

物性研究所 短期研究会

機能物性融合科学研究会シリーズ (3)

反応と輸送



講演プログラム・要旨集

開催日：2015年6月24日(水)～26日(金)

場所：東京大学物性研究所 6F大講義室

提案代表者：吉信 淳 (物性研)

共同提案者：金光義彦 (京大化研)、腰原伸也 (東工大)、常行真司 (東大理)、中村潤児 (筑波大)、福谷克之 (東大生産研)、松本吉泰 (京大理)、

小森文夫、柴山充弘、末元徹、森初果、山室修、秋山英文、杉野修、野口博司、原田慈久、松田巖、リップマー・ミック (物性研)

[短期研究会]

標題：機能物性融合科学研究会シリーズ（3）「反応と輸送」

日時：2015年6月24日(水)□ 2015年6月26日(金)

場所：物性研究所本館6階 大講義室(A632)

趣旨：物性から「機能」を引き出し利用できるようにするためには、物質の基底状態・平衡状態の静的電子物性を基盤として、励起状態・非平衡状態、さらには化学反応や生体系に至る動的な性質に踏み込む必要がある。「機能物性」では、伝統的な物性物理が対象としてきた電子・スピン・格子と、それらの動的過程だけでなく、原子・イオンの移動や原子の組み替え（反応）を含めて、マルチスケール・階層的複合構造をもつ物質システムを扱う必要がある。これらを俯瞰する基礎学理を構築するためには、物理・化学・生物・計算科学・工学など既存の学問分野に留まることなく、融合科学・学際科学を構築することが必要であろう。

本短期研究会・機能物性研究会シリーズ（3）「反応と輸送」では、以下のような切り口から機能物性に関わる物性研究を調査し、共同研究の可能性や将来展望も含めて議論したい。

- (1)不均一系（表面、界面）における反応と輸送（触媒、光触媒、結晶成長など）
- (2)固体内および界面における電荷ダイナミクス（電子正孔対の生成と分離、輸送・移動など）
- (3)原子やイオンの輸送（水素吸収脱離、プロトン伝導、電気化学など）
- (4)分子系における反応と輸送（単分子、生体分子など）

第3日目午後（6/26）は、機能物性研究会シリーズの第1、2回の成果をまとめ、全3回の研究会シリーズ全体を貫く「機能物性」という概念を議論し、物性研の将来計画について意見交換を行いたい。

詳細ページ：<http://yoshinobu.issp.u-tokyo.ac.jp/2015ReactionTransport.html>

連絡先：吉信 淳（junyoshi@issp.u-tokyo.ac.jp）

プログラム（敬称略）

2015/6/24（水曜日）

13:00-13:15 はじめに（所長，提案代表者）

セッション1：表面界面における反応と輸送（座長：松田巖）

O-1 13:15-14:00 松本吉泰（京大院）「金属酸化物表面における電荷トラップと反応」

O-2 14:00-14:30 高村(山田)由起子(北陸先端大)「エピタキシャル二次元材料の形成における反応と輸送」

O-3 14:30-15:00 八田振一郎（京大院）「温度可変型4端子プローブでみる表面低次元金属の電気伝導」

<休憩>

セッション2：単分子物性／分子素子（座長：小森文夫）

O-4 15:15-16:00 多田博一（阪大院）「単一分子接合のキャリア輸送機構」

O-5 16:00-16:30 木口学（東工大院）「単分子接合におけるダイオード、スイッチング特性」

O-6 16:30-17:00 平野愛弓（東北大院）「半導体微細加工で創る脂質二分子膜イオンチャネルチップ」

O-7 17:00-17:30 米田忠弘（東北大多元研）「単分子・分子デバイスに向けた反応を用いた電荷輸送制御」

ポスターセッション（物性研本館6Fラウンジ）

17:30-18:30 ポスターセッション発表者（奇数番号+P-34, P-40）

2015/6/25（木曜日）

O-8 9:00-9:30 竹谷純一（東大院新領域）「有機半導体におけるドーピングメカニズムとキャリア伝導」
(座長：松本吉泰)

セッション3 凝縮系ダイナミクス（座長：松本吉泰）

O-9 9:30-10:15 腰原伸也（東工大院）「電荷分離反応と電荷輸送のナノ機構 -新観測技術で何が覗けるか?-」

O-10 10:15-10:45 金光義彦（京大化研）「太陽電池におけるキャリア生成、分離、輸送」

O-11 10:45-11:15 赤木和人（東北大 AIMR）「固液界面の構造とダイナミクスへの計算科学からのアプローチ」

O-12 11:15-11:45 倉橋光紀（NIMS）「量子状態選別酸素分子ビームによる表面反応スピン・立体効果の解析」

<昼食>

セッション4 水素の関係する物性と材料（座長：常行真司）

O-13 13:00-13:45 福谷克之（東大生産研）「水素の輸送と電子状態」

O-14 13:45-14:15 折茂慎一（東北大 AIMR/金研）「錯体水素化物での高速イオン伝導現象□ その機構解明と電池応用」

O-15 14:15-14:45 樋口芳樹（兵庫県立大）「ヒドロゲナーゼの水素活性化反応機構とプロトン移動」

O-16 14:45-15:15 重田育照（筑波大院）「第一原理計算に基づく酵素機能解析：チトクロムc酸化酵素のプロトンポンプを例として」

O-17 15:15-15:45 上田頭（東大物性研）「水素結合を活用した特異な純有機伝導体の開発と物性・機能開拓」

<休憩>

セッション 5 不均一触媒 (座長: 福谷克之)

