会議, 科学技術振興機構 東京本部 (サイエンスプラザ, 東京, 2018年11月13日.

6. 秩父重英, 小島一信, 小池一步, 矢野満明, 権田俊一, 石橋章司, 上殿明良, “高純度 ZnO 中の SRH 型非輻射再結合中心の起源と捕獲断面積”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月20日.
7. 松木伸行, 松井卓矢, 満汐孝治, ブライアン オローク, 大島永康, 上殿明良, “a-Si:H/c-Si ヘテロ界面近傍のボイド構造解析 -a-Si:H 中の陽電子消滅に対するドーピングの影響-”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月20日.
8. 福田清貴, 浅井祐哉, 関慶祐, Sang Liwen, 吉越章隆, 上殿明良, 石垣隆正, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田徹, 角谷正友, “Al₂O₃/n-, p-GaN 構造の光熱偏向分光法による評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月19日.
9. 浅井祐哉, 関慶祐, 吉越章隆, 隅田真人, 石垣隆正, 上殿明良, 角谷正友, “分子線酸素ビーム照射下その場観察 XPS による GaN 表面酸化の面方位依存性”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月19日.
10. 福田清貴, 高島信也, 尾沼猛儀, 山口智広, 本田徹, 上殿明良, 角谷正友, “光熱偏向分光法による Mg イオン注入 GaN 層の評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月19日.
11. 山下雄大, 佐藤拓磨, 都甲薫, 上殿明良, 末益崇, “化合物カルコゲナイド太陽電池の最新技術 - CIGS 系・CZTS 系・CTS 系太陽電池の高効率化とその課題 -”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月19日.
12. 角谷正友, 福田清貴, 上田茂典, 浅井祐哉, Cho Yujin, 関口隆史, 上殿明良, 尾沼猛儀, Sang Liwen, 山口智広, 本田徹, “III-V 族窒化物の価電子帯構造およびギャップ内準位の評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月20日.
13. 笹公和, 石井聡, 大島弘行, 高橋努, 田島義一, 大和良広, 松村万寿美, 森口哲朗, 関場大一郎, 上殿明良, “筑波大学タンデム加速器施設 UTTAC の現状 (2017 年度)”, 第 31 回「タンデム加速器及

びその周辺技術の研究会」, 東京都市大学, 東京, 2018年7月13日.

14. 清水美智子, R. Álvarez-Asencio, N. Nordgren, 上殿明良, “水处理膜への応用を目指した CNF/CA 複合膜の作製と特性解析”, セルロース学会第 25 回年次大会, 京都大学, 京都, 2018年7月5日.

annihilation -Vacancy-type defects in metals, insulators, and semiconductors-” Seminar, Technische Univ. München, 9th July 2018.

招待講演

1. A. Uedono, T. Tanaka, N. Ito, K. Nakahara, W. Egger, C. Hugenschmidt, S. Ishibashi, and M. Sumiya, “Vacancy-Type Defects and Their Carrier Trapping Properties in GaN Studied by Monoenergetic Positron Beams”, Electrochemical Soc. and Americas Int. Meeting Electrochem. Solis state Science, Cancun, Mexico, 2nd October 2018.
2. A. Uedono, W. Egger, C. Hugenschmidt, and S. Ishibashi, “Carrier Trapping and Detrapping Processes in Wide Bandgap Semiconductors Studied by Positron Annihilation”, Int. Conf. Positron Annihilation, Orland, USA, 19th August 2018.
3. 上殿明良, M. M. Islam, 櫻井岳暁, 秋本克洋, “陽電子消滅による CIGS 薄膜中の空孔型欠陥の検出”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2018年9月18日.
4. 上殿明良, “学術界における量子ビーム利用—陽電子消滅法を例に—”, 第 1 回量子ビームクラブ研究会, 産総研, つくば, 2018年7月27日.
5. 上殿明良, “陽電子消滅法による p-GaN エピ層、イオン注入層の点欠陥評価”, 第 149 回結晶工学分科会研究会, 名古屋大学, 名古屋, 2018年6月15日.

その他

1. A. Uedono, “Vacancy-type defects in hydrogen implanted GaN probed by positron annihilation” Workshop on Plasma and Material Science, Univ. of Tsukuba, Tsukuba, 14th March 2019.
2. A. Uedono, “University of Tsukuba Campus-in-Campus program with University of Grenoble Alpes”, Japan Academic Network, Lyon, France, 21th November 2018.
3. A. Uedono, “Characterization of materials for semiconductor devices by means of positron

磯谷 順一

ダイヤモンドの NV センターを用いる量子デバイス

<研究成果>

【1】重ね合わせや量子もつれなど量子力学特有の現象を利用して、古典的な方法では得られない感度・精度・選択性を得るのが量子センシングである。ダイヤモンドの単一 NV (窒素-空孔) センター(S=1, 電荷-1)の単一電子スピンは、室温で、光による初期化・読み出し、マイクロ波パルスによるコヒーレント操作ができ、長いコヒーレンス時間をもつなど、室温動作の量子ビットの優れた特性を持っている。NV センターの不対電子の波動関数は局在しているため、単一 NV センターは原子レベルの極微小のセンサである。NV センターの共鳴周波数は磁場によって変化するので、共鳴周波数から磁場が求められる。長いコヒーレンス時間をもつことから、量子コヒーレンスを用いて高感度の磁場センサとなる。ナノ空間分解能と高感度とを併せ持つ磁気センサの応用のひとつに、浅い位置の単一 NV センターを用い、ダイヤモンド表面においた分子の構造を決定するナノ NMR がある。極微量の液体試料のナノ NMR が報告されているが、ナノ NMR の究極の目標は、分子を構成する個々の核スピンについて、位置を NV センターの電子スピンとの双極子-双極子相互作用から決めるとともに、ケミカルシフトから結合状態を決めることにある。時間領域で長時間にわたってシグナルを追跡することで高分解能が得られる。センサの電子スピンのスピン格子緩和時間という限界を超えるために、核スピンをメモリに用いる、古典クロックを用いるなどの工夫がされている。極微量の液体試料の例のような磁化という古典的なシグナルの形で検出ではなく、個々の核スピンの位置を求める場合には、センサからのバックアクションによって、試料分子の NMR シグナルの線幅がひろがってしまい、十分な分解能が得られないという課題があった。弱い測定系列を用いることにより、センサからのバックアクションを抑えて、ダイヤモンド内部の単一 NV センターと単一の ^{13}C 核スピンというモデル系において固体試料のナノ NMR としては今までの報告

(13Hz)を超える最小の 3.8 Hz という線幅(スペクトル分解能)を達成した[1].

ナノ NMR に用いる浅い NV センターには電荷が不安定という問題があった。(100)面では、電子親和力 (単位 eV)は水素終端で-1.0, 酸素終端で 1.7 に対して、full N 構造の窒素終端では 3.46 となり NVの電荷状態を安定化すると考えられる(N/H 構造では 0.32).窒素ラジカル暴露により窒素終端化を行った.XPS による評価では0.56の被覆率が得られた.2.5 keV窒素イオン注入によって作製した単一NVセンター (SRIM 計算では深さは 4.6 ± 1.9 nm) に対して、ラビ振動のコントラストから酸素終端より NV⁻の電荷が安定することが確かめられるとともに、表面のイマージョン・オイルの $^1\text{H-NMR}$ シグナルも観測された[2].

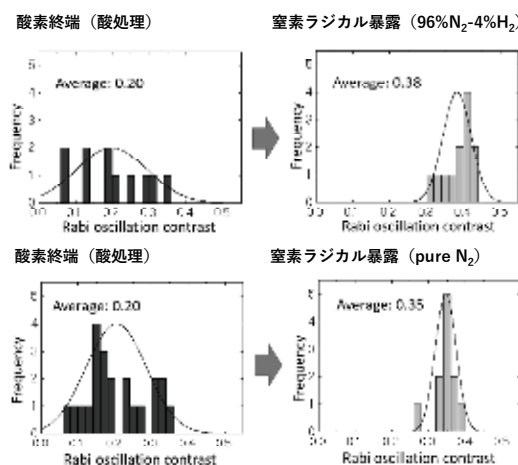


図1 窒素終端化による浅い NV センターの電荷安定化の評価にラビ振動コントラストを用いた。水素を加えない窒素ガスを用いるほうが full N 構造が増えることを示唆する結果が得られた。

NV センターは光を強く吸収し、強い蛍光を発生することから、共焦点顕微鏡を用いて、単一欠陥の検出が可能であるとともに、量子操作のあとのスピン読み出しにも蛍光検出が用いられてきた。ところが、ダイヤモンドの屈折率が高く、全反射のため光子捕集効率が低いという問題がある。蛍光の代わりに光電流でスピンを読み出す手法は数個の NV センターでの報告にと

どまっていた。光電流検出のバックグラウンドの主因である不純物窒素を減らすことにより、単一 NV センターの光電流検出に成功した。単一 NV センターの光電流はレーザーパワーを増大しても飽和せず、レーザーパワー 8 mW でキャリア捕集率は $1.1 \times 10^7/s$ に達した。一方、蛍光検出により同じ NV センターを評価したところ、蛍光強度はレーザーパワー 2mW 以上で飽和が観測され、その光子計数率は $3.8 \times 10^4/s$ だった。検出できる光子の数よりも 2 桁以上多くのキャリアを検出できた。光電流イメージングを用いて、高い信号コントラスト (98%) で、単一 NV センターのマッピングを得ることに成功した。

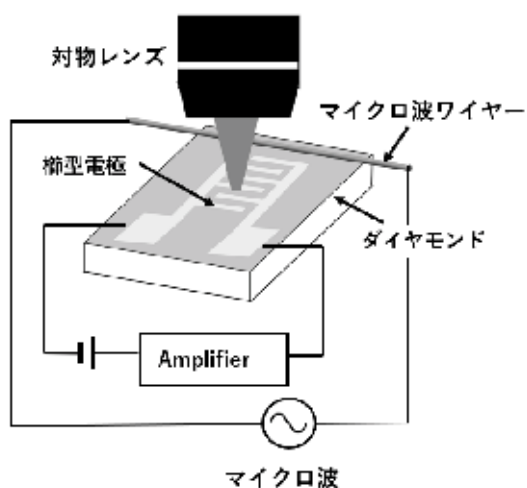


図2 単一NVセンターのスピンの読み出しの光電流検出の模式図。緑色レーザー励起による2光子過程で $NV^- \rightarrow NV^0 \rightarrow NV^-$ のサイクルを繰り返し、単位時間当たり多数発生する電子、正孔を櫛型電極により捕集し、レーザーパルス列、マイクロ波パルス列を組み合わせた変調を用いてロックイン検出する。

【2】単一センターとして高感度な磁気センサである NV センターを N 個用いると、測定できる最小の磁場を $1/\sqrt{N}$ 倍にする高感度化が期待される。NV センターの磁気センサには、ダイナミックレンジが広いこと (磁場範囲・周波数範囲)、室温動作の固体センサであること、センサを小さくできること、ベクトル磁場が測定できることという利点を活かして、既存の磁気センサを代替することが期待される。

小型化・高感度化を極めた応用として、将来

のターゲットとして脳磁場測定をめざすことを考えて、DC~1 kHz の磁場測定を対象にした。 $8 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$ のダイヤモンド ($^{12}\text{C}99.97\%$ 濃縮) を用い、LEDによる光励起、ショートパスフィルタ、蛍光収集の GRIN (gradient refractive index) レンズ、ロングパスフィルタ、フォトダイオードによる蛍光検出からなる光学系に、マイクロ波伝搬回路を組み合わせて集積化を試みた。これにより、体積 2.9 cm^3 、消費電力 1.5 W のコンパクトな磁気センサを実現した。1ms の積算において $31 \text{ nT}/\sqrt{\text{Hz}}$ の感度を達成し、産業利用の磁気センサとして有望であることが示された。

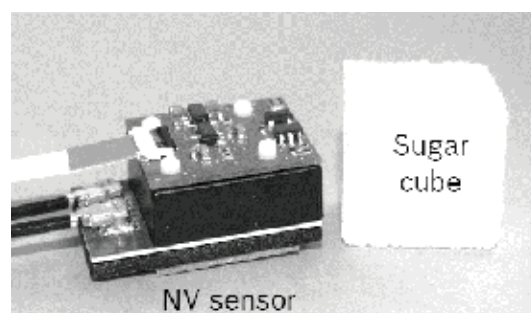


図3 NV センターのアンサンブルを用いる高感度のコンパクトな磁気センサ ($24 \times 15 \times 8 \text{ mm}^3$)

量子コヒーレンスを用いる場合、高感度化は測定できる最小の磁場を $1/\sqrt{N}$ 倍が限界である。量子もつれを用いると、シグナルに対する感度は N 倍になるが、量子もつれの脆弱性により相殺されてしまう。量子多体系では相互作用により量子もつれがプロテクトされるために、測定できる最小の磁場を $1/N$ 倍に近づける高感度化が期待できる。相互作用を強くする高密度化は高い空間分解能にも通ずる。時間結晶は量子多体系を用い、スピン間の相互作用と周期的な繰り返しの外場による駆動によって安定化した非熱平衡状態に現れる相である。時間結晶はパルス操作の不完全性に対する頑丈さをもつとともに、熱平衡への復帰を遅くする点で、量子センシングへの応用が期待されている。時間結晶の安定性をプローブとして量子多体系の熱平衡への復帰のダイナミクスを比較した。相互作用としてイジング型 $J_{ij}S_i^x S_j^x$ が主となるように操作すると、熱平衡への復帰を遅くできる

ことが明らかになった[5].

<論文>

1. M. Pfender, P. Wang, H. Sumiya, S. Onoda, W. Yang, D. B. R. Dasari, P. Neumann, X. Y. -Pan, J. Isoya, R.-B. Liu, J. Wrachtrup, “High-resolution spectroscopy of single nuclear spins via sequential weak measurements”, *Nat. Commun.* **10**, 594 (2019). [DOI: 10.1038/s41467-019-08544-z]
2. S. Kawai, H. Yamano, T. Sonoda, K. Kato, J. J. Buendia, T. Kageura, R. Fukuda, T. Okada, T. Tanii, T. Higuchi, M. Haruyama, K. Yamada, S. Onoda, T. Ohshima, W. Kada, O. Hanaizumi, A. Stacey, T. Teraji, S. Kono, J. Isoya, and H. Kawarada, “Nitrogen-terminated diamond surface for nanoscale NMR by shallow nitrogen-vacancy centers”, *J. Phys. Chem. C* **123**, 3594-3604 (2019). [DOI:10.1021/acs.jpcc.8b11274]
3. P. Siyushev, M. Nesladek, E. Bourgeois, M. Gulka, T. Yamamoto, M. Trupke, T. Teraji, J. Isoya and Fedor Jelezko, “Photoelectrical Imaging and coherent-state readout of single nitrogen-vacancy centers in diamond”, *Science* **363**, 728-731 (2019). [DOI: 10.1126/science.aav2789]
4. F. M. Stürmer, A. Brenneis, J. Kassel, U. Wostradowski, R. Rölver, T. Fuchs, K. Nakamura, H. Sumiya, S. Onoda, J. Isoya, and F. Jelezko, “Compact integrated magnetometer based on nitrogen-vacancy centres in diamond”, *Diamond Relat. Mater.* **93** 59-65 (2019). [DOI:10.1016/j.diamond.2019.01.008]
5. J. Choi, H. Zhou, S. Choi, R. Landig, W. W. Ho, J. Isoya, F. Jelezko, S. Onoda, H. Sumiya, D. A. Abanin, M. D. Lukin, “Probing quantum thermalization of a disordered dipolar spin ensemble with discrete time-crystalline order”, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 043603 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.043603

<学会発表>

国際会議

1. J. Isoya, Fabrication of color centers for quantum applications from singles to ensemble in HPHT single crystal diamond (invited)

Hasselt Diamond Workshop 2019 SBDD XXIV, Cultuurcentrum Hasselt, Hasselt, Belgium, 13th-15th March 2019

2. S. Onoda, M. Haruyama, T. Higuchi, W. Kada, A. Chiba, Y. Hirano, T. Teraji, R. Igarashi, S. Kawai, H. Kawarada, Y. Ishii, R. Fukuda, T. Tanii, J. Isoya, T. Ohshima, O. Hanaizumi, “Implantation of nitrogen compound ion beam for fabricating coupled triple NV centres”, Hasselt Diamond Workshop 2019 SBDD XXIV, Cultuurcentrum Hasselt, Hasselt, Belgium, 13th-15th March 2019

国内会議

1. 春山盛善, 小野田忍, 樋口泰成, 加田渉, 千葉敦也, 平野貴美, 寺地徳之, 五十嵐龍治, 河合空, 川原田洋, 石井邑, 福田諒介, 谷井孝至, 磯谷順一, 大島武, 花泉修, “ $C_5N_4H_n$ イオン注入による双極子結合した NV センターの形成”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019 年 3 月 11 日
2. 立石哲也, 藺田隆弘, 河合空, 山野颯, J. J. Buendia, 蔭浦泰資, 石井邑, 永岡希朗, 福田諒介, 谷井孝至, 春山盛善, 山田圭介, 小野田忍, 加田渉, 花泉修, A. Stacey, 神田一浩, 上村雅治, 寺地徳之, 磯谷順一, 河野省三, 川原田洋, “高被覆率窒素終端 (111) ダイヤモンドの作製”, 第66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019年3月11日
3. 谷井孝至, 品田高宏, 寺地徳之, 小野田忍, 大島武, L. P. McGuinness, F. Jelezko, Y. Liu, E. Wu, 加田渉, 花泉修, 川原田洋, 磯谷順一, “イオン注入による単一不純物欠陥の規則的配列形成とその応用 —ダイヤモンド中浅い単一 NV センターの配列形成—”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019 年 3 月 10 日
4. 永岡希朗, 畑雄貴, 川勝一斗, 石井邑, 福田諒介, 寺地徳之, 小野田忍, 大島武, 品田高宏, 川原田洋, 磯谷順一, 谷井孝至, “ダイヤモンド中単一 NV センターのパルス光磁気共鳴測定のためのローエンドFPGAへのフォトンカウンタの実装”, 第66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 東京, 2019年3月9日

岩室憲幸、只野博

<研究成果>

次世代パワーデバイス使いこなし技術と、回路・制御技術による電力変換器の変換密度向上を軸に、パワーエレクトロニクスシステムの性能向上に関する研究を行った。特に、次世代パワーデバイスとして代表的な SiC-MOSFET, GaN-HFET の利用について、デバイスの性能向上をシステムの性能向上につなげるための回路技術および制御技術について検証を行い、その成果を論文として発表した。

非接触給電・加速器用パルス発生電源・半導体化変圧器 (SST) など、新しい電力変換回路の応用先の開拓を行う取り組みも行った。

さらに、デバイス研究においては、内蔵 pin ダイオードの順方向劣化対策のために開発された SBD 内蔵 SiC トレンチ MOSFET (SWITCH-MOS) のスイッチング特性を評価し、その低損失を確認した。さらに低損失特性が得られるメカニズムについても解析し多くの知見を得ることができた。

【 1 】ボディダイオードの特性に課題があるパワーデバイスを使いこなすインピーダンスソースインバータ

近年応用が期待されている SiC-MOSFET はボディダイオードの導通損失やリカバリー電流が大きいなど、ボディダイオードの性能に課題がある。また、ボディダイオードの通電により劣化が発生し、チャネル抵抗が増加するという課題も報告されている。これらのボディダイオードの性能はデバイス設計によりある程度は改善可能であるが、チャネル抵抗などその他の特性とのトレードオフ関係があるため、新デバイスの能力を最大限引き出すという点では好ましくない。同様の例として、(シリコンの) Superjunction MOSFET は、オン抵抗は通常の MOSFET にくらべ低いが、リカバリー電流が非常に大きく、用途が限定的であるという事例が挙げられる。

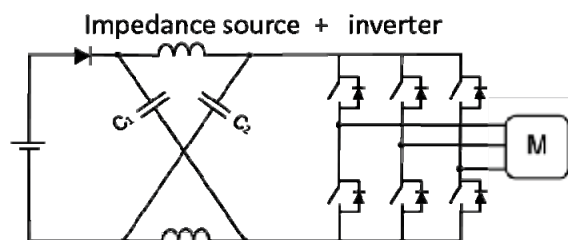


図 1 インピーダンスソースインバータの一例

本研究グループではこれらの課題を解決するため、図 1 に示すインピーダンスソースインバータの適用を提案している。このインバータでは、通常のインバータで必要とされるデッドタイムが不要のため、ボディダイオードの導通がほぼ発生しないという特徴がある。したがって上記のようにボディダイオードの性能に課題があるデバイスの使用が可能となり、チャネル性能に特化した設計のデバイスの使用により、効率が向上するなどシステムレベルでの性能向上につながる。