- O-18 16:00-16:45 中村潤児 (筑波大院) 「環境エネルギー分野の触媒開発と学理」
O-19 16:45-17:15 森川良忠 (阪大院) 「第一原理シミュレーションによる不均一触媒の研究」
O-20 17:15-17:45 朝倉清高 (北大触媒センター) 「可視光応答型水分解 WO_3 触媒における励起構造の Pump-Probe XAFS 観察」
O-21 17:45-18:15 山本達 (東大物性研) 「酸化物半導体のエネルギー変換過程におけるキャリア輸送ダイナミクスのリアルタイム観測」

ポスターセッション および交流会 (物性研本館 6F ラウンジ)

18:30-19:30 ポスターセッション発表者 (偶数番号)

19:00-20:00 交流会

2015/6/26 (金曜日)

セッション 6 電気化学とイオン輸送 (座長: 中村潤児)

- O-22 9:30-10:15 魚崎浩平 (NIMS) 「電気化学の基礎とエネルギー変換」
O-23 10:15-10:45 星永宏 (千葉大院) 「電極表面構造の規整による酸素還元反応の高活性化」
O-24 10:45-11:15 尾形修司 (名古屋工大) 「固液界面, 有機無機界面に関する第一原理的な大規模シミュレーション」
O-25 11:15-11:45 杉野修 (東大物性研) 「次世代高精度化学反応系シミュレーション構築への課題と展望」

<昼食>

セッション 7 材料と生体分子の科学 (座長: 杉野修)

- O-26 13:00-13:45 塚田捷 (東北大 AIMR) 「物質科学と材料研究」
O-27 13:45-14:15 大胡恵樹 (帝京大医) 「ヘムモデルの構造と電子状態」
O-28 14:15-14:45 大場史康 (東工大応セラ研) 「半導体における格子欠陥特性の理論予測の高精度化と物質探索への展開」
O-29 14:45-15:15 Mikk Lippmaa (東大物性研) "The structure of water on oxide surfaces"

<休憩>

セッション 8 物性科学新分野 (機能物性) と物性研将来計画 (座長: 吉信淳)

- 15:20-15:35 森初果 (東大物性研): 新センター構想 「機能物性」
15:35-15:40 森初果 (東大物性研): 機能物性 「光機能」 研究会の報告
15:40-15:45 山室修 (東大物性研): 機能物性 「ソフトダイナミクス」 研究会の報告
15:45-16:30 討論

ポスター発表者リスト

2015/6/24(水曜日) (奇数番号+P-34, P-40)

- | | | |
|------|-------------------|--|
| P-1 | 川崎聖治(東大・物性研) | 金属ナノピラーを利用した光電気化学特性の高効率化 |
| P-3 | 岡真悠子(東大・理) | エピタキシャル歪み下における ZrO_2 系薄膜の構造変化とイオン伝導性に関する第一原理計算 |
| P-5 | 深澤守(東大・物性研) | 有機薄膜のための非破壊液体金属4探針電気伝導測定装置の開発 |
| P-7 | 山本良幸(東大・理) | 拡散量子モンテカルロ法によるルチル型 SiO_2 中水素原子の最安定状態の解析 |
| P-9 | 吉田順哉(東大・物性研) | 水素結合を媒介とした動的分子配列変化を起こす有機伝導体の対アニオン依存性 |
| P-11 | 中前秀一(東大・物性研) | 量子井戸キャリア密度の空間的な揺らぎの定量測定 |
| P-13 | 岩田孝太(大阪大・工) | Si(111)表面上単一有機分子の室温原子間力顕微鏡測定 |
| P-15 | 畠山遼子(東大・総合文化) | 微小な量子熱統計力学的機械のプロトタイプ |
| P-17 | 佐藤暢哉(東大・理) | 2次元電子状態をもつペロブスカイト型酸水素化物 $KTiO_2H$ の理論予測 |
| P-19 | 山本駿玄(東大・物性研) | Ag(111)表面における物理吸着酸素の構造と電子状態 |
| P-21 | 宮田佳典(東大・物性研) | 走査トンネル顕微鏡によるPb/Ge(111)系の近接効果に関する研究 |
| P-23 | KIM HOWON(東大・物性研) | Site-specific atomic-scale Josephson coupling studied by a scanning tunneling microscopy |
| P-25 | 土師将裕(東大・物性研) | スピン偏極STMを用いたW(110)上の2層Mn薄膜の磁気構造と電子状態の観察 |
| P-27 | 浜田雅之(東大・物性研) | 走査トンネルポテンシオメトリー法の開発 |
| P-29 | 染谷隆史(東大・物性研) | フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析によるSiC(000-1)面成長グラフェンの電子格子相互作用の研究 |
| P-31 | 加藤史明(京大・理) | Pt(111)上の結晶氷薄膜におけるH/D交換反応の膜厚依存性 |
| P-33 | 木内久雄(東大・工) | X線光電子・吸収分光による窒素ドーピンググラファイトに化学吸着した CO_2 の観測 |
| P-34 | 向井孝三(東大・物性研) | HREELSによるシリセン/ZrB ₂ /Si(111)のフォノン分散とシリセンの構造 |
| P-35 | 吉田靖雄(東大・物性研) | 積層欠陥がCoナノアイランドの磁気異方性と電子状態に及ぼす影響 |
| P-37 | 山本航平(東大・物性研) | 共鳴軟X線散乱でみた $La_{1/3}Sr_{2/3}FeO_3$ の磁気秩序の膜厚依存性 |
| P-39 | 正能大起(東大・物性研) | Fe_3O_4 薄膜のdewettingのIn-situ観察 |
| P-40 | 野口秀典(物質・材料研究機構) | 電気化学和周波発生分光法を用いた電極/溶液界面電子構造のプロープ |