本年度の成果として、インピーダンスソースインバータの一種である、準 Z ソースインバータに Superjunction MOSFET を利用したときの損失解析に関する論文を発表したほか、準 Z ソースインバータ自体の性能向上のため、図 2 に示すようなインダクタの小型化を可能とする新変調方式の提案に関する論文を発表した。

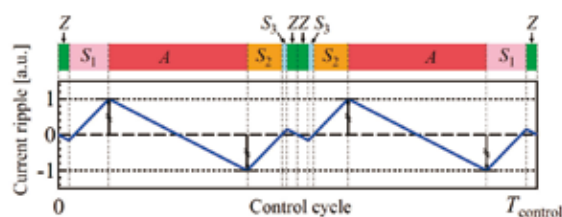


図 2 新変調方式のモードの遷移と電流波形

【 2 】次世代パワーデバイスによる超高周波スイッチングによりインバータを大幅に小型化可能にする制御技術

電力変換器を小型化するための 1 つの重要な要素である受動部品 (特にインダクタ) の小型化は、スイッチングを高周波化することで可能である。スイッチング電源などにおいてはこの性能は十分に発揮され、機器の大幅な小型化が実現しつつある。しかし交流電力系統に接続

する、太陽光発電向けなどの系統連系インバータでは、系統の電圧変動などの外乱の影響を受けるため、スイッチングの高周波化によるインダクタンスの低減には制約がある。

本研究グループではこの課題に対し、電流制御方法が全く異なる、電流不連続モード (DCM) の採用を検証している。この方式は、電流制御をオープンループで行うことができ、高周波化にともなう諸問題が回避できるため、次世代デバイスによる超高周波化と、インダクタの大幅な小型化が期待できる。

本年度の成果として、GaN-HEMT を使用し、1 MHz という非常に高いキャリア周波数で動作する 300 W の系統連系インバータのプロトタイプを試作し、DCM による動作の検証とインダクタの小型化の実証について論文を発表した。図 3 に示すように、系統連系インバータとしては極めて小さいインダクタンスでの系統連系が可能であり、チップインダクタの採用による小型化と生産性の向上が期待できることを示した。

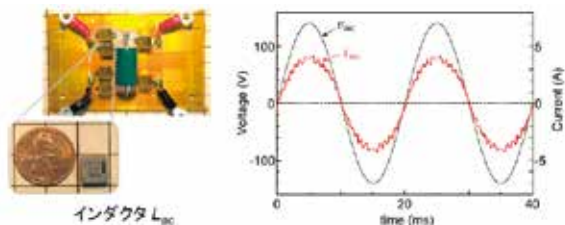


図 3 GaN-HEMT による 1 MHz 駆動インバータのインダクタと出力電流波形

また、同じ方式を 3 相インバータに拡張し、モータドライブにおいて出力を連続的な正弦波電圧とすることで、電磁ノイズの発生を大幅に抑えることができるインバータの方式 (図 4) を提案し、実証結果を発表した。パワーエレクトロニクスの普及が進むことで必要になるであろうノイズレスインバータを小型に実現するためには、次世代パワーデバイスによる高周波駆動が必要であり、本研究はそのための回路方式の提案という位置づけといえる。

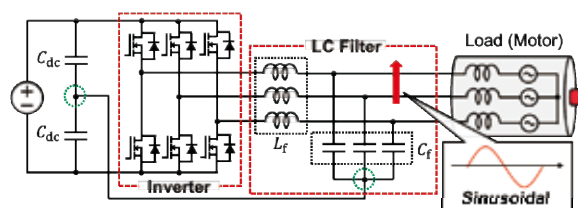


図 4 DCM を用いた正弦波電圧出力インバータ【 3 】

図 5 に SWITCH-MOS と IE-UMOSFET の断面図を示す。素子耐圧は 1.2 kV クラスである。SWITCH-MOS と IE-UMOSFET の静特性を表 1 にまとめた。SWITCH-MOS と IE-UMOSFET は、SBD を内蔵している以外はほぼ同じ構造である。

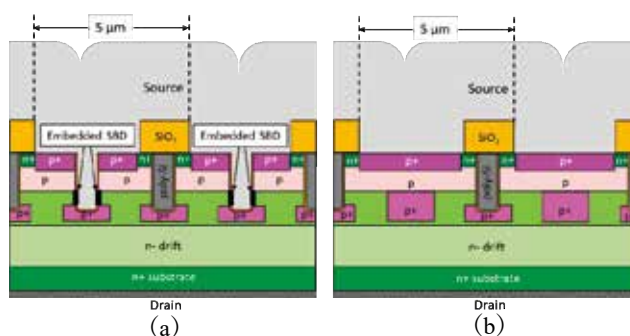


図 5 (a) SWITCH-MOS (b) IE-UMOSFET 断面図

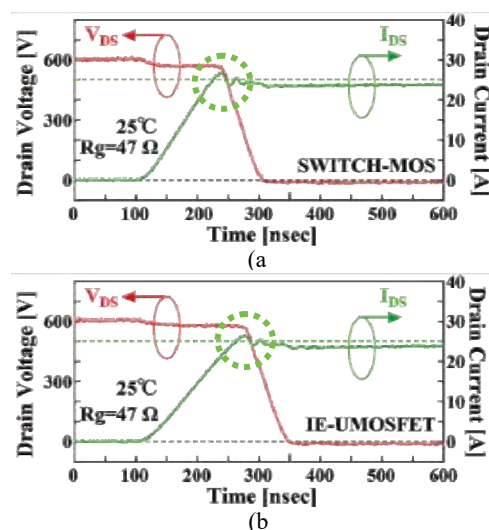


図 6 25°Cでの(a)SWITCH-MOS と (b)IE-UMOSFET のターンオン波形

表 1 静特性とターンオン損失評価結果

	SWITCH-MOS	IE-UMOSFET
Die size	3.0 × 3.0 mm ²	
Breakdown voltage [V, @I _d =100 μA]	1576	1605
Threshold voltage [V, @R.T]	3.7	3.2
Specific on resistance [mΩcm ² , @V _g =20V, R.T]	3.3	3.2
Turn-on loss(E _{on}) [mJ/cm ² , @25°C]	26.5	32.3
Turn-on loss(E _{on}) [mJ/cm ² , @175°C]	18.5	26.2

ターンオン測定結果を図6、図7ならびに表1に示す。25°C、175°Cとも SWITCH-MOSの方がIE-UMOSに比べターンオン損失が低減できていることがわかる。また、175°Cでの損失低減分(▲29.2%)のほうが25°C(▲18.0%)に比べ大きいことも併せて分かった。これは、内蔵ダイオードの逆回復特性の違いによるものと考えられる。SWITCH-MOSはSBDが内蔵されているため逆回復電流が175°Cにおいても十分に低く抑えられている。一方IE-UMOSFETは内蔵ダイオードがpinダイオードであるため逆回復電流が大きく、その結果ターンオン損失が大きくなる。さらにバイポーラ素子であるpinダイオードの逆回復損失には正の温度依存性があるため、175°Cにおいてよりターンオン損失の差が大きくなった。ここで注目すべき点として、25°CでのIE-UMOSFETとSWITCH-MOSのターンオン波形、特に逆回復波形はほとんど変わらないことがわかる(図6(a)(b)点線部参照)。

また両MOSFETの内蔵ダイオードの順方向I-V特性から、25A導通時の順方向電圧を比較すると、25°CではIE-UMOSFET内蔵のpinダイオードがSWITCH-MOS内蔵のSBDよりも約2.5V大きく、かつ微分抵抗が高いことが分かった。これはSiCトレンチMOSFET構造により、内蔵pinダイオードの順方向動作時、ソース電極からドレイン電極に向かって流れる全電流に対する正孔電流の比率が低いためだと考えられる。

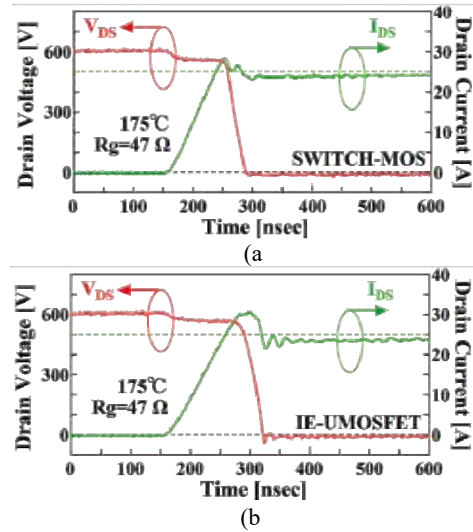


図7 175°Cでの(a)SWITCH-MOSと(b)IE-UMOSFETのターンオン波形

<論文>

1. 鴨志田 直樹, 飯嶋 竜司, 磯部 高範, 只野 博, “Superjunction-MOSFETを用いた準Zソースインバータの損失解析”, 電気学会論文誌D(産業応用部門誌), Vol. 138, No. 5, pp. 463- 470 (2018)
2. Naoki Kamoshida, Ryuji Iijima, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, “Loss analysis of quasi Z-source inverter with Superjunction-MOSFET,” *Electrical Engineering in Japan*, Vol. 205, Issue 2, pp. 54–61 (2018)
3. Y. Yamashita, H. Tadano, “Numerical modeling of reverse recovery characteristic in silicon pin diodes”, *Solid State Electronics*, 145, pp. 8-18, 2018.
4. 高橋勇紀, 飯嶋竜司, 磯部高範, 只野 博, 山崎長治, 長谷川智宏, “直列電圧補償回路の適用によるパルス電圧発生回路のコンデンサ静電容量低減”, 電気学会論文誌D(産業応用部門誌), Vol. 138, No. 9, pp. 747- 755 (2018)
5. 大澤 順, 磯部高範, 只野 博, “直列補償回路を用いた非接触給電用高周波インバータの高効率化の提案と実機検証”, 電気学会論文誌D(産業応用部門誌), Vol. 138, No. 10, pp. 800- 809 (2018)
6. Yuki Takahashi, Ryuji Iijima, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, Choji Yamazaki, Chihiro Hasegawa, “Capacitance reduction of pulse voltage generator by using series voltage compensator,” *Electrical Engineering in Japan*, Volume 206, Issue 3, pp. 40–50 (2019)

7. Jun Osawa, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Efficiency improvement of high-frequency inverter for wireless power transfer system using series compensator" *Electrical Engineering in Japan*, Volume 206, Issue 3, pp. 51-61 (2019)
8. 山野寺 大地, 飯嶋 竜司, 磯部 高範, 只野 博, "GaN-HEMT デバイスを用いた電流不連続モード系統連系インバータの MHz 運転における動作検証および損失の解析", 電気学会論文誌 D (産業応用部門誌), Vol. 139, No. 3, pp. 249-257 (2019)
9. Ryuji Iijima, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Optimized Short-Through Time Distribution for Inductor Current Ripple Reduction in Z-Source Inverters Using Space-Vector Modulation" *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 55, No. 3, pp. 2922-2930, May-June 2019
10. M. Namai, J. An, H. Yano, and N. Iwamuro, "Investigation of short-circuit failure mechanisms of SiC MOSFETs by varying DC bus voltage," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, p. 074102, Jun., 2018.
11. T. Goto, T. Shirai, A. Tokuchi, T. Naito, K. Fukuda, and N. Iwamuro, "Experimental Demonstration on Ultra High Voltage and High Speed 4H-SiC DSRD with Smaller Numbers of Die Stacks for Pulse Power," *Materials Science Forum*, vol. 924, pp. 858 - 861, 2018.

<学会発表>

国際会議

1. R. Barrera-Cardenas, T. Isobe, K. Terazono, H. Tadano, "Design and Experimental Verification of a DAB Medium Frequency Transformer for a 6.6 kV/200V Solid State Transformer," *International Power Electronics Conference, IPEC-Niigata 2018 -ECCE Asia-*, May 20-24, 2017, Niigata, Japan
2. Ryuji Iijima, Naoki Kamosihda, Rene Alexander Barrera Cardenas, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Evaluation of Inductor Losses on Z-source Inverter Considering AC and DC Components," *International Power Electronics Conference, IPEC-Niigata 2018 -ECCE Asia-*, May 20-24, 2017, Niigata, Japan
3. R. Iijima, T. Senanayake, T. Isobe, H. Tadano, "Development of Impedance-Source Inverter Using SiC-MOSFET," *International Power Electronics Conference, IPEC-Niigata 2018 -ECCE Asia-*, May 20-24, 2017, Niigata, Japan
4. Yuki Takahashi, Takanori Isobe, Hiroshi Tadano, "Series Reactive Power Compensator with Reduced Capacitance for Hybrid Transformer" in *International Power Electronics Conference, IPEC-Niigata 2018 -ECCE Asia-*, May 20-24, 2017, Niigata, Japan
5. S. T. Senanayake, R. Iijima, T. Isobe, H. Tadano, "Quasi Z-source with Single Pulse Drive Inverter for Hybrid/Electric Vehicles," *20th European Conference on Power Electronics and Applications, EPE2018 -ECCE EUROPE-*, Sep. 17-21, 2018, Riga, Latvia.
6. R. Iijima, N. Kamoshida, T. Isobe, H. Tadano, "Loss analysis of Quasi Z-source Inverter Using Superjunction-MOSFET," *20th European Conference on Power Electronics and Applications, EPE2018 -ECCE EUROPE-*, Sep. 17-21, 2018, Riga, Latvia.
7. S. Ishikawa, T. Isobe, H. Tadano, "Current imbalance of parallel connected SiC-MOSFET body diodes," *20th European Conference on Power Electronics and Applications, EPE2018 -ECCE EUROPE-*, Sep. 17-21, 2018, Riga, Latvia.
8. H. Toyoda, M. Terada, R. Iijima, T. Isobe, H. Tadano, "Sinusoidal Voltage Output Inverter for Motor Drives Using Discontinuous Current Mode," *Applied Power Electronics Conference and Exposition 2019, APEC2019*, Mar. 17-21, 2019, Anaheim, USA.
9. J. An, M. Namai, H. Yano, N. Iwamuro, Y. Kobayashi, S. Harada, "Methodology for Enhanced Short-Circuit Capability of SiC MOSFETs," in *Proceedings of International Symposium on Power Semiconductor Devices & ICs (IEEE ISPSD) 2018*, pp. 391-394, May, Chicago (USA).
10. N. Iwamuro, "Recent Progress of SiC MOSFET Devices (Planary talk)," *Asia-Pacific Conference on Silicon Carbide and Related Materials (APCSCRM) 2018*, July, Beijing (China), 2018.

国内会議

1. 豊田大晃, 寺田陽, 飯嶋竜司, 磯部高範, 只野博, 「電流不連続モードを適用したモータ駆動用正弦波電圧出力インバータの実機検証」, 半導体電力変

- 換/モータドライブ合同研究会, 佐賀県 唐津市(唐津市民交流プラザ), 2018年9月6日・9月7日
2. 寺田陽, 豊田大晃, 飯嶋竜司, 磯部高範, 只野博, 「電流不連続モードを適用した三相系統連系インバータの制御法に関する実験的検証」, 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 佐賀県 唐津市(唐津市民交流プラザ), 2018年9月6日・9月7日
 3. 高嶋薫, 飯嶋竜司, 磯部高範, 只野博, 岩室憲幸, 「Z ソースインバータの負荷短絡時の電流遮断能力の検討」, 半導体電力変換/モータドライブ合同研究会, 佐賀県 唐津市(唐津市民交流プラザ), 2018年9月6日・9月7日
 4. 張剣韜, 寺田陽, 磯部高範, 只野博, 「電流不連続モードを適用した単相系統連系インバータの電流歪み改善の実機検証」, 半導体電力変換合同研究会, 筑波大学, 2018年12月6日・12月7日
 5. 只野博「パワーデバイスのボディダイオード課題に対する回路技術」, 応用物理学会先進パワー半導体分科会第13回研究会, 梅田スカイビル 36階 スペース36L, 2019年2月27日(招待講演)
 6. 張剣韜, 磯部高範, 只野博, 「電流不連続モードを適用した単相系統連系インバータにおける低次高調波歪み低減法の提案と実機検証」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日
 7. 石川清太郎, 磯部高範, 只野博, 「並列接続したデバイスの電流アンバランスに DC バスの磁氣的結合が与える影響」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日
 8. 李夢羽, 飯嶋竜司, 磯部高範, 只野博, 「Q-Z ソースインバータにおけるインダクタ電流リップル低減とインダクタの小型化を可能とする新しい変調法の検証」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日
 9. 秋広元輝, 磯部高範, 只野博, 「瞬時電力制御による Solid-State Transformer のコンデンサの小型化」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日
 10. 大川雅貴, 飯嶋竜司, 岡本大, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「SiC MOSFET の負荷短絡試験におけるゲート漏れ電流と破壊メカニズムの評価解析」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日.
 11. 饗場壘士, 大川雅貴, 金森大河, 小林勇介, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「SiC トレンチ MOSFET ターンオン特性の温度依存性評価」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日.
 12. 金森大河, 饗場壘士, 大川雅貴, 原田信介, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「SiC トレンチ MOSFET の内蔵ダイオードの特性解析」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日.
 13. 姚凱倫, 矢野裕司, 岩室憲幸, 「Investigation of Unclamped Inductive Switching Capability of Silicon Carbide MOSFETs」, 平成31年電気学会全国大会, 北海道科学大学, 2019年3月12日～14日.

佐々木正洋

<研究成果>

表面科学の視点から、電子放出材料形成、有機・無機半導体結晶成長に関わる基礎過程の調査、検討を行っている。

【 1 】 SiC 単結晶の高品質化

産総研の SiC 溶液成長グループとともに、表面科学の寄与の可能性についてについて検討を行い、金属添加による表面構造の変化を観測した。現時点では、直接、高品質化に繋がる結果を得るには至っていない。

【 2 】 高精度エッチング技術への支援

グルノーブル大学とのダブルディグリープログラムの学生を受け入れ、海外教育研究ユニット招致の研究グループとの連携を開始した。表面科学の観点から、ワイドギャップ半導体材料のエッチングに関して、随時、議論・助言を行っている。

【 3 】 有機半導体に関わる表面過程の理解と制御

有機エレクトロニクスに関わる表面現象の理解をめざす研究を継続的に行っている。本年度は、次世代有機エレクトロニクスの重要な要素技術であるドーピングの機構解明と薄膜の高品質化の提案を目指した。ここでは、特に、基板表面上の単分子層の原子スケール分子配置に注目し、ドーピング、厚膜成長過程を詳細に検討し、分子間相互作用の効果を明らかにした。さらに、当研究室で確立している分子配置制御の手法を応用して、産総研、KEK との共同研究により、キャリアの過渡的現象に関する研究を開始した。

【 4 】 電子放出の理解・制御のための基礎検討

特に炭素系材料に注目し、その電子放出機構の解明をめざしている。高分解能エネルギー分析装置が立ち上がり、研究の幅が大きく広がった。有機半導体分子、グラフェンからの電子放出において見いだされている新規な現象の機構解明に大きく近づいた。

<論文>

1. Yoichi Yamada; A. V. Kuklin; Sho Sato; Fumitaka Esaka; Naoya Sumi; Chunyang Zhang; Masahiro Sasaki; Eunsang KWON; Yasuhiko Kasama; P. V. Avramov; Seiji Sakai, “Electronic structure of $\text{Li}^+@C_{60}$: Photoelectron spectroscopy of the $\text{Li}^+@C_{60}[\text{PF}_6^-]$ salt and STM of the single $\text{Li}^+@C_{60}$ molecules on Cu(111)”, Carbon, 133, 23 (2018) [IF=6.337] July 2018
2. 長谷川友里・山田洋一・佐々木正洋 「高配向ジナフトチエノチオフェン (DNNT) およびピセン (picene) 分子膜の電子状態」 表面と真空 61 (6) 366-371 (2018).
3. Sumi, Naoya; Yamada, Yoichi; Sasaki, Masahiro; Arafune, Ryuichi; Takagi, Noriaki; Yoshizawa, Shunsuke; Uchihashi, Takashi: “Unsubstituted and Fluorinated Cu-Phthalocyanine Overlayers on Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-in Surface: Adsorption Geometry, Charge Polarization, and Effects on Superconductivity” J. Phys. Chem. C, 2019, 123, 14, 8951-8958

<学会発表>

国際会議

1. Manabu Adachi, Tomoya Igari, Yuji Nishiyama, Nobuhiko Kobayashi, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki “Field emission from vertically-aligned graphene edges on the graphitized pencil lead”, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC2018), Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, 9-13, July (2018).
2. Yuji Nishiyama, Manabu Adachi, Nobuhiko Kobayashi, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki, “Origin of the FEM pattern from C_{60} molecules adsorbed on tungsten tips”, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC2018), Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, 9-13, July (2018).
3. Katsuhisa Murakami, Joji Miyaji, Ryo Furuya, Manabu Adachi, Masayoshi Nagao, Yoshihiro Nemoto, Masaki Takeguchi, Yoichiro Neo, Yoshinori Takao, Yoichi Yamada,

Masahiro Sasaki, Hidenori Mimura, “Graphene-oxide-semiconductor planar-type electron emission device and its applications”, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC2018), Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, 9-13, July (2018).