2015/6/25(木曜日) (偶数番号)

- P-2 高橋竜太(東大・物性研) $\text{Ag}_6\text{O}_8\text{AgNO}_3$ 結晶の光電気化学エピタキシー合成
- P-4 樋山みやび(東大・物性研) オキシルシフェリン光ルミネッセンスにおける発光反応経路と振動構造
- P-6 杉本宜昭(東大・新領域) 室温で動作する原子スイッチの組立
- P-8 吉本真也(東大・物性研) F4-TCNQ 分子吸着エチレン終端Si(100)表面の電子状態と電気伝導度
- P-10 塩足亮隼(東大・新領域) Cu 表面上における水分子によるNO 還元反応のSTM観測
- P-12 古府麻衣子(東大・物性研) パラジウムおよびそのナノ粒子中の水素の拡散ダイナミクス
- P-14 丸山伸伍(東北大・工) イオン液体超薄膜の作製とその伝導度
- P-16 辺見茂(ペタマグネティックソフトウェア) 異種金属及び電界液を解析対象としたガルバニック腐食電流有限要素法
- P-18 東野寿樹(東大・物性研) 非共有結合性相互作用を用いた大気安定有機トランジスタ
- P-20 長塚直樹(東大・生産研) アナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面における欠陥誘起電子状態
- P-22 吉田正裕(東大・物性研) EL 絶対値計測による多接合太陽電池の発光量子効率評価と性能診断
- P-24 塩澤佑一郎(東大・物性研) 亜鉛で修飾したCu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離
- P-26 吉澤香奈子(東大・物性研) ルチル型酸化物半導体中の不純物水素の電子状態と余剰電子状態
- P-28 丹羽秀治(東大・物性研) その場軟X線共鳴発光分光による酸素吸着前後の鉄フタロシアニンの電子状態解析
- P-30 大谷優介(物質・材料研究機構) 色素増感太陽電池におけるRu/有機色素混合系の共増感効果
- P-32 芳倉佑樹(東大・物性研) F4-TCNQ 分子のエチレン終端Si(100)-(2×1)表面における吸着状態
- P-36 植田寛和(物質・材料研究機構) 極低温氷表面上での水素分子のオルソ・パラ転換における温度依存性
- P-38 小坂谷貴典(東大・物性研) 雰囲気光電子分光法によるCu(997)表面における二酸化炭素の活性化および水素化のオペランド観測

金属酸化物表面における電荷トラップと反応

松本 吉泰

京都大学大学院 理学研究科

金属酸化物粒子は水分解を含む光触媒能を持つため長年注目されてきた。これまでに光触媒反応機構を解明するためにチタニアなどの単結晶表面を用いた表面科学的手法による研究が数多くなされてきたが、通常の熱触媒反応と同様、実際に触媒反応が進行する条件と表面科学研究が扱う条件との間には圧力ギャップ、マテリアルギャップという大きなギャップが存在している。すなわち、両者の間には何桁もの雰囲気圧力の違いがあり、片や表面構造がよく規定された単結晶表面に対して、粉末粒子の触媒にはさまざまな粒径、異なる原子配列を持った表面や多くの欠陥が存在する。したがって、触媒反応機構を真に解明するためにはこれらのギャップを克服しなければならない。本講演では、これらのギャップを埋めるために本研究グループが最近試みている二つの方向性を紹介し、これについて議論したい。

(1)触媒粒子を制御した水蒸気に曝露することにより、触媒表面に疑似的に液相膜を形成することができる。これを利用すると、単層吸着状態から多層の液膜にいたる広い範囲で水の吸着状態や電荷を含むダイナミクスを系統的に測定することができる。ここでは、アナターゼ型のチタニアナノ粒子における赤外分光と過渡吸収により、水分子自体がどのように光誘起された電子と相互作用するか、またその吸着状態依存性について議論する。

(2)不均一光触媒研究では通常、触媒粒子の集合体を対象とする。したがって、触媒粒子の形状や凝集状態が触媒能にどのような影響を与えるかについてはほとんど知見がない。そこで、可視光応答をするバナジン酸ビスマスを対象とし、水中にある単一粒子の過渡吸収の顕微オペラント観測を行なった。その結果、電子-正孔再結合や水中の鉄イオンの還元反応が粒子形状や粒子の凝集状態に大きく依存することを見出した。この結果をもとに、凝集粒子における粒子間の接合面が電荷トラップや反応サイトとして果す役割について議論する。