4. Toshiharu Higuchi, Yoichi Yamada and Masahiro Sasaki, “Field emission patterns from carbon nanotubes calculated by time-dependent density functional theory”, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC2018), Kyoto Research Park, Kyoto, Japan, 9-13, July (2018).

5. C. Zhang, A. V. Kuklin, F. Esaka, N. Sumi, M. Sasaki, E. Kwon, Y. Kasama, P. V. Avramov, S. Sakai and Y. Yamada, “Photoelectron spectroscopy of the $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ [PF 6] salt and STM of the single $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ molecules on Cu(111)”, ACSIN-14 & ICSPM26, Sendai International Center, Sendai, Japan October 21-25 (2018).

6. N. Sumi, T. Maeda, C. Zhang, Y. Yamada and M. Sasaki, “Molecular-level measurement of K-doped sumanene monolayer”, ACSIN-14 & ICSPM26, Sendai International Center, Sendai, Japan October 21-25 (2018).

7. Congying You, Cédric Mannequin, Gwénolé Jacopin, Thierry Chevolleau, Christophe Durand, Christophe Vallée, Henri Mariette, Masahiro Sasaki, and Etienne Gheeraert, “Atomic Layer Etching of Planar Single InGaN Quantum Well”, International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2018) November 11–16, 2018, Ishikawa Ongakudo, ANA Crowne Plaza Hotel Kanazawa, & Motenashi-Dome, Kanazawa, Japan

国内会議

1. 岩澤 柁人、伊藤 真澄、瀧井 康太、佐々木 正洋、鶴田 諒平、中山 泰生、山田 洋一 「超高真空中における有機半導体単結晶表面の熱安定性」応用物理学会秋季講演会 2018 年 9 月 18 日～21 日 名古屋国際会議場

2. Chunyang Zhang, Naoya Sumi, Takuro Maeda, Masahiro Sasaki, Yoichi Yamada “ π -stacking Sumanene Monolayer on Cu(111) and K-doping” 応用物理学会秋季講演会 2018 年 9 月 18 日～21 日 名古屋国際会議場

3. Chunyang Zhang, Artem V. Kuklin, Fumitaka Esaka, Naoya Sumi, Masahiro Sasaki, Eunsung Kwon, Yukihiro Kasama, Pavel V. Avramov, Seiji Sakai, Yoichi Yamada “Photoelectron spectroscopy of the $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ [PF 6] salt and STM of the single $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ molecules on Cu(111)” 応用物理学会秋季講演会 2018 年 9 月 18 日～21 日 名古屋国際会議場

4. 猪狩朋也, 西山裕二, 安達学, 日向雄介, 小林伸彦, 山田洋一, 佐々木正洋 「炭化したシャープペンシル芯からの電界電子放出特性とエネルギー分析」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

5. 日向雄介, 西山裕二, 猪狩朋也, 柳澤啓史, 小林伸彦, 山田洋一, 佐々木正洋 「C $_{60}$ 修飾した W エミッタからの電界電子放出パターンとエネルギー分析」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

6. 岩澤智也, 宮内直弥, 高木祥示, 村瀬義治, 山田洋一, 板倉明子, 佐々木正洋 「ステンレス鋼を透過した重水素の挙動観察」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

7. 伊藤真澄, 岩澤柁人, 瀧井康太, 鶴田諒平, 中山康生, 佐々木正洋, 山田洋一 「超高真空中における有機半導体単結晶表面構造の熱安定性」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

8. 岩澤柁人, 長谷川友里, 佐々木正洋, 山田洋一 「Ag(110)上単分子層をテンプレートとした高配向有機薄膜の作製」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

9. 大田駿矢, 宮城良世, 岩澤柁人, 伊藤真澄, 中山泰生, 鶴田諒平, 山田洋一, 佐々木正洋 「He 原子線散乱による有機単結晶の表面構造計測」2018 年日本表面真空学会学術講演会 平成 30 年 11 月 19 日 21 日 神戸国際会議場

9. 角直也, 山田洋一, 佐々木正洋, 吉澤俊介, 荒船竜一, 内橋隆 「CuPc, F16CuPc 吸着した Si(111)-(√7×√3)-In 表面の構造、電子状態、超電導状態計測」 応用物理学会春季講演会 2019 年 3 月 9 日～12 日 東京工業大学 大岡山キャンパス

10. 岩澤 柁人、福本 恵紀、鶴田 諒平、中山 泰生、佐々

木 正洋、山田 洋一 「有機単結晶 P-N 接合界面における超高速キャリアダイナミクス計測」応用物理学会春季講演会 2019 年 3 月 9 日～12 日 東京工業大学 大岡山キャンパス

11.Chunyang Zhang、Naoya Sumi、Masahiro Sasaki、Yoichi Yamada “Core levels and frontier orbitals of K-doped sumanene monolayer” 応用物理学会春季講演会 2019 年 3 月 9 日～12 日 東京工業大学 大岡山キャンパス

12.Yohan DOUEST、Cedric MANNEQUIN、Toshimitsu ITO、Christophe VALLEE1、Etienne GHEERAERT、Masahiro SASAKI “BCl₃-based plasma etching of (010) β -Ga₂O₃substrates” 応用物理学会春季講演会 2019 年 3 月 9 日～12 日 東京工業大学 大岡山キャンパス

梅田享英

＜研究成果＞

当研究室では、次世代パワーエレクトロニクスの高性能化・実用化に向けたワイドバンドギャップ半導体の欠陥評価を電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いて行っている。実デバイスを測ることができる電流検出 ESR (EDMR) 評価が最大の特徴となっている。

【 1 】 SiC-MOS 界面欠陥 (Si 面)

炭化ケイ素 (4H-SiC、バンドギャップ 3.26 eV) は次世代パワー半導体の本命とされ、すでに MOS 型電界効果トランジスタ (MOSFET) の実用化に成功している。

主に使われているのは 4H-SiC(0001)面、通称「Si 面」である。この面で MOS 構造を作ったときの主要界面欠陥を ESR 法で調べた。その結果、炭素ダングリングボンド型界面欠陥を発見した。密度は $3\sim 4\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で、MOS チャンネル移動度劣化の原因となっている電子トラップの密度とほぼ一致している。さらに、窒素やリン添加による移動度向上プロセスで炭素ダングリングボンド型欠陥が効率的に除去できることも確かめた。以上の結果から、ESR で観測された炭素ダングリングボンド型界面欠陥が MOS 電気特性に深く結びついた界面準位の起源であると結論した (論文 1)。

他方、阪大 (渡部平司グループ) からは 1600°C 超高温酸化による MOS 界面改良が提案されている。この超高温酸化界面も ESR で調べたところ、上述の欠陥が 90% 近く除去できていることが分かった (国際会議 1)。

この界面欠陥の具体的な正体は何か? 私たちの波動関数解析結果を、東工大 (松下雄一郎グループ) の第一原理計算と突き合わせることで起源の同定は完了している。解析結果は、Si(111)/SiO₂ 界面で有名な「P_b センター (界面 Si ダングリングボンド)」に酷似していたので、界面欠陥を炭素の P_b センターということで「P_{bc} センター」と命名することにした。図 1 は投稿準備中の論文からもってきた P_{bc} センターと P_b センターの比較図である。

なお、 10^{12} cm^{-2} 台にもなる比較的量の多い P_{bc} センターがなぜ 20 年以上も ESR で発見さ

れなかったのか? ESR は試料全体を測るため、バルクや表面からの妨害信号を受けて観察できなかったというのが真相である。私たちは京大 (木本恒暢グループ) と協力して、欠陥・不純物密度が 10^{14} cm^{-3} 未満の高品質自立エピタキシャル基板 (約 100 μm) を作製し、さらにその表面を精密ドライエッチングで 14 nm 削り落すことで妨害信号の完全な除去に成功し、P_{bc} センターを発見するに至った。

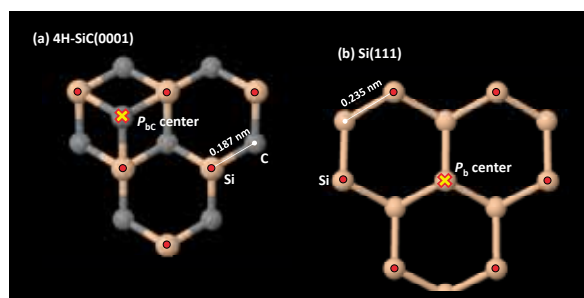


図 1 Si 面 SiC-MOS 界面欠陥「P_{bc} センター」

【 2 】 SiC-MOS 界面欠陥 (C 面)

2 番目の話題も同じく SiC-MOS 界面欠陥であるが、今度はウェハ裏面にあたる 4H-SiC(000 $\bar{1}$)面、通称「C 面」である。C 面は、化学的性質が Si 面と大きく異なり、例えば、エピ成長速度・条件も大きく異なるし、酸化速度も全く違う (C 面の方が約 10 倍速い)。Si 面は熱酸化で MOSFET が作れるが、C 面を熱酸化すると MOSFET は全く動かなくなる。代わりにウェット酸化に切り替えるだけで Si 面の 3 倍程度の高い移動度が実現できる。このような奇妙な性質は、発生している界面欠陥の違いを反映していると考えられる。そこで熱酸化 C 面の界面欠陥の起源を調べた。

起源同定に使用した評価方法は、EDMR 分光、走査型透過電子顕微鏡/電子エネルギー損失分光 (STEM/EELS)、そして第一原理計算 (物質材料研究機構の大野隆央グループによる分子動力学計算) である。結果、C 面の界面欠陥の起源は「sp² 結合炭素クラスター」というものだった (図 2)。この炭素の塊は sp² または sp 結合で構成されており、クラスター全体に波動関数が広がったいわば π 電子を有している。さらにク

ラスタ同士が接近して発生するために、クラスタの π 電子に2次元磁性体で見られるような two-dimensional exchange interaction が ESR で確認された。STEM/EELS で界面を観察すると、クラスタの π 結合による EELS 信号が疎密分布で現れ、炭素クラスタの存在を証明することができた (論文 2)。

同時に、ウェット酸化 C 面の界面欠陥の起源調査も進めてきた。詳細は次年度に報告するが、熱酸化 C 面とは全く違う「空孔型」の界面欠陥であることが分かってきている。私たちはウェット酸化 C 面で高輝度の単一光子源を発見しており (関連発表=国内会議 4,6)、この単一光子源を使った量子センシングの研究も進めている。私たちが発見した MOS 界面の単一光子源は空孔型界面欠陥に起因するものと考えられる。

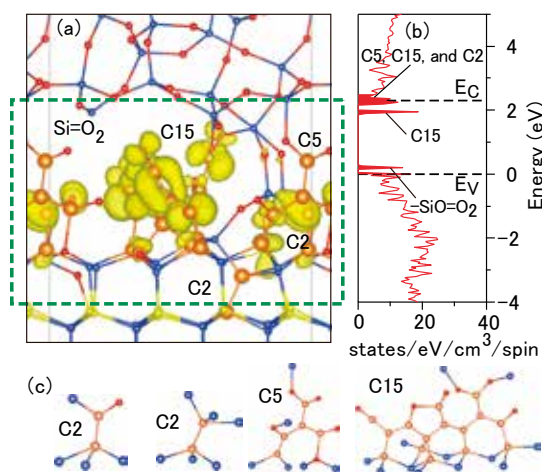


図 2 C 面 SiC-MOS 界面欠陥「炭素クラスタ」

<論文>

1. T. Umeda, G.-W. Kim, T. Okuda, M. Sometani, T. Kimoto, S. Harada, "Interface carbon defects at 4H-SiC(0001)/SiO₂ interfaces studied by electron-spin-resonance" *Appl. Phys. Lett.* **113**, 061605 (2018).
2. Y. Kagoyama, M. Okamoto, T. Yamasaki, N. Tajima, J. Nara, T. Ohno, H. Yano, S. Harada, T. Umeda, "Anomalous carbon clusters in 4H-SiC/SiO₂" *J. Appl. Phys.* **125**, 065302 (2019).

<学会発表>

国際会議

1. T. Umeda, T. Hosoi, T. Okuda, T. Kimoto, M. Sometani, S. Harada, H. Watanabe, "Electron-spin-resonance characterization on interface carbon defects at 4H-SiC/SiO₂ interfaces formed by ultrahigh-temperature oxidation" *European Conference on Silicon Carbide and Related Materials 2018*, Birmingham, UK, 2018.9.2-8 (oral)

国内会議

1. 梅田享英、神成田亘平、奥田貴史、木本暢恒、染谷満、原田信介「4H-SiC(0001)/SiO₂ 界面の炭素ダングリングボンド欠陥 (P_{bc}センター)」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018.9.18-21 (口頭)
2. 鹿兒山陽平、梅田享英、染谷満、原田信介、畠山哲夫「電流検出型電子スピン共鳴による(000-1)4H-SiC/SiO₂ 界面炭素ダングリングボンドの検出」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018.9.18-21 (口頭)
3. 梅田享英「SiC-MOS 界面欠陥の起源：電子スピン共鳴分光の最新の結果より」先進パワー半導体分科会第 5 回講演会、京都、2018.11.6-7 (招待講演)
4. 阿部裕太、梅田享英、岡本光央、原田信介、佐藤真一郎、山崎雄一、大島武「a 面および m 面 4H-SiC MOSFET における単一光子源 (SPS) の探索」先進パワー半導体分科会第 5 回講演会、京都、2018.11.6-7 (ポスター)
5. 梅田享英「電流検出電子スピン共鳴分光 (EDMR)」学振 145 委員会「結晶加工と評価技術」第 162 回研究会、東京、2019.1.31 (招待講演)
6. 阿部裕太、梅田享英、岡本光央、原田信介、佐藤真一郎、山崎雄一、大島武「4H-SiC MOSFET チャネルの単一光子源のゲート電圧制御 (II)」第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2019.3.9-12 (口頭)

櫻井岳暁

<研究成果>

当研究室では半導体素子（パワー半導体素子、太陽電池、光触媒）の電気光学特性の評価、ならびに特性を左右する欠陥準位の解析を行い、デバイスの特性改善にフィードバックすることを目標に研究を進めている。

【 1 】光電流法によるダイヤモンドの欠陥検出

ダイヤモンドはパワー半導体素子、量子デバイスとしての応用が期待されているが、二つのデバイス動作上ポイントとなるのは欠陥準位である。ダイヤモンドはバンドギャップが 5.5 eV と巨大であり、熱的な手法より光学的な手法の方が欠陥検出には有効である。当グループでは H30 年度、産業技術総合研究所と共同で、単色光をスキャンしながら光電流応答の観測に取り組んだ。その結果、1.2 eV, 2.5 eV の二つの閾値領域で光電流応答を確認した。この光強度依存性を解析し、光キャリアは二段階励起機構により価電子帯から欠陥準位を介して伝導帯に移動し、電流に寄与することがわかった。今後は欠陥種の同定のため、成膜条件を変化させた試料を用いた光電流スペクトル計測を計画している。

【 2 】4H-SiC/SiO₂ 界面のひずみ効果

4H-SiC を基板に用いたパワー MOS では、熱酸化膜 SiO₂ と 4H-SiC 基板界面に多数の欠陥が存在し、理想的な電気特性を示さないことが問題となっている。当グループでは前年までに、4H-SiC/SiO₂ 界面に存在する 100MPa ほどの面内ひずみを検出しており、H30 年度はこれが移動度に与える影響について、電子のフォノン散乱確率の理論計算ならびにボルツマン輸送方程式を用いて検証を行った。過去に報告されている $\Delta a/a_0$ (a_0 無歪での格子状数) = 1.5 % の有効質量値を用いて計算を進めたところ、歪みの移動度に与える影響は数%未満にとどまり、直接的に電気特性に影響を与えないことが明らかになった。その結果、歪みの影響はむしろ、界面準位の形成やそれを介した散乱を引き起こ

すことが理解できた。

【 3 】Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池の再結合解析

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池は多結晶薄膜であるにも関わらず、小面積セルで 23.3 % と高い変換効率を示し、さらなる高効率化が期待されている。この高効率化プロセスでは他のカルコゲン系太陽電池材料と同様アルカリ金属処理を採用しているが、処理が Cu(In,Ga)(S,Se)₂ の欠陥の挙動にどのように影響を及ぼしているのか明らかでなかった。当グループでは、Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池について、異なる単色光照射時の開放起電圧の光強度依存性の解析に取り組み、界面より深い内部での再結合が抑制されていることを突き止めた。さらに、光容量解析よりバルクの深い欠陥準位の減少も確認され、アルカリ処理による再結合の低減機構が徐々に明かされてきた。

【 4 】Z スキーム光触媒 BiVO₄ の成長温度依存性

Z スキーム型光触媒にて酸素発生電極として活用される BiVO₄ は、トップレベルの触媒効率を有している。しかし、欠陥や再結合機構については謎な点が多々あり、議論の途上である。当グループでは今年度甲南大学と共同で、BiVO₄ の成長温度と蛍光寿命、化学反応効率を比較し、全てが密接に絡んでいることを突き止めた。このことは表面反応もさることながら、触媒のバルク特性を改善する必要のあることを示唆している。

<論文>

1. “Influence of potassium treatment on electronic properties of Cu (In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ solar cells studied by steady state photo-capacitance and admittance spectroscopy” S.Wang, X.Hao, M.M.Islam, T.Kato, H.Sugimoto, K.Akimoto, T.Sakurai Japanese Journal of Applied Physics **57**, 08RC13 (2018).
2. “Relationship between bandgap grading and carrier recombination for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells”,

- Y.Ando, S.Ishizuka, S.Wang, J.Chen, M.M.Islam, H.Shibata, K.Akimoto, T.Sakurai Japanese Journal of Applied Physics **57**, 08RC08 (2018).
3. “Impurities removal process for high-purity silica production from diatomite” I.Abdellaoui, M.M.Islam, T.Sakurai, S.Hamzaoui, K.Akimoto, Hydrometallurgy **179**, 207-214 (2018).
 4. “Energy Level Alignment at Interfaces in Metal Halide Perovskite Solar Cells” S.Wang, T Sakurai, W.Wen, Y.Qi Advanced Materials Interfaces **5**, 1800260 (2018)
 5. “Deep level emission in polycrystalline CuGaSe₂ thin-films observed by micro-photoluminescence” M.M.Islam, S.Wang, S.Ishizuka, H.Shibata, S.Niki, K.Akimoto, T.Sakurai Japanese Journal of Applied Physics **57**, 08RC02 (2018).
 6. “Electrodeposition and characterization of silicon films obtained through electrochemical reduction of SiO₂ nanoparticles” M.M.Islam, I.Abdellaoui, C.Moslah, T.Sakurai, M.Ksibi, S.Hamzaoui, K.Akimoto, Thin Solid Films **654**, 1-10 (2018).
 7. “Characterization of Defect Properties in Wide-Gap CuGaSe₂ Thin-Film Solar-Cells” M.M Islam, S.Ishizuka, H.Shibata, S.Niki, K.Akimoto, T.Sakurai Nanoscience and Nanotechnology Letters **10**, 559-564 (2018).
 8. “Depth Profile of Impurity Phase in Wide-Bandgap Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ Film Fabricated by Three-Stage Process” S.Wang, T.Nazuka, H.Hagiya, Y.Takabayashi, S.Ishizuka, H.Shibata, K.Akimoto, T.Sakurai Journal of Electronic Materials, **47**, 4944-4949 (2018).
 9. “Effects of Zirconium Doping Into a Monoclinic Scheelite BiVO₄ Crystal on Its Structural, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Properties” S.Ikeda, T.Kawaguchi, Y.Highchi, N.Kawasaki, T.Harada, M.Remeika, T.Sakurai. Frontiers in chemistry **6**, 266 (2018).

< 著書 >

1. アドミッタンススペクトロスコピー法を用いた化合物薄膜太陽電池の欠陥準位検出, 櫻井岳暁 (分担執筆), 「次世代の太陽電池・太陽光発電—その発電効率向上, 用途と市場の可能性—」第13章2節, 技術情報協会, 2018.