エピタキシャル二次元材料の形成における反応と輸送

高村(山田) 由起子

北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

近年注目を集める二次元材料に、Si 版グラフェンと言えるシリセンや、絶縁性の単原子層窒化ホウ素(hBN)がある。Si(111)基板上に成長した単結晶配向二ホウ化ジルコニウム(ZrB_2)薄膜表面には、この二つの材料を異なるプロセスにより形成可能である。シリセンは酸化膜を除去した $ZrB_2(0001)$ 薄膜上に Si 基板からの Si の拡散により自発的に形成される[1]。一方、同薄膜表面の高周波窒素プラズマによる高温窒化、あるいは、室温窒化後高温加熱により不活性な hBN 層が形成されることが分かっていたが[2]、最近の実験から、シリセンを含めた窒化過程と高温加熱による単原子層 hBN 形成過程の理解が進んだ。本講演では、これら二次元材料の形成に加えて、自発的に形成されたシリセンへの Si の蒸着による多層シリセン形成の試み[3]を報告する。自立シリセンへの 0.5ML 分の Si 原子の付与は、その構造をより安定な単原子層 MoS_2 構造へと変化させることが理論的に予測されている[4]。 ZrB_2 薄膜上シリセンへの極少量の Si の蒸着はストライプ状ドメイン構造[1,5]を消失させ、蒸着量増大により異なるドメイン構造を持つ「二層目」の成長が観測された。これら蒸着により得られた層の構造や電子状態、基板との相互作用について論ずる。

参考文献

- [1] A. Fleurence *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [2] Z.-T. Wang, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100**, 033506 (2006).
- [3] C. Hirjibehedin, *et al.*, <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2015.MAR.T1.13>
- [4] F. Gimbert, *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 165423 (2014).
- [5] C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **90**, 241402 (2014).

温度可変型 4 端子プローブでみる表面低次元金属の電気伝導

八田 振一郎

京都大学大学院 理学研究科

UHV 中で金属的な表面もしくは超薄膜の電気伝導度測定が可能な新しい 4 端子プローブを開発した。その特徴は数時間のうちに 400 K から 10 K まで広い範囲での伝導度の温度変化を連続的に測定することができる点である。これにより、基板(バルク)と表面がそれぞれ半導体と金属という異なる電子構造をもっていればそれらの寄与を容易に区別できる。Ge(111)上の Pb および Bi 単原子層の測定はその典型的な例である[1]。Pb 単原子層はラッシュバ分裂した金属的な表面状態をもつ。一方 Bi 単原子層は基板と同じ半導体である。これらの伝導度の温度依存性を比較し、室温以上では基板の伝導が、60 K 以下の低温では Pb 単原子層由来の伝導が支配的であることが分かった。また、微傾斜基板により原子ステップを導入した Pb 単原子層では、温度係数は不変のまま残留抵抗だけ増加した。この抵抗増加の解析から、Pb 単原子層の高い電気伝導度は非常に低いステップ抵抗によることが分かった。このことは、マイクロな原子ステップが単原子層のマクロな電気伝導特性に大きく影響しており、単原子層の電子状態と同等に重要な要素であることを示唆している。

また、超伝導転移が典型的であるが、フェルミ準位付近の電子状態に敏感な伝導度測定は相転移の研究において非常に強力である。我々は擬 1 次元金属として知られる In/Si(111)-(4x1)構造の金属-絶縁体転移について加熱および冷却過程の伝導度の温度変化を測定し、ヒステリシスを明瞭に観測した。これは弱結合 CDW 転移モデルを否定し、この転移がエネルギー障壁をもつ一次転移型であることの証拠となる。また、ヒステリシスの大きさ、転移温度に対する吸着子の効果についても紹介する予定である。

参考文献

- [1] S. Hatta, T. Noma, H. Okuyama, and T. Aruga, *Phys. Rev. B* **90**, 245407 (2014).

単一分子接合のキャリア輸送機構

多田 博一

大阪大学 基礎工学研究科

1974年に Aviram と Ratner によって提案された「分子整流器」[1]は、多くの研究者の興味をひき、分子設計技術と電極-分子-電極システムの作製および電気特性計測技術の発展をもたらした。2000年までは技術的な難しさから、有機単分子膜を用いた擬似的な単分子計測が中心であったが、ブレイクジャンクション法をはじめとする計測技術の確立により、40年を経てようやく実験的に整流性が確認されるに至り[2]、スイッチング素子の作製にも期待が寄せられている。分子合成においては、日本のグループが高い技術を有し、整流特性を示す分子をはじめ、長さ 100 nm を超える分子ワイヤーなども合成され、電気伝導度の長さ依存性や温度依存性も計測可能となるなど [3]、電極-分子-電極システムにおける単一分子の電気伝導度計測手法はほぼ確立している。これまでは、分子架橋系の電気特性を計測し、「エレクトロニクス」への適用をめざした研究が中心であったが、系が安定に構築できるようになり、分子架橋系の熱的不安定性やゆらぎの影響にも注意が向くとともに、熱 [4] や磁場 [5] などの外場に対する応答を計測することも視野にはいつてきている。

[1] A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).

[2] I. D. Perez et al., *Nature Chem.* **1**, 635 (2009).

[3] S. K. Lee et al., *ACS Nano* **6**, 5078 (2012).

[4] S. K. Lee et al., *Nano Lett.* **14**, 5276 (2014).

[5] R. Yamada et al., *Appl Phys. Lett.* **98**, 053110 (2011).

単分子接合におけるダイオード、スイッチング特性

木口 学

東京工業大学大学院 理工学研究科

単分子に素子機能を賦与させる単分子素子は究極サイズの低消費電子素子として注目を集めている。また、単分子を電極間に架橋させることで単分子は界面相互作用などの構造的な特徴により孤立分子、分子集合体とは異なった振る舞いをするようになり、これらの機能を利用することも単分子素子では可能となる。本講演では、単分子スイッチ、ダイオード、メモリに関する最近の我々の研究について紹介する。¹⁻³

単分子スイッチに関する研究では金属と分子の接合界面に着目した。機械的な力で接合界面を変調させることで単分子素子の抵抗値を最大2桁変調させた。単分子ダイオードに関する研究では、かご型超分子に注目した。絶縁性かご分子に、ドナー分子を2分子積層させることで、伝導性の高い単分子ワイヤ、ドナー分子とアクセプター分子を積層させることで、単分子ダイオードを作り分けることが出来た。積層分子はトルエンなどを用いて抽出可能で、機能を自由にデザイン、そして変えることの出来る単分子素子を作製できた。

参考文献

- [1] S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- [2] M. Kiguchi, S. Fujii, M. Takeuchi, H. Nakamura et al., *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327 (2014) (日刊工業新聞掲載)
- [3] M. Kiguchi, M. Fujita, T. Tada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202 (2013).

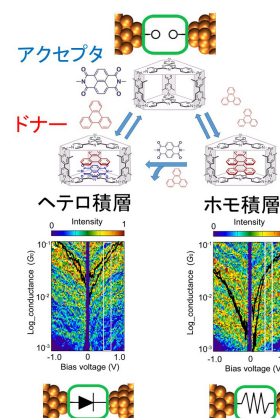


図: 超分子を用いた単分子素子開発

半導体微細加工で創る脂質二分子膜イオンチャネルチップ

平野 愛弓

東北大学大学院医工学研究科, CREST-JST

イオンチャネルは細胞膜における高度な情報伝達を担う膜タンパク質であり、創薬の主ターゲットでもある。特に近年は、致死性の薬物副作用を引き起こすイオンチャネル(human *ether-a-go-go*-related gene(hERG)チャネル)の問題から、創薬分野においてイオンチャネル電流を評価することの重要性が高まっている。一方、人工脂質二分子膜にイオンチャネルを包埋した人工細胞膜は、薬物作用の新たな評価系として期待されてきたが、二分子膜の脆弱性がその発展の障壁となっていた。一方、最近我々は、シリコン(Si)微細加工技術と脂質二分子膜形成との融合により、二分子膜の安定化に成功した。脂質二分子膜は、従来からテフロン等の支持体中に作製した微細孔の中で形成されてきたが、我々は、その縁部が滑らかにテーパの付いた構造となるような微細孔を作製することにより、従来比数—10 倍の耐電圧特性と膜寿命を示し、かつ、溶液交換に耐える機械的強度も獲得した脂質二分子膜を構築することに成功した。^{[1][2]} さらに、我々はこの安定化脂質二分子膜中への hERG チャネルの包埋とチャネル電流計測を試みた。その結果、観測された hERG チャネル電流は、特異的阻害剤の E-4031 や副作用薬物のアステミゾール(抗ヒスタミン剤)によって抑制され、生体中の同様の薬物副作用を Si チップ中に再現することに成功した。^[3] 今後は、hERG チャネル包埋膜をアレイ化した high throughput スクリーニング法へと展開したいと考えている。

参考文献

- [1] A. Hirano-Iwata, K. Aoto, A. Oshima, T. Taira, R. Yamaguchi, Y. Kimura and M. Niwano *Langmuir*, **26**, 1949 (2010).
- [2] A. Oshima, A. Hirano-Iwata, T. Nasu, Y. Kimura and M. Niwano, *Micro and Nanosystems*, **4**, 2 (2012).
- [3] A. Oshima, A. Hirano-Iwata, H. Mozumi, Y. Ishinari, Y. Kimura, and M. Niwano *Anal. Chem.*, **85**, 4363 (2013).

単分子・分子デバイスに向けた反応を用いた電荷輸送制御

米田 忠弘

東北大学多元物質科学研究所

分子の電気伝導の研究は、有機分子の新しい電子材料素材としての利用など広い分野で大きな注目を集めている。しかしながら、さらなる高機能化、微小化のためには、単一分子レベルの伝導特性を理解・利用することが必要である。走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた研究は分子を実空間で可視化、局所的な電子/スピン状態の解析を可能にする。それに加えて、トンネル電流による分子操作は、トンネル電流が原子レベルの極微空間に集中することから単分子単位の操作が可能である。さらに分子操作と電子・スピン状態測定を組み合わせることで、単分子の電荷輸送の制御を可能とする'分子技術'を検証するのに最適なツールである。具体的には、「いかなる分子のコンフォメーション変化で分子の電子・スピン状態が変化・制御可能か」という実験と、「空間的に制御可能なトンネル電流で実際の分子の操作が可能か」という2つの大きな問題を実空間で解決することができる。