< 学会発表 >

国際会議

1. “Analysis of Recombination Property of CIGS Solar Cells with Gradient Bandgap” S. Wang, Y. Ando, S. Ishizuka, H. Shibata, M.M. Islam, K. Akimoto, T. Sakurai, 2018 International conference on Solid State Materials and Devices (SSDM), University of Tokyo, Tokyo, Sep.11-13, 2018.
2. “Electrodeposition of thin-film Ni-Si composite for application as anode-materials in lithium-ion-battery” M.M. Islam, H. Said, I. Abdelloui, K. Akimoto, H.H. Ahmed, N. Fukata, T. Sakurai, 2018 International conference on Solid State Materials and Devices (SSDM), University of Tokyo, Tokyo, Sep.11-13, 2018.
3. “Stress at Interface of SiO₂/4H-SiC Studied by Confocal Raman Microscopy”, W. Fu, A. Kobayashi, H. Yano, S. Harada, T. Sakurai 2018 International conference on Solid State Materials and Devices (SSDM), University of Tokyo, Tokyo, Sep.11-13, 2018.
4. “Dependence of Substrate Work Function on the Energy-Level Alignment at Organic-Organic Heterojunction Interface” A.L.Foggiatto, H.Suga, Y.Takeichi, K.Ono, Y.Takahashi, T.Ueba, S.Kera, T.Sakurai, 2018 International conference on Solid State Materials and Devices (SSDM), University of Tokyo, Tokyo, Sep.11-13, 2018.
5. (招待講演) “Study of Defects in Cu(In,Ga)(S,Se)₂-based Solar Cells”, Takeaki Sakurai, Katsuhiko Akimoto The International Union of Materials

- Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM), Daejeon, South Korea, Aug.19-24, 2018.
6. (招待講演) “Impact of gap states on electrical structure of subphthalocyanine acceptor based solar cells” Takeaki Sakurai, Alexandre Foggiatto L., Kazuhiko Mase, The 9th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms 2018), Shenzhen, China, July 17-20, 2018.
 7. (招待講演) “Characterization of interface properties at organic–organic heterojunction using synchrotron based spectroscopy”, Takeaki Sakurai, Alexandre L. Foggiatto, Hiroki Suga Yasuo Takeichi, Kanta Ono, Kazuhiko Mase, Yoshio Takahashi, Interdisciplinary Workshop on Thin Films & Photonics and Organic Electronics (TF-POE2018), Shangdong University, China, Oct.10-11, 2018.
 8. (招待講演) “Study of recombination in thin-film Cu(In,Ga)(S,Se)₂ solar cells,” Takeaki Sakurai, Alban Lafuente-Sampietro, Jingdong Chen, Takuya Kato, Hiroki Sugimoto, International Symposium on Solar Energy Materials, Konan Univ., Japan, Jan. 25-26, 2019 <invited>.

国内会議

1. “Electrodeposition of nanostructured Si-layer on graphite substrate for application as anode-materials in lithium-ion-battery” Muhammad Monirul Islam, Hajer Said, Katsuhiro Akimoto, Hichem Hamzaoui Ahmed, Naoki Fukata, Takeaki Sakurai 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日.
2. “Influence of biaxial stress on the electron transport properties at SiO₂/4H-SiC interfaces” WEI FU, Akiko Ueda, Hiroshi Yano, Shinsuke Harada, Takeaki Sakurai 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日.
3. “Relationship between synthesis temperature and the photocatalytic activity of BiVO₄” ABDELLAOUI imane IMANE, Kazuya Tajima, Mikas Remeika, Shigeru Ikeda, Takato Kawaguchi, Muhamed Islam Monirul, Takeaki Sakurai 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日.
4. “Study of local structure in rubrene thin films by Scanning Transmission X-ray Microscopy” Alexandre Foggiatto, Yasuo Takeichi, Kanta Ono, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Michael A. Fusella, Jordan T. Dull, Barry P. Rand, Kentaro Kutsukake, Takeaki Sakurai 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日.
5. “多数キャリア移動度の理論モデルを用いた液相結晶化シリコン薄膜の電気特性評価” 海汐 寛史、松井 卓矢、齋 均、櫻井 岳暁、松原 浩司 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日.
6. “Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 太陽電池のセシウム処理に対する再結合解析” 陳敬東、櫻井 岳暁、Islam M.M.、秋本 克洋、平井 義晃、加藤 拓也、杉本 広紀、平成 30 年度 応用物理学会「多元系化合物・太陽電池研究会」年末講演会、東京理科大、東京、2018 年 11 月 30 日-12 月 1 日.
7. “Structural and Electrical Properties of Zr doped ms-BiVO₄” ABDELLAOUI imane IMANE, Mikas Remeika, Shigeru Ikeda, Takato Kawaguchi, M.Monirul Islam, Tsuyoshi Maeda, Takayoshi Kusumoto, Takahiro Wada, Christian Budich, Takeaki Sakurai、平成 30 年度 応用物理学会「多元系化合物・太陽電池研究会」年末講演会、東京理科大、東京、2018 年 11 月 30 日-12 月 1 日.
8. “Formation of nanocrystalline silicon on insulator through aluminothermic reduction of silica-substrates” Muhammad Monirul Islam, Junji Sawahata, Katsuhiro Akimoto, Takeaki Sakurai、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、2019 年 9 月 18 日～21 日.
9. “Electrochemical formation of Ni-Si alloys for the application as anode-materials in lithium-ion-battery” Muhammad Monirul Islam, Said Hajer, Imane Abdelloui, Katsuhiro Akimoto, Ahmed Hichem Hamzaoui, Naoki Fukata, Takeaki Sakurai

10. (招待講演)“陽電子消滅による CIGS 薄膜中の空孔型欠陥の検出” 上殿 明良、Islam M. M.、櫻井 岳暁、秋本 克洋、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、2019 年 9 月 18 日～21 日.
11. “Effect of Zr doping on the structural and optical properties of BiVO₄” ABDELLAOUI imane IMANE、Mikas Remeika、Shigeru Ikeda、Takato Kawaguchi、M.Monirul Islam、Tsuyoshi Maeda、Takayoshi Kusumoto、Takahiro Wada、Christian Budich、Takeaki Sakurai、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、2019 年 9 月 18 日～21 日.
12. (招待講演)“Cu(In,Ga)(S,Se)₂ 系太陽電池の欠陥準位検出と再結合解析” 櫻井 岳暁、Islam M.M.、秋本 克洋、平井 義晃、加藤 拓也、杉本 広紀、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場、名古屋、2019 年 9 月 18 日～21 日.

蓮沼隆

<研究成果>

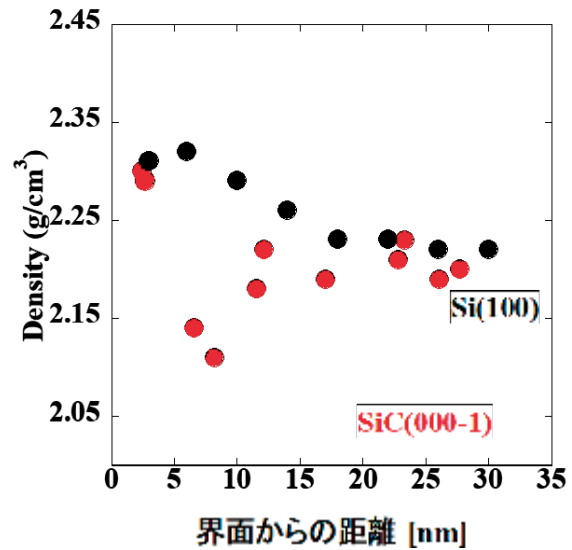
パワーデバイスとして実用化されている SiC-MOSFET においては高い界面準位密度と、バルクのそれに比べて極めて低い界面キャリア移動度が大きな問題となっているが、これらに加え、酸化膜中における電荷捕獲現象が顕著にみられることも、デバイス使用時における特性安定性を目指す上では解決すべき大きな課題の一つである。電荷捕獲欠陥の膜中分布は酸化膜形成過程と密接に関連している。

また、近年、ゲート酸化膜形成後の界面窒化処理によって界面準位密度の低減、移動度の向上が実現できることが報告され、界面窒化が標準プロセスとして定着しつつある。しかし、窒化処理を行ったデバイスにおいては電荷捕獲特性が大きく変化すること、またこの変化が必ずしも信頼性の向上に結びつく方向ではないことが報告されている。

我々は SiC 上熱酸化膜の電荷捕獲特性を明らかにするために評価するために、以下の評価を行った。

【1】 酸化膜の膜厚方向密度分布と電荷捕獲特性

図 1 は質量から求めた、厚さ 30 nm 程度の熱 SiO₂ 膜の深さ方向密度分布である。比較のために同時に示した Si(100)基板上に形成した熱 SiO₂ 膜については、界面近傍での膜密度が高く、表面に近づくにつれて密度が単調に減少していることがわかる。これは熱酸化が界面で進行することを考えると自然なことである。すなわち界面での酸化に伴う体積膨張による圧縮応力が発生するために界面近傍では高密度であり、酸化が進行するにつれて熱緩和が起こり、低密度化していくためである。一方、4H-SiC(000-1)基板上に形成した熱 SiO₂ 膜においては、Si 基板同様に界面で酸化が進行するにも関わらず、界面近傍に極端に低密度化された領域があることがわかる。SiC 基板に含まれる炭素の脱離過程が原因であることは明らかだが、詳細はまだ不明である。しかしこの低密度化された領域が、膜中における特異な電荷捕

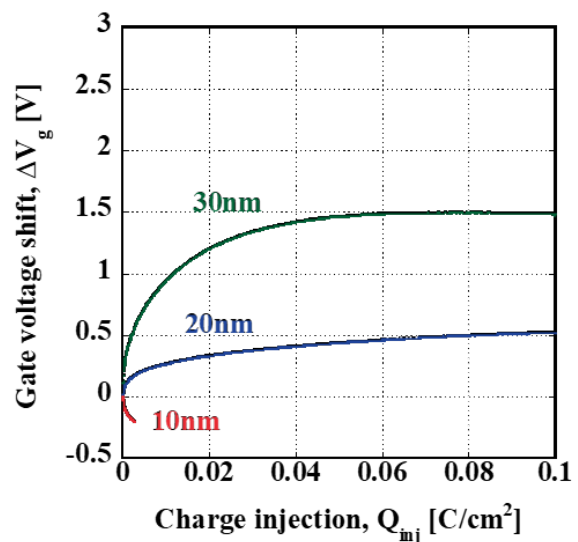


獲特性の原因となる可能性が高い。

図 1 SiO₂ 膜の膜厚方向密度分布

図 2 n 型 4H-SiC(000-1)基板上に作製した MOS キャパシタの V-t 特性。電流密度は 10⁻⁴ A/cm²。

図 2 は、n 型 4H-SiC(0001)基板上に作製した Al ゲート MOS キャパシタにおける、一定電流を印加したときのゲート電圧の時間変動(V-t 特性)である。なおゲートには正電圧を印加している。また、キャパシタ試料は 3 種類であり、それぞれ SiO₂ 膜の厚さが 30nm のもの、厚さ 30 nm の SiO₂ 膜をエッチバックして 20 nm の厚さにしたもの、厚さ 30 nm の SiO₂ 膜をエッチバックして 10 nm の厚さにしたものである。厚さが 30 および 20 nm のものについてはゲ-



ト電圧が正方向に変動しており、膜中に基板から注入された電子が捕獲されていることに由来する。一方、厚さ 10 nm のものについてはゲート電圧が負方向にシフトしており、膜中に正電荷が捕獲されていることを示している。正電荷はおそらく、インパクトイオン化によって発生した正孔である。なお、Si 上に作製したキャパシタにおいてはどの膜厚においてもすべて負電荷捕獲が主であることを確認している。本結果は、界面近傍の 10 nm 程度の領域に、SiC 基板特異の電荷捕獲特性を示す欠陥が分布していることを示しており、上記の低密度化過程と本欠陥生成が密接に関連していること示唆する。特に界面近傍の電荷捕獲は MOSFET の閾値変動に強い影響を及ぼすため、捕獲特性制御は極めて重要である。すなわち炭素の脱離過程の制御が必要であることを示している。

【2】 界面窒化処理と電荷捕獲特性

実験に用いた基板は n 型 4H-SiC(0001)である。厚さ 20 nm 程度の酸化膜を乾燥酸素中、1200°C で形成し、一部の試料についてはその後 NO 中、1250°C で窒化処理を行った。電荷捕獲特性は、V-t 特性およびフラットバンドシフトを用いて評価した。

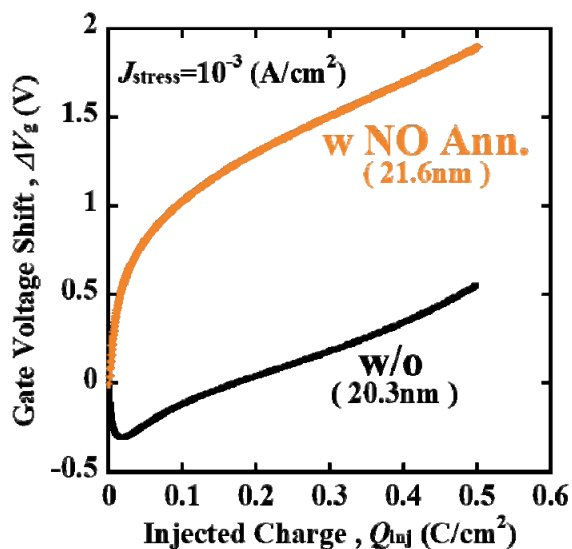


図3 n型4H-SiC(0001)基板に作製したMOSキャパシタのV-t特性。電流密度は 10^{-3} A/cm²。

図3はゲートに正電圧を印加したときのV-t

特性である。ストレス印加直後の特性に大きな違いが見られ、窒化処理を施していない試料については正電荷捕獲が見られ、窒化処理試料においては負電荷捕獲が見られる。ストレス印加直後においてはおおむね膜中の既存の捕獲中心への捕獲が観察されることから、窒化処理によって膜中に電子捕獲中心を生成する悪影響があることがわかった。その後現れる直線的な変動は、ストレス印加時に新たに形成される捕獲中心への電荷捕獲を反映しており、これについては両者ともに電子捕獲中心の形成が進行しており、また形成速度に差がないことを示している。

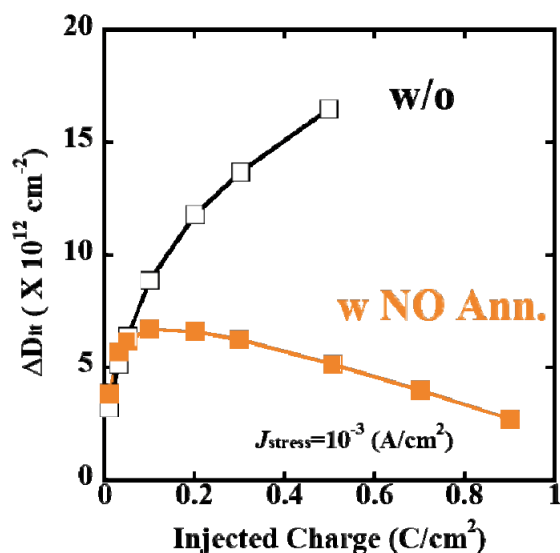


図4 ストレス印加時における界面負電荷の増加量。

図4はフラットバンドシフトからV-t特性で得られたゲート電圧変動を差し引いて求めた、フラットバンド時における界面での負電荷の増加量である。窒化処理を施していない試料については、ストレス印加によって単調に負電荷捕獲量が増加して行くのに対し、窒化処理を施した試料については、負電荷量が減少に転じることが明らかとなった。フラットバンド時のフェルミレベルの位置を考慮すると、 $E_c - E < 0.15$ eV のエネルギー帯、つまりギャップ中の非常に浅い領域あるいはSiCの伝導帯において正電荷が捕獲されていると結論付けられる。

図5は窒化処理を施した試料について、界面負電荷の増加量のストレス電流密度依存性を、

注入電荷量に対して示したものである。本系での注入電荷は主に基板からの電子によるものであるが、本図より、界面負電荷の増加特性は電子の数だけでは説明することができないことがわかる。ストレス印加時の電界に依存する別の要因の存在が示唆される。

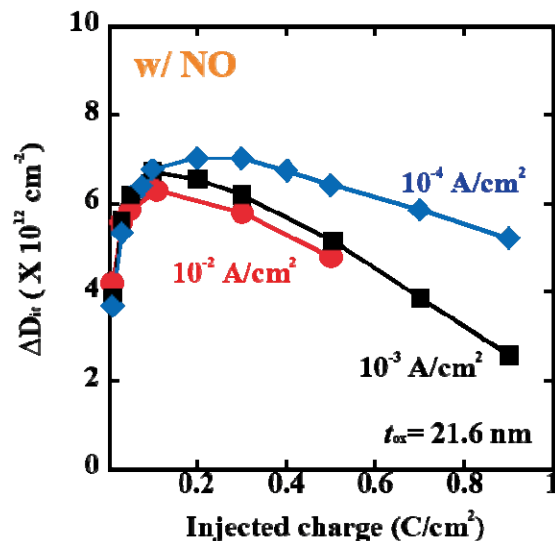


図5 界面負電荷の増加量のストレス電流密度依存性。

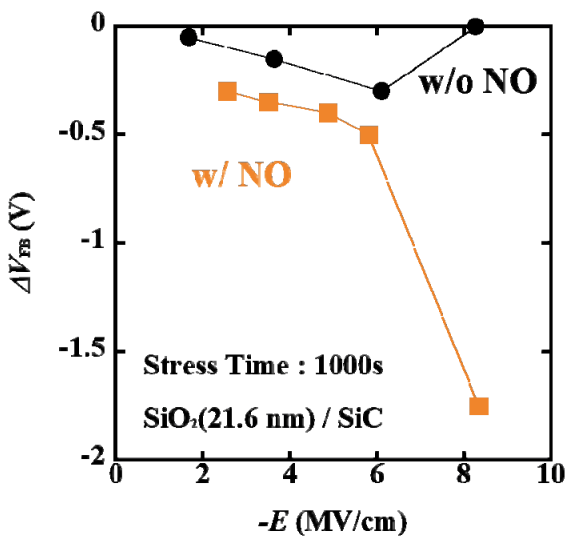


図6 正電圧印加時の界面負電荷の増加量。

図6は、紫外線を照射したうえでSiC基板側を正電圧としたストレスを印加したときの界面負電荷増加特性である。本図より、窒化処理を施した試料においては電界増加によって、特に6MV/cm以上の電界で急激に正電荷捕獲が

増加することがわかる。6MV/cm以上の電界ではAlゲート電極からの電子注入が増加することがわかっており、すなわち本結果は、界面での正電荷捕獲は基板からの正孔と電極からの電子との双方が界面に存在することが必要であることを示唆する。図4で観測された正電荷捕獲は、おそらくインパクトイオン化によって膜中で発生した正孔が界面に到達したためである。界面に電子、正孔の双方が存在する場合には界面での再結合が起こり、そのときに放出する結合エネルギー(バンドギャップ相当)によって正孔捕獲中心が形成されると考えている。

<学会発表>

国内会議

1. 吉川元気、蓮沼 隆「SiC 上酸化膜の電氣的ストレス耐性へのNOアニール効果」第79回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、2018.9.18-21
2. 吉川元気、蓮沼 隆「SiC 上酸化膜の電氣的ストレス耐性へのNOアニール効果」先進パワー半導体分科会第5回講演会、京都、2018.1.6-7

奥村宏典

<研究成果>

本研究では、次世代高周波パワー素子として期待される、窒化アルミニウム(AIN)を主体としたトランジスタを作製した。AINはバンドギャップが非常に大きい(6.1 eV)、高い接触抵抗と低いキャリア濃度が問題である。これらの問題克服のため、窒素極性面 AIN 層を用いた分極電界効果トランジスタ (POLFET)構造を採用した。

【 1 】有機金属気相成長法を用いて、窒素極性面 AIN の結晶成長を行った。成長温度、V/III比、基板のオフ角度(図 1 参照)を制御することで、(002)対称面および(102)非対称面 XRC 半値幅が、それぞれ 200 秒と 390 秒の高品質 AIN 層が得られた。これは、AIN 素子の展開可能性を広げる成果である。

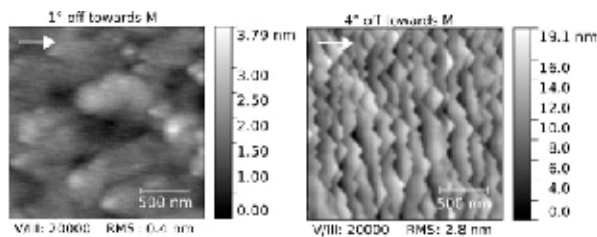


図 1: 窒素極性面 AIN 層の表面モフォロジ

【 2 】AIN 層中の不純物濃度を制御することで、窒素極性面 AIN 層を用いた FET 動作に世界で初めて成功した。また、AlGaIn 層を成長し、分極を用いたトランジスタ動作を実現した(図 2 参照)。

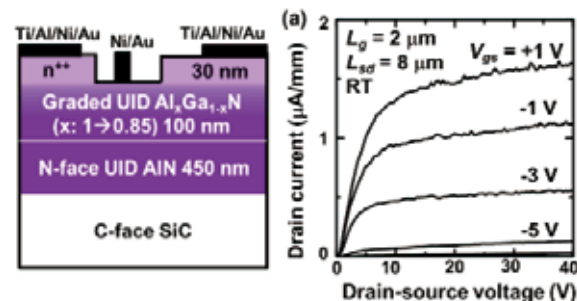


図 2: 窒素極性面 AIN-POLFET の電気的特性

ソース/ドレイン電極下をチャンネル層までエッチングすることで接触抵抗を低減し、100 mA/mm の最高動作電流を得ることに成功した。

<論文>

1. H. Okumura, Y. Kato, T. Oshima, T. Palacios, “Demonstration of lateral field-effect transistors using Sn-doped β -(AlGa)₂O₃ (010)”, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SBBD12 (2019). DOI: 10.7567/1347-4065/ab002b.
2. H. Okumura, “Fabrication of an AIN ridge structure using inductively coupled Cl₂/BCl₃ plasma and a TMAH solution”, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 026502 (2019). DOI: 10.7567/1347-4065/aaf78b.
3. J. Lemettinen, H. Okumura, T. Palacios, S. Suihkonen, “N-polar AIN buffer growth by metal-organic vapor phase epitaxy for transistor applications”, Appl. Phys. Exp. **11**, 101002 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.101002.
4. J. Lemettinen, H. Okumura, I. Kim, C. Kauppinen, T. Palacios, S. Suihkonen, “MOVPE growth of N-polar AIN on 4H-SiC: Effect of substrate miscut on layer quality”, J. Cryst. Growth **487**, 12-16 (2018). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.013.
5. J. Lemettinen, H. Okumura, I. Kim, M. Rudzinski, J. Grzonka, T. Palacios, “MOVPE growth of nitrogen-and aluminum-polar AIN on 4H-SiC”, J. Cryst. Growth **487**, 50-56 (2018). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.020.

<学会発表>

国際会議

1. H. Okumura, J. Lemettinen, S. Suihkonen, T. Palacios, “Demonstration of Nitrogen-face AIN-based polarization field-effect transistors”, Int. Workshop on Nitride Semiconductor (2018).
2. H. Okumura, Y. Kato, T. Oshima, T. Palacios, “Demonstration of beta-(AlGa)₂O₃ (010) metal-semiconductor field-effect transistors with high breakdown voltage over 900 V”, 2018 Int. Conf. Solid State Devices and Materials (2018).
3. H. Okumura, J. Lemettinen, S. Suihkonen, T. Palacios, “Nitrogen-face AIN-based field-effect transistors”, 45th Int. Sym. Compound Semiconductors, 30th Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Compound Semiconductor Week (2018).

田中真伸

<研究成果>

ダイヤモンド半導体を用いた高耐環境性能をもつセンサーを開発し、その特性を解明するための TCAD を用いたシミュレーションモデルを構築した。またセンサーとして実験に組み込むため、CMOS65nm プロセスを用いた GHz 帯域増幅回路を含む集積回路を開発した。これにより、従来の測定では困難であったキャリア濃度の推定を実験結果から行うことができるようになった。更に将来へ向けてダイヤモンドを材料とした新奇センサーの開発、および既存の技術では困難であったダイヤモンドを用いた高速ピクセルセンサー研究開発の着手が可能になった。

【 1 】

金属電極でダイヤモンドを挟んだ形状のダイヤモンドセンサーは構造的にも作りやすく欧米で開発されてきたが現在まで、その特性を統一的就定量的に再現できているモデル

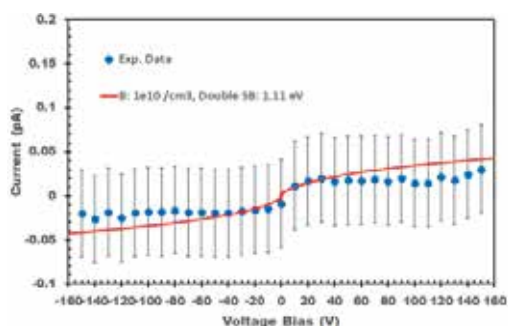


図 1.ダイヤモンドセンサーの電流電圧特性.縦軸は電流,横軸は電圧(センサーバイアス電圧)を示す.実線はシミュレーション結果,データが●印である.

はない。このダイヤモンドセンサーの定量モデルを構築するには、センサーの静特性および動特性のデータを実験により得たのち、ダイヤモンド中のキャリア密度、電極とダイヤモンド間のエネルギーギャップ、キャリア移動度とそのライフタイムを抽出し最適化する必要がある。ダイヤモンドにおいては、シリコンと異なりこれらの物理パラメータは、現状の測定技術では測定限界以下もしくは複数の先行研究におけ

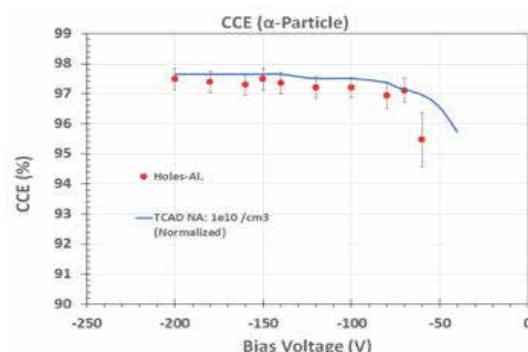


図 2. α 線実験から得られた電荷収集効率のセンサーバイアス電圧依存性.実線がシミュレーションで、●が正孔の電荷収集効率である。

る値の差が大きいため、独自に測定を行いこれらのパラメータセットをセルフコンシステントに決定する必要がある。特にセンサー用途のダイヤモンド基板中の実効キャリア濃度は、SIMS 等の測定限界以下のため測定手法を

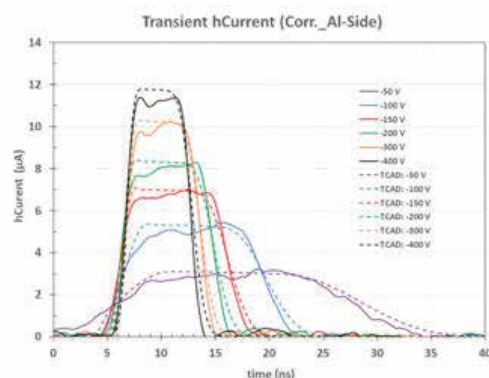


図 3. α 線入射時のセンサー電流信号波形のバイアス電圧依存性.この電流は正孔が移動することによって生成される.点線がシミュレーション値,実線がオシロスコープによって得られた実験データである.

考案する必要がある。我々は、これらパラメータを電流電圧特性、 α 線を利用した電荷収集効率実験および α 線照射時の出力電流波形、 β 線照射による空乏層厚の測定により、セルフコンシステントに決定することに成功した。このパラメータセットを使用することで図 1, 図 2, 図 3, 図 4 で示すようにシステムティックに再現することに成功した。特にダイヤモンド基板

中の実効キャリア濃度は 10^{10} cm^{-3} を仮定しないとすべてのデータがセルフコンシステントに説明できないため、この手法を使うことで、SIMS 等の測定手法では決定できない値を確定できる有効な手法となる。今後このデバイスモデルを使用し、新奇デバイスを用いたセンサー開発へ発展させる。

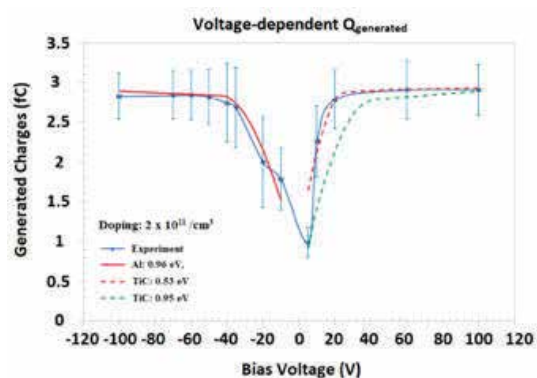


図4. β 線を用いた空乏層厚（信号強度）とバイアス電圧の関係。

【 2 】

ダイヤモンドセンサーの特徴は高耐環境性能だけでなくその移動度の高さにもある。この特徴を有効に利用するために CMOS65nm プロセスを用いてダイヤモンドセンサー用超高速信号処理集積回路の開発を行った。集積回路レイアウト後の浮遊容量を考慮しない状態で、アナログ信号帯域は図5のように 2GHz 帯を超えており、十分な性能を持つ。また CMOS65nm プロセスを使用しているため低消費電力を実現できるため、

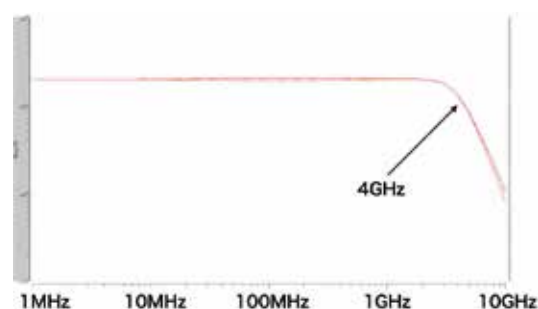


図5. ダイヤモンドセンサー用に設計された超高速信号処理集積回路のアナログ信号帯域特性。

多チャンネルピクセルセンサー用回路要素として展開を検討中である。次年度以降評価を開始する。

<論文>

1. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., Kuzmin, V., Kuznetsov, M., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagataki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Piskunov, M.S., Pshirkov, M.S., Remington, J., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G.I., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P.,

- Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Constraints on the diffuse photon flux with energies above 10 18 eV using the surface detector of the Telescope Array experiment", (2019) *Astroparticle Physics*, 110, pp. 8-14., DOI: 10.1016/j.astropartphys.2019.03.003
2. Kishimoto, S., Mitsui, T., Haruki, R., Shimazaki, S., Tanaka, M., "64- and 128-pixel Si-APD linear array x-ray detectors with 0.5 ns time resolution", (2019) *AIP Conference Proceedings*, 2054, art. no. 060068, DOI: 10.1063/1.5084699
3. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., Kuzmin, V., Kuznetsov, M., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagataki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Piskunov, M.S., Pshirkov, M.S., Remington, J., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Testing a Reported Correlation

- between Arrival Directions of Ultra-high-energy Cosmic Rays and a Flux Pattern from nearby Starburst Galaxies using Telescope Array Data", (2018) *Astrophysical Journal Letters*, 867 (2), art. no. L27, DOI: 10.3847/2041-8213/aecbf9
6. Watanabe, T., Kano, D., Enomoto, R., Muraishi, H., Wakamatsu, R., Katagiri, H., Kagaya, M., Kondo, R., Fukushi, M., Hosokawa, S., Takeda, T., Tanaka, M.M., Uchida, T., Nakagami, Y., "Remote measurement of urinary radioactivity in 18 F-FDG PET patients using Compton camera for accuracy evaluation of standardized uptake value", (2018) *Biomedical Physics and Engineering Express*, 4 (6), art. no. 065029, DOI: 10.1088/2057-1976/aae6b8
7. Katagiri, H., Satoh, W., Enomoto, R., Wakamatsu, R., Watanabe, T., Muraishi, H., Kagaya, M., Tanaka, S., Wada, K., Tanaka, M., Uchida, T., "Development of an all-sky gamma-ray Compton camera based on scintillators for high-dose environments", (2018) *Journal of Nuclear Science and Technology*, 55 (10), pp. 1172-1179. DOI: 10.1080/00223131.2018.1485598
8. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S.M., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., Kuzmin, V., Kuznetsov, M., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagataki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Nozato, A., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Pshirkov, M.S., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "The Cosmic Ray Energy Spectrum between 2 PeV and 2 EeV Observed with the TALE Detector in Monocular Mode", (2018) *Astrophysical Journal*, 865 (1), art. no. 74, DOI: 10.3847/1538-4357/aada05
9. Shimaoka, T., Koizumi, S., Tanaka, M.M., "Diamond photovoltaic radiation sensor using pn junction", (2018) *Applied Physics Letters*, 113 (9), art. no. 093504, DOI: 10.1063/1.5034413
10. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Matteo, A.D., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., Kuzmin, V., Kuznetsov, M., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagataki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Nozato, A., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Pshirkov, M.S., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno,

- H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Evidence of Intermediate-scale Energy Spectrum Anisotropy of Cosmic Rays $e \geq 10$ 19.2 eV with the Telescope Array Surface Detector", (2018) *Astrophysical Journal*, 862 (2), art. no. 91, DOI: 10.3847/1538-4357/aac9c8
11. Abbasi, R.U., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Byrne, M., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Fujii, T., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, S., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S.S., Krehbiel, P.R., Kuzmin, V., Kwon, Y.J., Lan, J., LeVon, R., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matuyama, T., Matthews, J.N., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasaki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Ogio, S., Ohnishi, M., Ohoka, H., Oki, K., Okuda, T., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Pshirkov, M.S., Remington, J., Rison, W., Rodeheffer, D., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Saito, K., Sakaki, N., Sakurai, N., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Springer, R.W., Stokes, B.T., Stroman, T.A., Takai, H., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, R.J., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Vasiloff, G., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Gamma Ray Showers Observed at Ground Level in Coincidence With Downward Lightning Leaders", (2018) *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123 (13), pp. 6864-6879. DOI: 10.1029/2017JD027931
12. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S.M., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., M., Di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y., Kuzmin, V., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagasaki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Pshirkov, M.S., Remington, J., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Study of muons from ultrahigh energy cosmic ray air showers measured with the Telescope Array experiment", (2018) *Physical Review D*, 98 (2), art. no. 022002, DOI: 10.1103/PhysRevD.98.022002
13. Abbasi, R.U., Abe, M., Abu-Zayyad, T., Allen, M., Azuma, R., Barcikowski, E., Belz, J.W., Bergman, D.R., Blake, S.A., Cady, R., Cheon, B.G., Chiba, J., Chikawa, M., Di Matteo, A., Fujii, T., Fujita, K., Fukushima, M., Furlich, G., Goto, T., Hanlon, W., Hayashi, M., Hayashi, Y., Hayashida, N., Hibino, K., Honda, K., Ikeda, D., Inoue, N., Ishii, T., Ishimori, R., Ito, H., Ivanov, D., Jeong, H.M., Jeong, S.M., Jui, C.C.H., Kadota, K., Kakimoto, F., Kalashev, O., Kasahara, K., Kawai, H., Kawakami, S., Kawana, S., Kawata, K., Kido, E., Kim, H.B., Kim, J.H., Kim, J.H., Kishigami, S., Kitamura, S., Kitamura, Y.,

- Kuzmin, V., Kuznetsov, M., Kwon, Y.J., Lee, K.H., Lubsandorzhev, B., Lundquist, J.P., Machida, K., Martens, K., Matsuyama, T., Matthews, J.N., Mayta, R., Minamino, M., Mukai, K., Myers, I., Nagasawa, K., Nagataki, S., Nakamura, R., Nakamura, T., Nonaka, T., Oda, H., Ogio, S., Ogura, J., Ohnishi, M., Ohoka, H., Okuda, T., Omura, Y., Ono, M., Onogi, R., Oshima, A., Ozawa, S., Park, I.H., Pshirkov, M.S., Rodriguez, D.C., Rubtsov, G., Ryu, D., Sagawa, H., Sahara, R., Saito, K., Saito, Y., Sakaki, N., Sakurai, N., Scott, L.M., Seki, T., Sekino, K., Shah, P.D., Shibata, F., Shibata, T., Shimodaira, H., Shin, B.K., Shin, H.S., Smith, J.D., Sokolsky, P., Stokes, B.T., Stratton, S.R., Stroman, T.A., Suzawa, T., Takagi, Y., Takahashi, Y., Takamura, M., Takeda, M., Takeishi, R., Taketa, A., Takita, M., Tameda, Y., Tanaka, H., Tanaka, K., Tanaka, M., Thomas, S.B., Thomson, G.B., Tinyakov, P., Tkachev, I., Tokuno, H., Tomida, T., Troitsky, S., Tsunesada, Y., Tsutsumi, K., Uchihori, Y., Udo, S., Urban, F., Wong, T., Yamamoto, M., Yamane, R., Yamaoka, H., Yamazaki, K., Yang, J., Yashiro, K., Yoneda, Y., Yoshida, S., Yoshii, H., Zhezher, Y., Zundel, Z., "Depth of Ultra High Energy Cosmic Ray Induced Air Shower Maxima Measured by the Telescope Array Black Rock and Long Ridge FADC Fluorescence Detectors and Surface Array in Hybrid Mode", (2018) *Astrophysical Journal*, 858 (2), art. no. 76, DOI: 10.3847/1538-4357/aabad7
14. Watanabe, T., Enomoto, R., Muraishi, H., Katagiri, H., Kagaya, M., Fukushi, M., Kano, D., Satoh, W., Takeda, T., Tanaka, M.M., Tanaka, S., Uchida, T., Wada, K., Wakamatsu, R., "Development of an omnidirectional gamma-ray imaging Compton camera for low-radiation-level environmental monitoring", (2018) *Japanese Journal of Applied Physics*, 57 (2), art. no. 026401, DOI: 10.7567/JJAP.57.026401
15. Oguri, M., Lin, Y.-T., Lin, S.-C., Nishizawa, A.J., More, A., More, S., Hsieh, B.-C., Medezinski, E., Miyatake, H., Jian, H.-Y., Lin, L., Takada, M., Okabe, N., Speagle, J.S., Coupon, J., Leauthaud, A., Lupton, R.H., Miyazaki, S., Price, P.A., Tanaka, M., Chiu, I.-N., Komiyama, Y., Okura, Y., Tanaka, M.M., Usuda, T., "An optically-selected cluster catalog at redshift $0.1 < z < 1.1$ from the Hyper Suprime-Cam Subaru Strategic Program S16A data", (2018) *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 70, art. no. S20, DOI: 10.1093/pasj/psx042
16. Akiyama, M., He, W., Ikeda, H., Niida, M., Nagao, T., Bosch, J., Coupon, J., Enoki, M., Imanishi, M., Kashikawa, N., Kawaguchi, T., Komiyama, Y., Lee, C.-H., Matsuoka, Y., Miyazaki, S., Nishizawa, A.J., Oguri, M., Ono, Y., Onoue, M., Ouchi, M., Schulze, A., Silverman, J.D., Tanaka, M.M., Tanaka, M., Terashima, Y., Toba, Y., Ueda, Y., "The quasar luminosity function at redshift 4 with the Hyper Suprime-Cam Wide Survey", (2018) *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 70, art. no. S34, DOI: 10.1093/pasj/psx091
17. He, W., Akiyama, M., Bosch, J., Enoki, M., Harikane, Y., Ikeda, H., Kashikawa, N., Kawaguchi, T., Komiyama, Y., Lee, C.-H., Matsuoka, Y., Miyazaki, S., Nagao, T., Nagashima, M., Niida, M., Nishizawa, A.J., Oguri, M., Onoue, M., Oogi, T., Ouchi, M., Schulze, A., Shirasaki, Y., Silverman, J.D., Tanaka, M.M., Tanaka, M., Toba, Y., Uchiyama, H., Yamashita, T., "Clustering of quasars in a wide luminosity range at redshift 4 with Subaru Hyper Suprime-Cam Wide-field imaging", (2018) *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 70, art. no. S33, DOI: 10.1093/pasj/psx129
18. Miyaoka, K., Okabe, N., Kitaguchi, T., Oguri, M., Fukazawa, Y., Mandelbaum, R., Medezinski, E., Babazaki, Y., Nishizawa, A.J., Hamana, T., Lin, Y.-T., Akamatsu, H., Chiu, I.-N., Fujita, Y., Ichinohe, Y., Komiyama, Y., Sasaki, T., Takizawa, M., Ueda, S., Umetsu, K., Coupon, J., Hikage, C., Hoshino, A., Leauthaud, A., Matsushita, K., Mitsuishi, I., Miyatake, H., Miyazaki, S., More, S., Nakazawa, K., Ota, N., Sato, K., Spergel, D., Tamura, T., Tanaka, M., Tanaka, M.M., Utsumi, Y., "Erratum to: Multiwavelength study of X-ray luminous clusters in the Hyper Suprime-Cam Subaru Strategic Program S16A field", (2018) *Publications of the Astronomical Society of Japan*, 70 (3), art. no. 024, DOI: 10.1093/pasj/psy024
19. Miyaoka, K., Okabe, N., Kitaguchi, T., Oguri, M., Fukazawa, Y., Mandelbaum, R., Medezinski, E., Babazaki, Y., Nishizawa, A.J., Hamana, T., Lin, Y.-T., Akamatsu, H., Chiu, I.-N., Fujita, Y., Ichinohe, Y., Komiyama, Y., Sasaki, T., Takizawa, M., Ueda, S., Umetsu, K., Coupon, J., Hikage, C., Hoshino, A., Leauthaud, A., Matsushita, K., Mitsuishi, I., Miyatake, H., Miyazaki, S., More, S., Nakazawa, K., Ota, N., Sato, K., Spergel, D., Tamura, T., Tanaka, M., Tanaka, M.M., Utsumi, Y., "Multiwavelength study of X-ray luminous clusters in the Hyper