対象となる分子のうち、単分子磁石 (SMM) は一つで磁石の性質を示す分子であり、近年、多くの研究がなされている。基本単位のスピンの、いったんある方向を向いた場合に、逆の方向にスピンが向くまでの時間 (緩和時間) が他の分子に比べて長く、緩和時間内ではその磁石としての特性を保持できる。分子の電子材料への応用には大きな関心が寄せられており、特にスピンの自由度を用いた情報処理への応用として分子スピントロニクスの研究が盛んになる背景から、SMM は大きな可能性を持った材料である。

本報告では、SMM と分子操作を組み合わせた、分子のコンフォメーション変化および化学反応を用いた分子の電荷輸送制御について、議論する。[1]

参考文献 [1] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, *Acs Nano* 8 (2014) 4866-4875, *ACS Nano* 7 (2013) 1092-1099, *Nat Commun* 2 (2011) 217.

有機半導体におけるドーピングメカニズムとキャリア伝導

竹谷 純一

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

シリコンをはじめとする無機半導体において、p 型、n 型の制御を行う不純物ドーピングは、トランジスタ応用にも必須であり、現在の半導体産業の根幹になっている。一方、1 種類の低分子化合物が分子間力によって結びついている有機半導体は、分子の形状によって決まった周期的配置をもつため、無機半導体のようにドーピング量を制御して、均一に不純物を分布させることが極めて困難である。従って、異なる有機化合物を用いることによって、p 型と n 型の区別を行うのであるが、集積回路などへの応用研究が進むに従って、より精密な特性制御が求められるようになってきた。即ち、on-off のスイッチングのしきい電圧を 0 V 付近に調整することにより、数 V 程度の低電圧でデバイス駆動させる必要性が高まってきた。本研究では、ドナー/アクセプタ界面を用いて、図のような構造のデバイスを作製し[1]、実際に集積回路に用いている。

また、ドナー/アクセプタ界面における電荷移動の結果生じる、エネルギー準位の変調について、光電子分光法によって明らかにした実験結果についても紹介する。BTBT 分子層(ドナー)/F4-TCNQ 分子層(アクセプタ)の界面においては、電荷移動とともに各層の軌道が混成する効果も現れており、興味深い[2]。さらに、最近ルブレン単結晶(ドナー)/F4-TCNQ 分子層(アクセプタ)の界面について、外部圧力を加えたところ、伝導度が大きく増加する現象を見出した。ホール効果測定の結果、電荷移動によるキャリア量が数 100 MPa 程度の圧力において何倍にも増大することが明らかになった。ルブレンのバンド構造の変化が、巨大な圧力誘起電荷移動を引き起こしていると考えられる。

[1] J. Soeda, J. Takeya et al., *Adv. Mater.* 10, 1022 (2011).

[2] H. Mendez, J. Takeya, N. Koch, I. Salzmann et al., *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 125, 7905 (2013).

電荷分離反応と電荷輸送のナノ機構 -新観測技術で何が覗けるか？-

腰原 伸也

東京工業大学大学院 理工学研究科 物質科学専攻

凝縮系内の電荷分離過程は、固体内における光電効果はもとより、生命機能も含む様々な分子系での光エネルギー変換効果(光合成など)などの初期過程を支配するものとして、多くの研究がおこなわれてきた。さらに近年では、光誘起相転移の最初の過程としても重視され、主に分光学的手法を用いた集中的な研究がおこなわれている[1]。この電荷分離過程では、電子-格子(分子振動)相互作用に基づく様々な物質内の構造変化が、その効率や分離した電荷の特性、寿命などを支配していると予測されている。ところが、この過程とリわけ最初の電荷分離過程は1ps以下の短時間で起きることが一般的である為、電荷の実・逆空間での動きや、それと連携した構造変形の観測は、分子振動分光以外の手法では困難であった。ところがこの数年の量子ビーム・光源技術の進歩によって、このような電子と物質構造が連携した変形を直接的に、それもfsの時間分解能で観測し、分光学的手法での観測結果と比較検討することが俄かに可能となりつつある。X線自由電子レーザー(SACLA)を用いた、電荷分離機能分子における10fsの時間分解能での構造変化観測の報告などの大型施設利用型研究はその典型例である[2]。これに加えて今日のレーザー技術(波長域、繰返し、出力、安定性、コンパクト性)の急速な進歩は、レーザー誘起電子線パルスや、レーザー誘起光電子分光・顕微鏡等の実験室サイズの技法を、物質探索研究と組み合わせることすら可能としつつある。本講演ではこれら先端的観測技法を、実際の物質の電荷分離過程ダイナミクスを観測に適用した実例を紹介し、今後の可能性を議論したい。

参考文献

- [1] K.Onda, H.Yamochi and S.Koshihara, Acc. Chem. Res., 47, 3494-3503, (2014).
- [2] S.E.Canton et al., Nature Commun. 6, 6359 (2015).

太陽電池におけるキャリア生成, 分離, 輸送

金光 義彦

京都大学化学研究所

最近, 太陽電池の研究が非常に活発になっている. シリコン太陽電池をはじめとして, すべてのタイプの太陽電池の変換効率の世界記録が次々に塗り替えられている. 特に, 作製が容易でコストが低く, しかも比較的高い変換効率を持つ薄膜太陽電池が注目され, すでに多元化合物半導体薄膜太陽電池が実用化されている. 薄膜太陽電池は, バルク結晶太陽電池に比べ変換効率は決して高いとは言えないが, 光学特性・電気特性の詳細な理解とそれに基づく最適設計を行うことにより, エネルギー変換効率の向上が今後大いに期待できる. 我々は, 多結晶薄膜太陽電池材料として CIGS(CuInGaSe)[1], CZTS(CuZnSnS)[2], ハロゲン化金属ペロブスカイト[3]に注目し, 光キャリア挙動の解明を目指して研究を行っている. 太陽電池の効率を上げるには, 光吸収, キャリア生成, 電荷分離, 輸送を特定の条件下で個別に理解するのではなく, 動作中で詳細に理解する必要がある[4]. 薄膜太陽電池材料の魅力と課題について議論する.

参考文献

- [1] M. Okano et al., *Phys. Rev. B* **89**, 195203 (2014); M. Okano et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 181903 (2015).
- [2] L. Phuong et al., *Appl. Phys. Lett.* **103**, 191902 (2013); L. Phuong et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 231902 (2014).
- [3] Y. Yamada et al., *Appl. Phys. Express* **7**, 032302 (2014); Y. Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11610 (2014).
- [4] D. M. Tex et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 013905 (2015); S. Chen et al., *Sci. Rep.* **5**, 7836 (2015).

固液界面の構造とダイナミクスへの計算科学からのアプローチ

赤木 和人
東北大学 AIMR

物質の階層性に着目することで、物性の理解や材料としての機能・寿命のデザインへの見通しを良くしたいという期待が増す中、「階層性とは何か」「隠れた秩序をどう見つけるか」という問いの重みが増している。計算機科学の分野も、第一原理計算や古典分子動力学計算といったマイクロからフェーズフィールド法や有限要素法などマクロまで理解をつなげる順方向の取り組みに加え、目的とする物性を持つ物質群をデータ駆動的に探索する逆方向の取り組みが進むなど例外ではない。本講演では、固液界面を対象とする自身の研究に基づいた順方向の階層性の探索例や興味深い知見を紹介し、逆方向のアプローチによる階層性探索の必要性やその手がかりについて議論する。

最初の話題として、負極に金属リチウム、正極に酸素を用いるリチウム空気電池を取り上げ、各イオン種の輸送や電極近傍での分布への電解液の違いの影響の解析を目的とした第一原理計算と古典分子動力学法の組み合わせの工夫、広く信じられている充電の素過程の再考を促す知見について紹介する。続いて、水溶液中の水分子が作る環構造の安定性の差異に注目して水素結合ネットワークを解析することで、(1)液体水の構造に従来の知見と衝突しない形で本質的な不均一性が存在する、(2)水素結合ネットワークが水素イオンや水酸化物イオンの拡散や輸送に対するポテンシャル場として翻訳できる、(3)固液界面のように溶液の構造化が促される領域では系の性質を反映してバルク液中とは異なる「局所 pH」が実現されうるといった、新しい概念が得られることを紹介する。

その上で、物理化学的な洞察が階層性の抽出に重要な役割を果たすことを強調しつつ、先入観に捉われないう発見的手法を併用して隠れた秩序を発掘することも不可欠であることを指摘する。そこでは、東北大学 AIMR での数学連携の試みや SPring-8 のような大型実験施設からのデータの解析に接している、「機能物性」へのアプローチについての私見も述べてみたい。

量子状態選別酸素分子ビームによる表面反応スピン・立体効果の解析

倉橋 光紀

物質・材料研究機構 極限計測ユニット

表面への酸素吸着は不均一触媒、腐食、絶縁膜生成の第一ステップとして重要であり詳しく研究されてきた。しかし、酸素分子の向きや電子スピン状態が、吸着・散乱、あるいはその後の表面反応過程に与える影響は良く理解されておらず、このことが反応動的過程を論ずる上で障害となっている。分子配向が吸着に与える影響は、NO など一部の分子に対し、レーザーや不均一電場法で生成した配向分子線により詳しく研究されてきた。しかし O₂ 分子は無極性分子のため、これらの手法により状態選別ビームを生成することはできない。

我々は酸素分子の磁気モーメントが電子スピンと回転角運動量の双方に依存することに着目し、不均一磁場による磁場選別法を用いて単一スピン・回転状態選別酸素分子ビームを初めて生成した[1]。そして本ビームを用い、酸素吸着確率が分子の向きに強く依存することを Si(100)[2]、Al(111)[3]、Ni(111)[4]、W(110)表面[4]に対して示した。長年論争が続いた Al(111)表面への酸素吸着過程は、立体効果計測により明瞭になった[3]。Ni(111)薄膜表面への吸着確率は、表面の磁化に対する O₂ スピンの向きに強く依存し、スピンの向きが吸着過程に多大な影響を与えることも分かった[4]。吸着確率測定に加え、準安定脱励起分光、He 散乱、O₂ 散乱を同一分析点で測定できる環境を最近整備している。講演では HOPG 表面上の O₂ 散乱に対して観測された立体効果についても紹介する。

[1] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 083103 (2009).