- Suprime-Cam Subaru Strategic Program S16A field", (2018) Publications of the Astronomical Society of Japan, 70, art. no. S22, DOI: 10.1093/pasj/psx132
20. Miyazaki, S., Komiyama, Y., Kawanomoto, S., Doi, Y., Furusawa, H., Hamana, T., Hayashi, Y., Ikeda, H., Kamata, Y., Karoji, H., Koike, M., Kurakami, T., Miyama, S., Morokuma, T., Nakata, F., Namikawa, K., Nakaya, H., Nariai, K., Obuchi, Y., Oishi, Y., Okada, N., Okura, Y., Tait, P., Takata, T., Tanaka, Y., Tanaka, M., Terai, T., Tomono, D., Uruguchi, F., Usuda, T., Utsumi, Y., Yamada, Y., Yamanoi, H., Aihara, H., Fujimori, H., Mineo, S., Miyatake, H., Oguri, M., Uchida, T., Tanaka, M.M., Yasuda, N., Takada, M., Murayama, H., Nishizawa, A.J., Sugiyama, N., Chiba, M., Futamase, T., Wang, S.-Y., Chen, H.-Y., Ho, P.T.P., Liaw, E.J.Y., Chiu, C.-F., Ho, C.-L., Lai, T.-C., Lee, Y.-C., Jeng, D.-Z., Iwamura, S., Armstrong, R., Bickerton, S., Bosch, J., Gunn, J.E., Lupton, R.H., Loomis, C., Price, P., Smith, S., Strauss, M.A., Turner, E.L., Suzuki, H., Miyazaki, Y., Muramatsu, M., Yamamoto, K., Endo, M., Ezaki, Y., Ito, N., Kawaguchi, N., Sofuku, S., Taniike, T., Akutsu, K., Dojo, N., Kasumi, K., Matsuda, T., Imoto, K., Miwa, Y., Suzuki, M., Takeshi, K., Yokota, H., "Hyper Suprime-Cam: System design and verification of image quality", (2018) Publications of the Astronomical Society of Japan, 70, art. no. S1, DOI: 10.1093/pasj/psx063
21. Aihara, H., Armstrong, R., Bickerton, S., Bosch, J., Coupon, J., Furusawa, H., Hayashi, Y., Ikeda, H., Kamata, Y., Karoji, H., Kawanomoto, S., Koike, M., Komiyama, Y., Lang, D., Lupton, R.H., Mineo, S., Miyatake, H., Miyazaki, S., Morokuma, T., Obuchi, Y., Oishi, Y., Okura, Y., Price, P.A., Takata, T., Tanaka, M.M., Tanaka, M., Tanaka, Y., Uchida, T., Uruguchi, F., Utsumi, Y., Wang, S.-Y., Yamada, Y., Yamanoi, H., Yasuda, N., Arimoto, N., Chiba, M., Finet, F., Fujimori, H., Fujimoto, S., Furusawa, J., Goto, T., Goulding, A., Gunn, J.E., Harikane, Y., Hattori, T., Hayashi, M., Helminiak, K.G., Higuchi, R., Hikage, C., Ho, P.T.P., Hsieh, B.-C., Huang, K., Huang, S., Imanishi, M., Iwata, I., Jaelani, A.T., Jian, H.-Y., Kashikawa, N., Katayama, N., Kojima, T., Konno, A., Koshida, S., Kusakabe, H., Leauthaud, A., Lee, C.-H., Lin, L., Lin, Y.-T., Mandelbaum, R., Matsuoka, Y., Medezinski, E., Miyama, S., Momose, R., More, A., More, S., Mukae, S., Murata, R., Murayama, H., Nagao, T., Nakata, F., Niida, M., Niikura, H., Nishizawa, A.J., Oguri, M., Okabe, N., Ono, Y., Onodera, M., Onoue, M., Ouchi, M., Pyo, T.-S., Shibuya, T., Shimasaku, K., Simet, M., Speagle, J., Spergel, D.N., Strauss, M.A., Sugahara, Y., Sugiyama, N., Suto, Y., Suzuki, N., Tait, P.J., Takada, M., Terai, T., Toba, Y., Turner, E.L., Uchiyama, H., Umetsu, K., Urata, Y., Usuda, T., Yeh, S., Yuma, S., "First data release of the Hyper Suprime-Cam Subaru Strategic Program", (2018) Publications of the Astronomical Society of Japan, 70 (Special Issue 1), art. no. S8, DOI: 10.1093/pasj/psx081
22. Aihara, H., Arimoto, N., Armstrong, R., Arnouts, S., Bahcall, N.A., Bickerton, S., Bosch, J., Bundy, K., Capak, P.L., Chan, J.H.H., Chiba, M., Coupon, J., Egami, E., Enoki, M., Finet, F., Fujimori, H., Fujimoto, S., Furusawa, H., Furusawa, J., Goto, T., Goulding, A., Greco, J.P., Greene, J.E., Gunn, J.E., Hamana, T., Harikane, Y., Hashimoto, Y., Hattori, T., Hayashi, M., Hayashi, Y., Helminiak, K.G., Higuchi, R., Hikage, C., Ho, P.T.P., Hsieh, B.-C., Huang, K., Huang, S., Ikeda, H., Imanishi, M., Inoue, A.K., Iwasawa, K., Iwata, I., Jaelani, A.T., Jian, H.-Y., Kamata, Y., Karoji, H., Kashikawa, N., Katayama, N., Kawanomoto, S., Kayo, I., Koda, J., Koike, M., Kojima, T., Komiyama, Y., Konno, A., Koshida, S., Koyama, Y., Kusakabe, H., Leauthaud, A., Lee, C.-H., Lin, L., Lin, Y.-T., Lupton, R.H., Mandelbaum, R., Matsuoka, Y., Medezinski, E., Mineo, S., Miyama, S., Miyatake, H., Miyazaki, S., Momose, R., More, A., More, S., Moritani, Y., Oriya, T.J.M., Morokuma, T., Mukae, S., Murata, R., Murayama, H., Nagao, T., Nakata, F., Niida, M., Niikura, H., Nishizawa, A.J., Obuchi, Y., Oguri, M., Oishi, Y., Okabe, N., Okamoto, S., Okura, Y., Ono, Y., Onodera, M., Onoue, M., Osato, K., Ouchi, M., Price, P.A., Pyo, T.-S., Sako, M., Sawicki, M., Shibuya, T., Shimasaku, K., Shimono, A., Shirasaki, M., Silverman, J.D., Simet, M., Speagle, J., Spergel, D.N., Strauss, M.A., Sugahara, Y., Sugiyama, N., Suto, Y., Suyu, S.H., Suzuki, N., Tait, P.J., Takada, M., Takata, T., Tamura, N., Tanaka, M.M., Tanaka, M., Tanaka, M., Tanaka, Y., Terai, T., Terashima, Y., Toba, Y., Tominaga, N., Toshikawa, J., Turner, E.L., Uchida, T., Uchiyama, H., Umetsu, K., Uruguchi, F., Urata, Y.J., Usuda, T., Utsumi, Y., Wang, S.-Y., Wang, W.-H., Wong, K.C., Yabe, K., Yamada, Y., Yamanoi, H., Yasuda, N., Yeh, S., Yonehara, A., Yuma, S., "The Hyper Suprime-Cam SSP survey: Overview and survey design", (2018) Publications of the Astronomical Society of Japan, 70 (Special Issue 1),

<学会発表>

国際会議

1. Takehiro Shimaoka, Satoshi Koizumi, Manobu Tanaka, “Charge transport characteristic in diamond pn diodes”, 12th New Diamond and Nano Carbon conference (NDNC 2018), Flagstaff, Arizona, 2018/5/20-24.
2. M. J. Kholili^{A, B}, A. Hara^{A, B}, T. Shimaoka^{C, T}, Kishishita^B, S. Koizumi^C, A. Traoré^{D, E}, T. Makino^D, S. Yamasaki^D, Y. Fujii^B, H. Nishiguchi^B, M. M. Tanaka, “New Type of Diamond Particle Detector TCAD Simulation”, International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2018), January 23-26, 2018 in KEK

国内会議

1. M. J. Kholili^{A, B}, A. Hara^{A, B}, T. Shimaoka^{C, T}, Kishishita^B, S. Koizumi^C, A. Traoré^{D, E}, T. Makino^D, S. Yamasaki^D, Y. Fujii^B, H. Nishiguchi^B, M. M. Tanaka, “Comparison of Experimental Data and TCAD Simulation of Diamond-Based Particle Detector and Proposal of 3D-Contact Diamond Detector”, JPS Autumn Meeting. Shinshu University Sept 14-17, 2018

招待講演

1. 田中真伸, “センサーの性能を引き出す高集積化技術”, 物質構造科学研究所研究会: 量子ビームによる物質生命科学のための検出器開発, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2018年1月17日
2. 田中真伸, “加速器科学における計測制御システムのトレンドと半導体技術”, DAFS(日本半導体商社協会)新技術・応用研究委員会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2018年3月2日.

4.2 競争的資金獲得状況

4.2 競争的資金獲得状況（平成 30 年度）

研究者	予算区分	種目	研究課題	予算額 (千円)	備考
中村潤児	受託研究	NEDO 超先端材料 超高速開発基盤技 術プロジェクト	バイオマス原料の機能性化成品化	1,000	
中村潤児	科学研究費 補助金	基盤研究(A)	窒素ドーパカーボン触媒の機能解明と ボトムアップ合成	8,600	
中村潤児	科学研究費 補助金	特別研究員奨励費	3D グラフェンおよび非金属ナノ粒子か らなる白金フリー燃料電池電極触媒	900	
中村潤児	科学研究費 補助金	特別研究員奨励費	二酸化炭素の還元によるグリーン燃料 製造のための不均一系電極触媒の開発	200	
中村潤児	助成金	TIA かけはし	白金フリー燃料電池カーボン触媒イノベ ーション	1,500	
武安光太郎	助成金	筑波大学研究基盤 支援プログラム A	自発的電気化学反応を利用した新規低 温アルコール合成システム	1,000	
神原貴樹	科学研究費 補助金	基盤研究(B)	繰り返し構造秩序の制御を可能にする 酸化クロスカップリング重合法の開発	3,400	
神原貴樹	科学研究費 補助金	挑戦的研究 (萌芽)	分子量制御とブロック共重合を可能に する直接的アリアル化重合の開発	3,800	
神原貴樹	共同研究	三菱瓦斯化学(株)	硫黄ハイブリッドポリマーの 赤外光学材料への応用	800	
神原貴樹	受託事業費	J S R(株)	機能性色素の開発に関する学術指導	300	
神原貴樹	共同研究	東京工業大学 (物質・デバイス領 域共同研究拠点)	藻類産生油成分からプラスチックを合 成する錯体触媒に関する研究	100	
神原貴樹	つくば産学 連携強化プ ロジェクト	合わせ技ファンド	簡便で環境に優しい高分子 半導体合成技術の開発	1,000	
桑原純平	科学研究費 補助金	新学術領域研究	三成分連結反応を用いた 多様な π 電子系の構築	2,000	
桑原純平	科学研究費 補助金	基盤研究(C)	共役高分子材料の開発を加速する 効率的合成	1,160	
桑原純平	共同研究	日立化成 (株)	有機 EL 用アリアルアミンポリマ合成 に関する研究	600	
桑原純平	つくば産学 連携強化プ ロジェクト	合わせ技ファンド	藻類オイルと硫黄を原料とする 赤外透過材料の開発	1,000	
鍋島達弥	科学研究費 補助金	基盤研究(B)	ラセン超分子ユニットを利用した段階 的な超分子構築と機能	5,781	
鍋島達弥	科学研究費 補助金	基盤研究(A)	光機能性ポリマー球体の高次連結によ る光学メタマテリアルの開発	750	
中村貴志	科学研究費 補助金	新学術領域研究	非対称化を伴う配位駆動自己集積によ る複雑巨大分子の構造と機能開拓	2,000	
中村貴志	科学研究費 補助金	若手研究(B)	置換活性な配位サイトを集積したナノ 空間の創出と特異的分子変換	1,700	
松岡亮太	科学研究費 補助金	研究活動スタート 支援	可逆に剛直性が変化する金属錯体ナノ ワイヤ・ナノシートの開発	1,000	
鍋島達弥	寄付金	Nanoview(株)	機能性色素素材の開発	891	
鍋島達弥	助成金	三菱財団	らせん型ジピリン典型元素錯体を利用 した不斉情報発信分子素子の創製	2,346	

中村貴志	助成金	徳山科学技術振興財団	配位結合による分子多点認識に基づく環状分子の波状積層体構築と機能開拓	2,000	平成 29-30 年度
中村貴志	助成金	有機合成化学協会 日産化学工業研究 企画賞	剛直な環状骨格を有する多重修飾シクロデキストリンの合成と分子認識場の創出	450	平成 29-30 年度
中村貴志	助成金	野口研究所 野口遵研究助成金	基質が結合する配位サイトを集積した大環状錯体の創製と特異的多量化反応	2,200	
松岡亮太	助成金	マツダ財団	鎖の撚りあわせにより可逆に剛直性が変化する機能性ナノシートの開発	1,500	平成 29-30 年度
松岡亮太	助成金	小笠原科学技術振興財団	分子のねじれで可逆に機能を変えるナノワイヤ・ナノシートの開発	1,000	
松岡亮太	助成金	稲盛財団	分子鎖の撚りあわせを駆使した可変柔軟性ナノシートの創製	1,000	
松岡亮太	助成金	池谷科学技術振興財団	血液と反応して強度を増すナノ絆創膏の開発	1,500	
山本泰彦	科学研究費補助金	基盤研究(B)	水分子によるヘム核酸複合体の酸化触媒作用調節機構の解明と機能設計への応用	2,900	
山本泰彦	日本学術振興会	二国間交流事業共同研究セミナー	ヘム- DNA 複合体における酸化触媒作用発現機構の解明と新規機能性核酸の創製	2,400	
山本洋平	科学研究費補助金	基盤研究(A)	光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発	6,500	
山本洋平	科学研究費補助金	国際共同研究加速基金	発光性および誘電性ポリマーナノ粒子による新しいフォトニック結晶の構築	366	
山本洋平	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募研究)	様々な励起プロセスを介した π 電子球体への発光閉じ込めと共鳴発光の変調	3,000	
山本洋平	日本学術振興会	2 国間共同研究	Electrically driven semiconducting polymer whispering gallery mode lasers and its applications in nanooptics	1,960	
山本洋平	助成金	TIA かけはし	最先端光材料・光テクノロジー国際研究拠点形成に向けた TIA 連携	1,500	
山本洋平	助成金	プレ戦略イニシアティブ	光と物質・生命科学のアンサンブルによる新現象の発掘と解明	500	
近藤剛弘	科学研究費補助金	基盤研究(B)	ホウ素を基盤とした新規 2 次元化合物の創成	5,720	
近藤剛弘	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	ホウ化水素シートを用いた新規触媒群の創出	1,950	
近藤剛弘	助成金	公益財団法人 小笠原科学技術振興財団 平成 30 年度一般研究助成	ホウ素と硫黄で構成される新規二次元シート物質の開発とその機能評価	4,000	
近藤剛弘	助成金	公益財団法人 村田学術振興財団 2018 年度研究助成	水素含有量で制御される新規ポロファンシートの電子状態と特異的物性の解明	2,000	
近藤剛弘	助成金	一般財団法人サムコ科学技術振興財団 平成 30 年度第 2 回 薄膜技術に関する研究助成	ホウ化水素シート薄膜の生成とその電気的特性の評価	2,000	
近藤剛弘	助成金	公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 平成 30 年度熊谷研究助成表彰	軽元素で構成される新しい水素貯蔵材料の開発	1,000	
辻村清也	科学研究費補助金	研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)	バイオ燃料電池を搭載したウェアラブルヘルスケアデバイスの創成	7,693	

辻村清也	科学研究費補助金	基盤研究(B)	運動時の汗に含まれる糖・乳酸・電解質の自己駆動リアルタイムモニタリングシステム	350	
辻村清也	科学研究費補助金	基盤研究(B)	微小空間内環境制御を基軸とした酸化還元酵素の超活性化	6,100	
辻村清也	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	メタン生成触媒を用いた革新的バイオガス生産システムの創製	500	
辻村清也	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	バイオ燃料電池用電極の分子デザイン	500	
辻村清也	共同研究		電気化学式バイオセンサに関する研究	1,200	
辻村清也	寄附金		臨床診断用酵素の電気化学的評価および評価	900	
辻村清也	寄附金		バイオ燃料電池の研究に対する研究助成	500	
辻村清也	共同研究		微生物燃料電池高効率化のための電極修飾技術の開発	982	
辻村清也	学術指導			460	
守友 浩	共同研究	フォカスシステムズ(株)	三次電池の実装	18,200	
守友 浩	寄附金	フォカスシステムズ(株)	三次電池の実装を目指して	10,000	
守友 浩	科学研究費補助金	基盤研究(A)	イオン注入に伴い局所構造をその構造発展の解明	9,100	
守友 浩	調査研究	TIA かけはし	モバイル発電器の科学基盤の構築と高効率化	750	
守友 浩	拠点形成	プレ戦略イニシアティブ	次世代物質・デバイス戦略開発拠点	1,000	
丹羽秀治	調査研究	TIA かけはし	放射光 X 線を用いた革新的二次電池材料の設計に向けた調査研究	100	
西堀英治	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募研究)	ソフトクリスタルの放射光その場構造観測	5,070	
笠井秀隆	科学研究費補助金	若手研究	実験電子密度による層状遷移金属ダイカルコゲナイドの層間相互作用の研究	4,030	
都倉康弘	科学研究費補助金	基盤研究(C)	散逸を伴う量子状態制御・測定の研究	1,000	
都倉康弘	受託研究	CREST-JST	光子-電子スピン量子変換理論	9,500	
初貝安弘	科学研究費補助金	基盤研究(S)	トポロジカル相でのバルク・エッジ対応の多様性と普遍性: 固体物理を越えて分野横断へ	50,700	
初貝安弘	科学研究費補助金	挑戦的研究(萌芽)	四元数のトポロジカル相での意義の解明への挑戦: 多体問題と時間反転の破れ	1,040	
柳原英人	委託研究	JST 産学共創基礎基盤研究プログラム	電子論に基づいたフェライト磁石の高磁気異方性化指針の確立	13,853	
柳原英人	委託研究	JST ASTEP	高速スイッチング電源用パワーインダクタ開発のための講習会・磁気測定装置の開発	18,200	

柳原英人	委託研究	NEDO 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発	レアアースを使わない新磁石の開発 「FeNi 超格子磁石材料の研究開発」	5,940	
羽田真毅	科学研究費補助金	若手研究(B)	超高速電子線回折法を用いた「水」の相転移構造ダイナミクスの直接観察	1,400	
羽田真毅	科学研究費補助金	新学術領域研究(公募研究)	テーブルトップ型超高速電子線を用いたソフトクリスタルの光誘起現象の動画撮影	1,900	
羽田真毅	文部科学省	卓越研究員事業	極短パルス電子線を用いた物質の構造ダイナミクス研究の展開	8,000	
羽田真毅	科学研究費補助金	特別推進研究分担	光と物質の一体的量子力学が生み出す新しい光誘起協同現象物質開拓への挑戦	500	
羽田真毅	科学研究費補助金	基盤研究(B)分担	引張強度 6GPa を超える超高強度・超軽量カーボンナノチューブ紡績糸の創製	150	
上殿明良	科学研究費補助金	新学術領域研究(研究領域提案型)	陽電子消滅による結晶特異構造のキャリア捕獲・散乱ダイナミクスの評価	8,500	
上殿明良	新エネルギー・産業技術総合開発機構	低炭素社会を実現する次世代パワーエレクトロニクスプロジェクト	研究開発項目④ GaN パワーデバイス等の実用化加速技術開発(2) GaN 等の新規用途開拓の推進 GaN 物性を最大限に発揮させる最適なパワーデバイス構造の確立とその工業的な製造プロセスに繋がる絶縁層形成技術の研究開発	4,174	
上殿明良	内閣府	戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)	次世代パワーエレクトロニクス/GaN に関する拠点型共通基盤技術開発/ GaN 縦型パワーデバイスの基盤技術開発 陽電子消滅法による GaN パワーデバイスプロセスの評価	3,000	
上殿明良	内閣府	戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)	構造材料の未活用情報を取得する先端計測技術開発 イオン加速器を中心とした先端計測技術開発	20,580	
上殿明良	文科省	省エネルギー社会の実現に資する次世代半導体研究開発	陽電子消滅を用いた空孔型欠陥の評価手法の開発	10,751	
只野 博	科学研究費補助金	基盤研究(C)	可変容量直列補償回路を用いた高効率非接触給電システム	650	
只野 博	受託研究	SIP/次世代パワーエレクトロニクス	高電圧高電力密度高効率モータ駆動回路の研究開発	8,802	
岩室憲幸	受託研究	SIP/次世代パワーエレクトロニクス(再委託)	SiC に関する拠点型共通基盤技術開発/SiC 次世代パワーエレクトロニクスの統合的研究開発	21,100	
佐々木正洋	つくば産学連携強化プロジェクト	合わせ技ファンド	金属元素添加による表面改質に基づいた超高品位 4H-SiC 溶液成長法の開発	1,000	
佐々木正洋	連携プログラム探索事業	TIA かけはし	非蒸発型ゲッターコーティングによる真空排気技術の革新的展開	200	
藤ノ木享英(梅田享英)	科学研究費補助金	基盤研究(B)	ワイドギャップ半導体(SiC および GaN) MOS 界面欠陥の電子スピン共鳴分光同定	3,000	
大島武	科学研究費補助金	基盤研究(A)	炭化ケイ素半導体デバイス中の単一光子源の量子状態計測	2,000	梅田配分額

清水三聡 (上殿明良)	助成金	NEDO	GaN 物性を最大限に発揮させる最適なパワーデバイス構造の確立とその工業的な製造プロセスに繋がる絶縁膜形成技術の研究開発	4,800	筑波大配分額(上殿先生とシェア)
櫻井岳暁	受託研究費	NEDO「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発/太陽電池セル、モジュールの共通基盤技術開発」	C I S 太陽電池高性能化技術の研究開発(結晶欠陥の検出と同等、欠陥密度低減化技術開発支援)	14,878	
櫻井岳暁	科学研究費補助金	基盤研究(C)	光・磁気局所解析法による有機半導体粒界物性評価ならびに粒界エンジニアリング	650	
Monirul Islam	科学研究費補助金	基盤研究(C)	Study of group-IVB metal doped BiVO4 thin-films for development of a highly efficient Z-Scheme photocatalyst	1,300	櫻井岳暁
奥村宏典	科学研究費補助金	若手研究(B)	超高耐圧素子実現に向けた窒化アルミニウム素子作製の基盤技術の構築	1,690	
奥村宏典	助成金	TIA かけはし	高放射線耐性半導体光検出器の実現のための調査研究	100	
田中真伸	科学研究費補助金	基盤研究(B)	ダイヤモンドを用いた次世代半導体ピクセル検出器の開発と高性能化研究	17,680	
田中真伸	産業技術総合開発機構	英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業(戦略的原子力共同研究プログラム)	先端計測技術の融合で実現する高耐放射線燃料デブリセンサーの研究開発	43,992	
田中真伸	科学研究費補助金	基盤研究(A)	Si-APD ピクセル X 線検出器の高性能化による放射光ナノ秒連続測定	43,290	

4.3 共同研究

研究者	相手先	期間	内容	備考
中村潤児	南開大学(中国)	2003～現在	金属表面での触媒反応の理論的研究	
中村潤児	産業技術総合研究所	2011～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	NIMS	2015～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	慶應義塾大学	2016～現在	炭素系触媒の機能解析	
中村潤児	東京大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	大阪大学	2012～現在	メタノール合成触媒の表面科学的研究	
中村潤児	デュースブルク・エッセン大学(ドイツ)	2012～現在	金属ナノ粒子の触媒応用	
神原貴樹	東京工業大学	2007～現在	新奇有機金属錯体及び機能性高分子の開発に関する研究	
神原貴樹	富山大学	2007～現在	高選択的分離機能性樹脂・配位子の開発に関する研究	
神原貴樹	物質・材料研究機構	2012～現在	高分子半導体のデバイス機能評価に関する研究	
神原貴樹	産業技術総合研究所	2015～現在	藻類オイルのバイオリファイナリーに関する研究	
鍋島達弥	Nanoview(株)	2016～現在	機能性色素材料の開発	
山本泰彦	長岡工業高等専門学校	2000～現在	化学修飾を通じたヘムの電子構造調節とヘム関連分子の研究への応用	
山本泰彦	奈良先端科学技術大学院大学	2010～現在	ヘムタンパク質の機能解析	

山本泰彦	高エネルギー加速器研究機構	2016～現在	ヘム関連分子のX線結晶構造解析	
山本泰彦	宮崎大学	2016～現在	四重鎖 RNA の研究	
山本泰彦	Simon Fraser Univ. (カナダ)	2017～現在	機能性核酸の創製	
山本洋平	物質・材料研究機構	2012～現在	ペプチド固相合成と自己組織化	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロ球体の顕微蛍光計測	
山本洋平	物質・材料研究機構	2014～現在	高分子マイクロディスクアレイ	
山本洋平	東京工業大学	2014～現在	π 共役デンドリマーの自己組織化	
山本洋平	東京工業大学	2017～現在	AIE ポリマーマイクロ共振器の化学センシング	
山本洋平	大阪大学	2012～現在	高分子集合体のマイクロ波電導度測定	
山本洋平	大阪大学	2016～現在	ドナーアクセプター分子の集合化	
山本洋平	産業技術総合研究所	2015～現在	高分子マイクロ球体のフェムト秒分光	
山本洋平	神奈川大学	2015～現在	有機マイクロ結晶レーザー	
山本洋平	立教大学	2016～現在	マイクロ共振器の光スイッチング	
山本洋平	関西学院大学	2016～現在	円偏光発光分子の自己組織化	
山本洋平	防衛大学校	2017～現在	柔軟性結晶分子の光機能	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2012～現在	高分子球体の顕微蛍光計測	
山本洋平	Duisburg-Essen 大学 (ドイツ)	2014～現在	金属ナノ粒子とペプチドの複合化	
山本洋平	Heidelberg 大学	2017～現在	ポーラス分子集合体による化学センサー	
山本洋平	Leibniz 光学研究所	2016～現在	マイクロ共振器のプラズモン効果	
山本洋平	Eindhoven 工科大学	2017～現在	円偏光発光ポリマーの自己組織化	
山本洋平	Malaga 大学	2017～現在	共役ポリマー集合体のラマン分光	
山本洋平	Strasbourg 大学	2017～現在	マイクロ結晶共振器の時間分解発光特性	
山本洋平	台湾国立清華大学	2015～現在	共役ブロックコポリマーの自己組織化	
山岸 洋	東京大学	2018～現在	自己修復性多孔質結晶の開発	
山岸 洋	大阪大学	2018～現在	お椀状分子の開発	
近藤剛弘	University College London (英国)	2018—現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	McGill University (カナダ)	2018—現在	ホウ化水素シートの電池応用に関する研究	
近藤剛弘	Universidad Autónoma de Madrid (スペイン)	2017—現在	メタン分子線散乱に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015—現在	共有結合性の新規二次元物質の開発とその基盤研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2015—現在	ホウ化水素シートの光応答特性に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2016—現在	硫化ホウ素シート合成およびホウ化水素シートの電気特性に関する研究	
近藤剛弘	東京工業大学	2018—現在	硫化ホウ素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京大学	2017—現在	ホウ化水素シートの電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2017—現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	東京農工大学	2015—現在	炭素ドープホウ化水素シートの構造と電子状態に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2016—現在	硫化ホウ素シート合成に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2018—現在	硫化ホウ素シートの熱電特性に関する研究	
近藤剛弘	物質・材料研究機構	2012—現在	酸素分子線散乱に関する研究	
近藤剛弘	高知工科大学	2013—現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの電子顕微鏡観察とその解析	
辻村清也	東京理科大学	2011～現在	ウェアラブルデバイスの研究開発	
辻村清也	理化学研究所	2015～現在	酸化還元酵素の開発	
辻村清也	群馬大学	2011～現在	多孔質炭素に関する研究	
辻村清也	東京農工大学	2014～現在	酵素電極に関する研究	

辻村清也	CNRS (フランス)	2016～現在	酵素電極に関する研究	
辻村清也	クイーンズランド大学 (オーストラリア)	2014～現在	微生物燃料電池に関する研究	
辻村清也	グルノーブル・アルプ大学 (フランス)	2015～現在	分子技術を活用した酵素燃料電池に関する研究	
辻村清也	佐賀大学	2016～2018	分子技術を活用した酵素燃料電池に関する研究	
辻村清也	CNRS ポールパスカル研究所 (フランス)	2011～現在	レドックスポリマーに関する研究	
辻村清也	産業技術総合研究所	2016～現在	補酵素の電気化学に関する研究	
辻村清也	産業技術総合研究所	2016～現在	レドックスフロー電池に関する研究	
辻村清也	岡山大学	2016～2018	分子技術を活用した酵素燃料電池に関する研究	
守友 浩	群馬高専	H27～	熱発電セル	
守友 浩	高エネルギー加速器研究機構	H27～	X線吸収	
守友 浩	産業技術総合研究所	H27～	熱発電セル	
守友 浩	物質・材料研究機構	H27～	ナノプローブ	
守友 浩	物質・材料研究機構	H27～	熱発電セル	
守友 浩	高輝度光科学研究センター	H27～	時間分解回折	
守友 浩	高輝度光科学研究センター	H27～	X線マイクロプローブ	
守友 浩	高輝度光科学研究センター	H27～	EXAFS	
守友 浩	台湾放射光	H27～	RIXS	
丹羽秀治	高輝度光科学研究センター	H27～	RIXS	
丹羽秀治	台湾放射光	H27～	RIXS	
丹羽秀治	産業技術総合研究所	H28～	二次電池の放射光解析に関する研究	
丹羽秀治	東京大学	H28～	同上	
丹羽秀治	高エネルギー加速器研究機構	H28～	同上	
丹羽秀治	物質・材料研究機構	H28～	同上	
丹羽秀治	量研機構	H27～	高分解能 XAFS による二次電池材料の研究	
小林 航	物質・材料研究機構	H27～	TEM	
小林 航	CRISMAT	H27～	二次電池材料	
西堀英治	西オーストラリア大学 (オーストラリア)	2014～現在	実験電子密度の解析法開発の研究	
西堀英治	オーフス大学 (デンマーク)	2000～現在	エネルギー材料の放射光を利用した構造科学研究	
西堀英治	桂林電子科技大学 (中国)	2013～現在	VO ₂ ナノ粒子および熱電変換材料の構造評価	
西堀英治	東京大学	2005～現在	ドナー・アクセプター共役接合錯体の構造決定の研究	
西堀英治	東京大学	2014～現在	金属錯体の機能と構造相関	
西堀英治	日本大学	2008～現在	単成分からなる分子性金属の物理と構造相関	
西堀英治	理化学研究所	2014～現在	スキルミオン結晶の圧力効果	
西堀英治	広島大学 九州大学	2015～現在	天然鉱物熱電変換材料の構造研究	
西堀英治	東北大学	2016～現在	超臨界ナノ材料合成のその場観察	
西堀英治	東北大学	2017～現在	新規超伝導体の構造決定	
西堀英治	東北大学	2018～現在	導電性金属錯体の構造決定	
西堀英治	大阪大学	2018～現在	バイポクロミズムの放射光その場観察	

西堀英治	名古屋工業大学	2018～現在	ベイボクロミズムの放射光その場観察	
西堀英治	関西学院大学	2018～現在	多孔性金属錯体の構造決定	
初貝安弘	茨城大学	2011～現在	バルク・エッジ対応の理論	
初貝安弘	東邦大学	2007～現在	トポロジカル系の数値的研究	
初貝安弘	広島大学	2013～現在	トポロジカル絶縁体の研究	
初貝安弘	京都大学	2014～現在	冷却原子系のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	東京大学	2017～現在	フォトニック結晶とフォノニック結晶のトポロジカル現象の研究	
初貝安弘	物質・材料研究機構	2008～現在	電子状態計算におけるトポロジカルな量の理論	
羽田真毅	東京工業大学	2013～2018	時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	東京工業大学	2018～現在	スピン偏極型時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	京都大学	2015～現在	時間分解電子線回折装置の開発	
羽田真毅	九州大学	2016～現在	時間分解電子線回折法と時間分解赤外法の融合	
羽田真毅	岡山大学	2014～現在	酸化グラフェンの構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	京都大学	2016～現在	FLAP の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	東京大学	2017～現在	アゾベンゼン液晶の構造ダイナミクス計測	
羽田真毅	The Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter	2018～現在	時間分解電子線回折法を用いたスピנקロスオーバー物質の構造ダイナミクス計測	
上殿明良	IMEC	2018	陽電子消滅法によるデバイス材料に関する研究	
上殿明良	SONY	2018	陽電子消滅法による半導体結晶欠陥に関する研究	
上殿明良	ニューフレア	2018	陽電子消滅法による半導体デバイス材料に関する研究	
上殿明良	つくばマテリアルリサーチ	2018	陽電子消滅法による材料に関する研究	
岩室憲幸	産業技術総合研究所	2018.4～2019.3	SBD 内蔵 SIC トレンチ MOSFET の研究	
佐々木正洋 (分担)	日立ハイテクノロジーズ	2018～2020	(特別共同研究事業、及び関連する共同研究) 次世代 SEM 基盤技術の開発	
梅田享英	産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター (SiC)	2011～現在	SiC-MOS 界面欠陥評価	
梅田享英	産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター (GaN)	2017～現在	GaN-MOS 界面欠陥評価	
梅田享英	富士電機(株)	2016～現在	GaN 欠陥評価	
梅田享英	京都大学	2014～現在	SiC-MOS 界面欠陥評価	
梅田享英	大阪大学	2017～現在	SiC-MOS 界面欠陥評価	
梅田享英	東京工業大学	2018～現在	SiC-MOS 界面欠陥研究 (理論計算)	
梅田享英	物質・材料研究機構	2015～2018	SiC-MOS 界面欠陥研究 (理論計算)	
梅田享英	物質・材料研究機構	2016～現在	ダイヤモンド欠陥評価	
櫻井岳暁	プリンストン大学 (アメリカ)	2015～現在	有機薄膜太陽電池界面の研究	
櫻井岳暁	産業技術総合研究所	2004～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	ソーラーフロンティア(株)	2012～現在	カルコゲン系太陽電池の欠陥の研究	
櫻井岳暁	甲南大学	2017～現在	光触媒に関する研究	

奥村宏典	MIT 大学 (米国)	2016-現在	窒化アルミニウムトランジスタの作製	
奥村宏典	Aalto 大学 (フィンランド)	2016-2018	窒素極性面窒化アルミニウム結晶成長	
奥村宏典	Linkoping 大学 (スウェーデン)	2017-現在	高濃度 Si 添加窒化アルミニウム結晶成長	
奥村宏典	佐賀大学	2017-2018	酸化ガリウム高出力トランジスタの作製	
奥村宏典	大阪大学	2018	窒化ガリウム・マッハツェンダ干渉計の作製	
奥村宏典	産業技術総合研究所	2018-現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	物質・材料研究機構	2018-現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	高エネルギー加速器研究機構	2018-現在	高放射線耐性半導体光検出器	
奥村宏典	A 社	2017-現在	窒化アルミニウムの高温熱処理	
奥村宏典	B 社	2018-現在	窒化アルミニウムへのイオン注入	
奥村宏典	C 社	2018-現在	酸化ガリウム大電流トランジスタの作製	
田中真伸	量子科学技術研究 開発機構	2018~現在	ワイドバンドギャップ半導体を用いた高効率 放射線検出器の開発に関する研究	
田中真伸	京都大学	2018~現在	ダイヤモンド・原子スイッチ等次世代センサ ーエレクトロニクスデバイス基盤技術の中性 子線応答に関する研究	
田中真伸	山形大学	2018~現在	有機 TFT を使用した粒子線及び光検出デバイ スの開発	
田中真伸	北海道大学	2018~現在	ダイヤモンドピクセル検出器の電荷収集効率 向上と耐放射線に関する研究	
センター内連携				
研究者	相手先	期間	内容	備考
神原貴樹	桑原純平 安田剛 (客員)	2012~現在	高分子半導体のデバイス機能評価に関する研究	
鍋島達弥	山本洋平 中村貴志	2015~現在	発光性ジピリン錯体含有高分子の研究	
山本洋平	神原貴樹 桑原純平	2012~現在	共役ポリマー光共振器の開発	
山本洋平	中村潤児 近藤剛弘	2014~現在	酸化グラフェン-ペプチド-金属ナノ粒子複 合体による光触媒効果	
小島隆彦	山本洋平	2018~現在	ペプチド-金属ナノ粒子複合体の電気化学触 媒特性	
中村潤児	武安光太郎 近藤剛弘	現在	白金代替の燃料電池電極触媒として機能する 窒素ドーブ炭素材料に関する研究、銅系触媒 表面における二酸化炭素からのメタノール合 成のメカニズムに関する研究など	
近藤剛弘	中村潤児 藤谷忠博	現在	ホウ化水素シートの触媒特性、藻類産性油の 熱分解と触媒転換など	
近藤剛弘	西堀英治	現在	硫化ホウ素シート、ホウ化水素シートの構造 に関する基礎科学的研究	
近藤剛弘	岡田晋	現在	ホウ化水素シートの構造と電子状態に関する 基礎科学的研究	
西堀英治	鍋島達弥	2016~現在	大型分子性物質の構造解析に関する研究	
西堀英治	近藤剛弘 中村潤児	2015~現在	ボロン新材料の構造評価に関する研究	
西堀英治	守友浩	2014~現在	電池材料の電子密度解析に関する研究	
羽田真毅	重田育照	2017~現在	FLAP の構造ダイナミクス計測 (実験と計算の融合研究)	

上殿明良	櫻井岳暁	2018	陽電子消滅による CIGS の評価	
上殿明良	奥村宏典	2018	陽電子消滅による AlN の評価	
梅田享英	産業技術総合研究所 先進パワーエレクトロニクス研究センター (ダイヤモンド研究グループ)	2016～現在	ダイヤモンド欠陥評価	
梅田享英	量子科学技術研究開発機構 大島武	2011～現在	SiC およびダイヤモンドの照射欠陥および単一光子源の研究	
梅田享英	磯谷順一	2017～現在	ダイヤモンド NV センターの研究	
梅田享英	上殿明良	2017～現在	GaN 欠陥評価	
櫻井岳暁	産業技術総合研究所 牧野俊晴	2017～現在	ダイヤモンドの欠陥の研究	

4.4 研究生等の受け入れ

受入教員	氏名・職名・学年	国籍	受け入れ期間	備考
中村潤児	Denise Rein (博士課程学生)	ドイツ	2018年4月～5月	
中村潤児	Stephanie Becker (博士課程学生)	ドイツ	2018年4月～5月	
中村潤児	Sissy Puthenkalam (博士課程学生)	ドイツ	2018年6月～8月	
中村潤児	Marc Labusch (博士課程学生)	ドイツ	2018年6月～8月	
神原貴樹	陳俊暉 (外国人研究生)	中国	2018年10月～2019年3月	
鍋島達弥	CHEN YUKAI 陳宇開	中国	2018.4～2019.3	
鍋島達弥	LYU JIAHAO 呂加豪	中国	2018.4～2018.9	
山本洋平	朱婧・研究生	中国	2018年10月～2019年3月	
山本洋平	胡筋・研究生	中国	2018年10月～2019年3月	
山本洋平	李怡萱・研究生	中国	2018年10月～2019年3月	
山本洋平	Pia Eickelmann・visiting student (Univ. Duisburg- Essen) PhD student	ドイツ	2018年4月～2019年5月	
山本洋平	Zhan-Hong Lin・visiting student (Leibniz Institute of Photonic Technology) PhD student	ドイツ	2018年11月	
辻村清也	Silvia Sato Soto	ペルー	2018/4-2023/3	
辻村清也	Jannatul Morshed	バングラデシュ	2018/10-2023/3	
守友 浩	Arnold Haedharte Widdiarte/ (外国人研究生)	インドネシア	2018年10月～2020年3月.	
守友 浩	薛清龍 (外国人研究生)	中国	2018年6月～2020年3月.	
守友 浩	李思奇 (外国人研究生)	中国	2018年12月～2020年3月.	
櫻井岳暁	張 凱 (外国人研究生)	中国	2018年4月～2019年3月	

櫻井岳暁	何 余露 (外国人研究生)	中国	2018年4月～2019年3月	
櫻井岳暁	Irsa Zurifiqar (外国人研究生)	パキスタン	2018年10月～2019年2月	
櫻井岳暁	Mariana Lima (外国人研究生)	ブラジル	2018年10月～2019年3月	
櫻井岳暁	魏旭波 (外国人研究生)	台湾	2017年10月～2018年3月	
田中真伸	Li Xiaoyu · School of Physical Science University of Chinese Academy of Science · B4	中国	2018.07.01～08.25	

4.5 受賞

受賞者	賞	受賞理由	受賞年月日	備考
中村潤児	平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞 研究部門	表面科学的手法を用いた固体触媒機能の解明に関する研究	2018.4	
今林拓海	TOCAT8 Poster Prize	Vibration-driven reaction of CO ₂ on Cu surface via Eley-Rideal type mechanism	2018.8.9	
茂木智泰	第 122 回触媒討論会 学生ポスター発表賞	銅表面でのフォルメート生成反応のキネティクスとダイナミクス解析	2018.10.3	
中村潤児	触媒学会 2018 年度学会賞 (学術部門)	表面科学的手法によるモデル触媒の活性点および反応機構の解明	2019.3.20	
桑原純平	Polym. J.賞・日本ゼオン賞	Direct Arylation Polycondensation for the Synthesis of Bithiazole-based Conjugated Polymers and Their Physical Properties	2018.5.24	
下山雄人	TGSW Student Excellent Poster Award	The Mechanistic study of cross dehydrogenative coupling reaction	2018. 9.20	
大石修平	高分子学会茨城地区若手会優秀ポスター賞	単体硫黄と藻類産生オイルを原料とする高分子の合成と特性評価	2018.11.1	
鈴木佳太	筑波大学理工学群長表彰	脱水縮合を用いたアジン結有する π 共役高分子の合成	2019.3.25	
中村貴志	日本化学会 第 98 春季年会 (2018) 優秀講演賞(学術) 受賞	置換活性な配位サイトを秩序集積した大環状多核錯体の合成とその超分子形成	2018.4.18	
中村貴志	日本化学会 第 99 春季年会 (2019) 第 33 回若い世代の特別講演会	ユニークな構造をもつ環状多量体の精密合成と機能	2019.3.18	
檜森宗	第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞	ボウル型構造を有する BODIPY 環状三量体による擬ロタキサン形成の速度論的向き選択性	2018.11.14	
北條智大	第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018 優秀ポスター発表賞	環状ジピリン四量体を用いたユニークな亜鉛錯体の合成と性質	2018.11.14	
北條智大	数理物質科学研究科長表彰	柔軟な環状ジピリンおよびその錯体の合成と特異的機能	2019.3.25	
岡田大地	ICSM2018 Best Poster Award	Wavelength-Selective and Photo-Switchable π -Electronic Microlasers	2018. 7. 6	
大木理	ICSM2018 Best Poster Award	Near infrared whispering gallery mode photoluminescence from conjugated polymer blend microsphere resonators	2018. 7. 6	

岩井航平	Interdisciplinary Workshop on Science and Patent (IWP2018) Rafaël Kiebooms Prize	WGM Lasing by Self-Assembled Dendritic Fluorescent Dyes	2018. 9. 21	
大木理	第 33 回高分子学会関東支部茨城地区若手交流会 最優秀ポスター賞	面性不斉 π 共役分子からなる六角形 お椀型マイクロ結晶の異方的成長と 円偏光発光	2018. 11. 1	
岡田大地	レーザー学会学術講演会 第 39 回年次大会 優秀ポスター発表賞	光スイッチ・波長変調を可能とする自 己組織化マイクロ共振器	2019. 1. 13	
大木理	数理物質科学研究科長 賞・修士論文発表優秀賞	光学活性分子による自己組織化マイ クロ構造体の形成と光学特性	2019. 3. 25	
山本洋平	次世代アントレプレナー 育成事業 EDGE-NEXT 最優秀賞	PRIWAYS: Solution Provider for Printing Circuits	2018. 12. 16	
藤田知樹	TIA ナノグリーンサマー スクール奨励賞	超臨界ナノ材料合成の放射光その場 観察	2018/8/31	
佐々木友彰	日本結晶学会ポスター賞	金属の電子密度解析	2018/11/11	
笠井秀隆	筑波大学若手奨励賞	著名論文への掲載	2018/11/26	
藤田知樹	IUCr Young Scientists Award	超臨界ナノ材料合成の放射光その場観察	2018/12/05	
出口裕佳	AsCA2018 Rising Star Award	800K におけるダイヤモンドの電子密 度分布	2018/12/05	
佐々木友彰	数理物質科学研究科長賞		2018/03/25	
出口裕佳	筑波大学学生表彰		2018/03/25	
初貝安弘	平成 30 年度科学技術分野の 文部科学大臣表彰, 科学技術 賞 (研究部門)	トポロジカル相でのバルクエッジ対 応の研究	H30.4.10	
陳敬東	応用物理学会 多元系化 合物・太陽電池研究会年 末講演会・講演奨励賞	化合物薄膜太陽電池の欠陥評価技術 について優れた発表を行ったため	2017.11.18	櫻井岳暁

4.6 学会活動・各種委員など

氏名	役職など	組織	任期	備考
中村潤児	Surface Science 誌 Editorial Board	Elsevier	2012.1～現在	
中村潤児	Surface Science Reports 誌 Editorial Board	Elsevier	2012.1～現在	
中村潤児	触媒学会東日本支部幹事	一般社団法人 触媒学会	2012～現在	
中村潤児	会議委員	TIA ナノグリーン MG 会議	2017.4～現在	
中村潤児	つくば 3E フォーラムタスクフォース	つくば 3E フォーラム	2017.8～現在	
中村潤児	触媒学会代議員	一般社団法人 触媒学会	2018.3～現在	
神原貴樹	関東支部茨城地区幹事	高分子学会	2007 ～現在	
神原貴樹	客員研究員・兼任	産業技術総合研究所	2009 ～現在	
桑原純平	客員研究員・兼任	産業技術総合研究所	2009 ～現在	
鍋島達弥	TREMS センター長	TREMS センター	2015.4～2019.3	
鍋島達弥	会長	ホストゲスト・超分子化学研究会	2008.5～現在	
鍋島達弥	常任理事	基礎有機化学会	2001.9～現在	
鍋島達弥	副会長	基礎有機化学会	2018.9.7～現在	
鍋島達弥	関東支部幹事	有機合成化学協会	2016.2～現在	

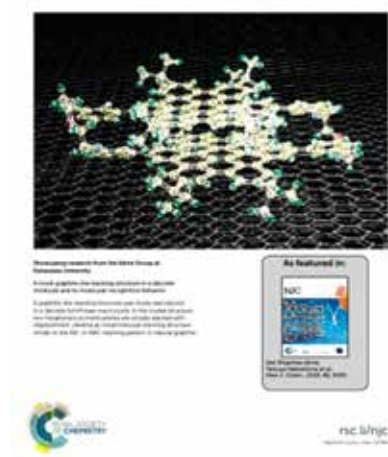
鍋島達弥	外部評価委員	ナノ・バイオサイエンス研究センター 私立大学戦略的研究基盤形成事業	2015～現在	
鍋島達弥	組織委員	第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム SHGSC2018	2018.6	
鍋島達弥	組織委員	第14回国際有機化学京都会議 (IKCOC-14)	2017.4~2018.11	
山本泰彦	評議員	日本核酸化学会	2017.11～現在	
山本洋平	客員研究員	物質・材料研究機構	2011～現在	
山本洋平	客員研究員	産業技術総合研究所	2013～現在	
山本洋平	奨学生選考委員	藤井国際奨学財団	2016～現在	
山本洋平	科学技術・学術政策研究所 科学技術予測センター	科学技術専門調査員	2016～現在	
山本洋平	代表取締役	株式会社プリウエイズ	2018～現在	
山本洋平	関東支部 常任幹事	高分子学会	2018～現在	
近藤剛弘	研究振興局 学術調査官	文部科学省	2017.8～現在	
近藤剛弘	科学技術動向研究センター 専門調査員	文部科学省 科学技術・学術政策研究所	2014.4～現在	
近藤剛弘	出版委員	日本表面科学会	2016.4~2018.5	
近藤剛弘	出版委員	日本表面真空学会	2018.5～現在	
近藤剛弘	企画委員	日本表面真空学会	2018.5～現在	
近藤剛弘	燃料電池関連触媒研究会 世話人	触媒学会	2017.9～現在	
近藤剛弘	平成30年度 触媒学会 つくば地区講演会 世話人	触媒学会	2018.4~2019-3	
辻村清也	電気化学会関東支部幹事	電気化学会	2012.7～現在	
辻村清也	電気化学会電力貯蔵技術研究会幹事	電気化学会	2016.11～現在	
辻村清也	評議員	日本ポーラログラフ学会	2005.1～現在	
辻村清也	客員准教授	東京理科大	2015.4～現在	
辻村清也	客員研究員	産総研	2017.4～現在	
辻村清也	運営委員	TIA-EXA	2017.11～現在	
辻村清也	編集委員	Heliyon (Elsevier)	2017.6～現在	
守友 浩	客員研究員	KEK	H30	
守友 浩	外来研究員	JASRI	H30	
守友 浩	中性子散乱実験審査委員会委員	ISSP	H30	
守友 浩	利用課題審査委員会分科会委員	JASRI	H30	
守友 浩	J-PARC 課題審査委員	CROSS	H30	
守友 浩	PF 実験課題審査委員	KEK	H30	
守友 浩	中性子共同利用実験審査委員会委員	KEK	H30	
小林 航	外来研究員	JASRI	2014.4~2019.3	
小林 航	外来研究者	NIMS	2015.6～現在	
小林 航	評議員	日本熱電学会	2012.7～現在	
小林 航	世話人	化合物新磁性材料研究会	2008.12～現在	
西堀英治	councilor	Asian Crystallographic Association	2011.4～現在	
西堀英治	Membership	Commission on Quantum Crystallography, International Union of Crystallography	2017.8～現在	
西堀英治	評議員	日本結晶学会	2017.4~2019.3	

西堀英治	客員研究員	理化学研究所	2014.5～現在	
西堀英治	外来研究員	(公財)高輝度光科学研究センター	2012.4～現在	
西堀英治	行事幹事	SPring-8 ユーザー協同体	2018.4～	
西堀英治	実行委員長	SPring-8 秋の学校	2017.4～	
西堀英治	委員	SPring-8 利用研究課題審査委員会	2017.4～2019.3	
西堀英治	委員	SACLA 利用研究課題審査委員会委員	2017.4～2019.3	
守友 浩	客員研究員	KEK	H30	
守友 浩	外来研究員	JASRI	H30	
守友 浩	中性子散乱実験審査委員会委員	ISSP	H30	
守友 浩	利用課題審査委員会分科会委員	JASRI	H30	
守友 浩	J-PARC 課題審査委員	CROSS	H30	
守友 浩	PF 実験課題審査委員	KEK	H30	
守友 浩	中性子共同利用実験審査委員会委員	KEK	H30	
小林 航	外来研究員	JASRI	2014.4～2019.3	
小林 航	外来研究者	NIMS	2015.6～現在	
小林 航	評議員	日本熱電学会	2012.7～現在	
小林 航	世話人	化合物新磁性材料研究会	2008.12～現在	
初貝安弘	東北大学 特任教授	国際集積エレクトロニクス研究開発センター	2014.5. 1-2020.3. 31	
初貝安弘	Member of Editorial Board	Progress of Theoretical and Experimental Physics	2013 -- (現在)	
羽田真毅	特定准教授	東京工業大学	2023年3月まで	
上殿明良	運営委員	結晶加工と評価技術 145 委員会	2017～現在	
岩室憲幸	Member	IEEE EDS Power Device Technical Committee	2016.12～2019.12	
岩室憲幸	Conference Chair	Asia-Pacific Conf. on SiC and related materials	2018.5	
岩室憲幸	委員	電気学会パワーデバイス調査専門委員会	2017.4～2020.3	
櫻井岳暁	幹事	応用物理学会多元系化合物・太陽電池研究会	2013.4～現在	
櫻井岳暁	Symposium Organizer	2016 European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting: Symposium V	2015.6～2016.5	
櫻井岳暁	Area Co-chair	44th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) : Area 2	2016.10～2017.7	
櫻井岳暁	Guest Editor	Thin Solid Films	2016.5～2017.5	
蓮沼 隆	幹事	応用物理学会シリコンテクノロジー分科会	2013.4～現在	
蓮沼 隆	論文委員	International Microprocesses and Nanotechnology Conference	2010.4～現在	
田中真伸	先端技術委員会委員	国立天文台	2015～現在	

4.7 新聞報道・特記事項他

日付	新聞・雑誌名	報道内容	備考
2018.4.25	New Journal of Chemistry	Back Coverへ掲載：グラフェンのスタッキング構造を環状ヘキサベンゾコロネン二量体によって再現（鍋島達弥）	①
2018.12.2	The Journal of Physical Chemistry C	Front Coverへ掲載：結晶多形の違いによって一種類のBODIPYから様々な発光を実現（山本洋平、鍋島達弥、中村貴志）	②
2018.12.24	European Journal of Inorganic Chemistry	Cover Featureへ掲載：環状分子の空孔に2種類の13族元素を導入した、非対称にねじれたジピリン錯体の合成（鍋島達弥、中村貴志、松岡亮太）	③
2018.12.3	Chemistry A European Journal	Front Coverへ掲載：かご型錯体の空孔開閉を利用した分子の取り込みを実現（鍋島達弥）	④
2018.12.17	Inorganic Chemistry	Supplementary Coverへ掲載：大環状分子の非対称なねじれた構造を利用した発光性ジピリン亜鉛錯体の合成（鍋島達弥、松岡亮太）	⑤
2019.1.2	Chemistry A European Journal	Front Coverへ掲載：らせん構造をもつ錯体のらせん回転速度の制御に成功（鍋島達弥）	⑥
2019.1.9	Chemical Communications	Inside Front Coverへ掲載：6つの金属をもつ大環状錯体の配位子によるユニークなねじれ構造を解明（鍋島達弥、中村貴志）	⑦
2019.2.19	Chemical Communications	Inside Front Coverへ掲載：7つの環状かつ非対称に配列したアミドの多点水素結合を利用した分子認識を実現（鍋島達弥、中村貴志）	⑧
2018.4.3	NH水戸 夕方のニュース	高校生が筑波大学で体験講座（山本洋平）	
2018.6.22	筑波大学広報	2つの準位から同時にレーザー発振する有機結晶を開発（山本洋平、岡田大地）	
2018.6.29	日経新聞朝刊	有機材料からレーザー 筑波大学教授 山本洋平氏	⑨
2018.7.25	今月のNature INDEXピックアップ	Spotting hazardous vapours in the air（ポーラスデンドリマー結晶による溶媒蒸気の蛍光センシングに関する研究紹介（山本洋平）	
2018.8.10	人工光合成ニュース（CanApple）	新しい光捕集系材料の探索と人工光合成への展開（山本洋平）	
2018.9.21	日本経済新聞、東京大学プレスリリース、国立環境研究所プレスリリース	自己修復する耐熱性の多孔性結晶を開拓、〜クラッシュブルゾーンの導入により致命的損傷を回避〜（山岸洋）	
2018.11.1	π 造形若手研究会ニュースレターNo.13	第5回 π 造形若手会に参加して（岡田大地）	
2019.3.31	BanCul 姫路市文化国際交流財団	光の国から58『未来のフィルターは丈夫で再生可能』（山岸洋）	
2019.3	サイエンス誌に載った日本人	幾何学的に単純な分子の自己組織化による複雑な構造の結晶格子の構築（山岸洋）	
2018.6.6	日刊工業	温度変化で熱発電	⑩

①



②



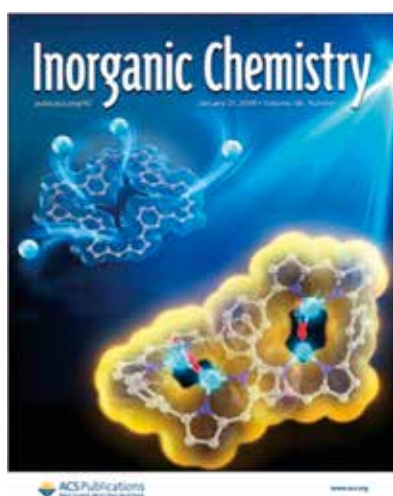
③



④



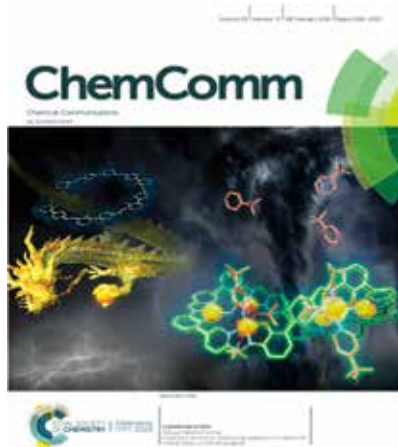
⑤



⑥



⑦



⑧



⑨

この分野は電気を通す有機材料の研究と関係が深い。導電性高分子の開発で2000年のノーベル化学賞を受賞した白川英樹筑波大名誉教授をはじめ、日本の研究水準は世界でも高い。

新しく作った「マイクロ球体」は、光の屈折率が違う2つの有機材料を組み合わせている。溶液の中で激しくかき交ぜるといくつかの作り方があり、材料の選択と組み合わせも色々ある。強い光を当てても壊れず、

レーザーを出す素子には、ルビーなどの結晶や半導体が使われる。炭素や酸素、水素などでできた有機材料での実現は挑戦的な課題といわれる。筑波大学などのグループは、有機材料で作ったマイクロ（100万分の1）単位で小さな球体がレーザーを出す素子になることを発見した。山本洋平教授は「球状という特色を生かした独自の使い道を開拓したい」と話す。



有機材料からレーザー



筑波大学教授
山本 洋平氏

光を効率よく出せる候補を選んで直径が数ナノに満たない小さな球を作り、極めて短い間期で断続的に出るレーザーを当てると、刺激された球体からもレーザーが出るのが分かった。

有機材料の種類によって出るレーザーの色も変えられる。赤、緑、青の光の三原色は達成できた。有機E1材料のように薄い層を積み重ねて発光する方向をそろえられれば、カラー表示装置として応用できる。しかしマイクロ球体は、まだレーザーの出る方向を制御できない。当面は表示装置とは違う応用を検討しなければいけない。

電気を流してレーザーを出せるようにする必要もある。小さな球に電気を流す電極を付ける方法は難しい。有機材料が発光する仕組みを解明して、導う手法で「有機半導体レーザー」を目指す方が有望かもしれない。

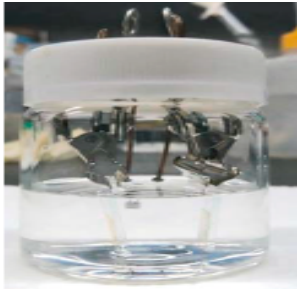
有機材料は印刷を使って広い面に塗れる特色がある。いい使い道が見つかれば、事業を興しやすだろう。物質・材料研究機構の仲間らとベンチャー企業、プリウェイズ(茨城県つくば市)を設立して、産業応用に備える体制を整えた。(永田好生)

温度変化で熱発電

IoT向け利用期待

筑波大が新技術

筑波大学エネルギー物質科学研究センターの守谷教授は、機器の稼働や温度、昼夜の気温差といった周囲の温度変化を電気エネルギーに変換する熱発電技術を開発した。デバイス全体を温めたり冷めたりすることで充電したりする。電力を得られる。電力を取り出せる。環境中の未利用熱エネルギーを電力に変換でき、IoT（モノのインターネット）センサーやウェアラブル（装着可能）端末向けに利用が期待される。



試作セル（守谷筑波大教授提供）

原料の一種である化合物「アルシラン」の類似体「正機負」を使う。同化合物の起電力の温度係数が、材料組成により大きく異なる特性を利用する。温度変化により両極間の電圧に差が生まれ、電力を得られる。アルシラン類似体は、ジャンプシムのような骨格を持ち、アルガリ金属イオンをその内部に採取できる。イオンを入れなくても骨格構造が壊れないため電圧が上がり、電流を効率的に取り出せる。

今回、組成の異なる2種類のアルシラン類似体を用いたデバイスを開発した。イオン電池型の試作セルを作った。28度と50度の温度サイクルで実験した結果、起電力は約30mV、熱率は高いといえる。効率約1%で、理想の最大効率を示す「一方の研究助成プログラム」によるもの。デバイス全体の温度を多量に動かすことで熱交換の効率が上がる。従来の半導体の熱電効果を利用した熱電変換はデバイス内部の温度差が必要で、小型化は難しかった。

Measure with Passion
温度を極める

CHINO 株式会社 
<http://www.chino.co.jp/>

【特集】JICA Showほか
きょう開催
12-14日

産業春秋

前々号の「パワートリプル」に引き続き、東リ、ロ▼武田の7兆円を超える1ト製薬、武田薬品工業のM&A（合併・買収）と並べる天竺山 収は、慶安（ニユ）企業（三）と以外に、1スのよにみえるも共通点はないようだ。この、水面下は戦略が、いずれも1社提供は、着実に進められてい

平成 30 年度年報

筑波大学エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai Tsukuba, Ibaraki 305-8571, JAPAN

URL: <http://www.trems.tsukuba.ac.jp/> TREMS

Phone & Fax : 029-853-8085 (担当事務)



筑波大学
University of Tsukuba

平成30年度・2018年報
筑波大学 エネルギー物質科学研究センター

Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS)

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

Tel: 029-853-8085 (担当事務) Fax: 029-853-8085

<http://www.trems.tsukuba.ac.jp/>