[2] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **85**, 161302R (2012); *J. Chem. Phys.* **140**, 031102 (2014)

[3] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 246102 (2013).

[4] M. Kurahashi and Y. Yamauchi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 016101 (2015).

水素の輸送と電子状態

福谷克之

東京大学生産技術研究所

水素は、中程度の電気陰性度を持つため、相手によって正にも負にも帯電しホストの電子状態に影響を与える、両極性の元素である。一方、水素は原子サイズが小さいため固体中を容易に拡散し、それ自身が伝導や反応に寄与する。水素が関わる固体物性を考える際には、水素の“荷電状態”と“運動性”が重要な鍵を握る。

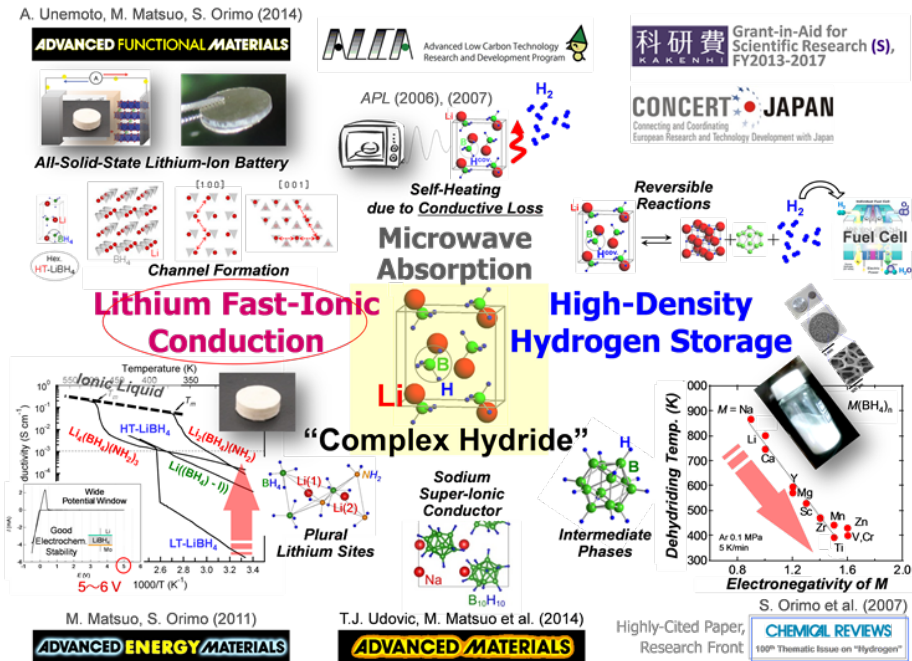
近年、金属酸化物への水素によるキャリアドープが注目を集めている。我々は SrTiO₃ と TiO₂ (ルチル, アナターゼ) の表面を光電子分光により調べてきた[1,2]。これらの結果に基づき、基板および水素の電子状態を議論する。一方、金属パラジウムは水素吸蔵のモデル物質として知られ、水素の拡散が顕著である。水素貯蔵という観点に立つと、バルク中での水素の拡散のみならず、表面を介した水素の拡散が重要である。我々は、水素吸放出に対する表面の構造・不純物の影響を調べ、表面構造を制御することで水素の輸送を制御することが可能であることを見いだした[3,4]。

参考文献

- [1] K. Takeyasu et al., J. Chem. Phys. 140, 084703 (2014).
- [2] K. Fukada et al., J. Phys. Soc. Jpn. in press.
- [3] S. Ogura et al., J. Phys. Chem. C 117, 9366 (2013).
- [4] S. Ohno et al., J. Phys. Chem. C in press.

錯体水素化物での高速イオン伝導現象 —その機構解明と電池応用

折茂 慎一^{1,2}, 宇根本 篤¹, 松尾 元彰²
 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構(AIMR)¹ / 金属材料研究所²



ヒドロゲナーゼの水素活性化反応機構とプロトン移動

樋口 芳樹

兵庫県立大学大学院生命理学研究科

ヒドロゲナーゼは、Ni や Fe のような金属原子を活性部位に持つタンパク質である。ヒドロゲナーゼは、活性部位の金属原子の構成によって、[NiFe]-, [FeFe]-, [Fe]-ヒドロゲナーゼに分類されている。この酵素は、水素の分解や合成反応を触媒する他に、水素-重水素交換やオルト-パラ水素の核スピン変換反応を触媒することが知られている。[NiFe]-ヒドロゲナーゼのうち、標準型とよばれる最も単純な酵素(分子量はおよそ10万)は、X線結晶解析法によって分子構造の詳細が明らかにされている。また、EPR, FT-IR 法などにより、触媒サイクルにおける Ni や Fe の電子状態をもとに、配位子の構造変化に同期した反応機構が提唱されている。2015年、0.8 Å の超高分解能 X線解析により活性部位金属にヒドリドを、また、金属の配位子 S にプロトンを結合させた Ni-R と呼ばれる状態の構造が報告された[1]。しかし、X線結晶回折法では水素原子由来の散乱を観測することが困難であるため、この精度の解析結果でもまだその信憑性に異論がある。さらに、分光学的に捕捉されている触媒サイクル中間体は、Ni-R の他に S からプロトンが脱離した Ni-C 状態と水素の結合前の Ni-SIr 状態がある[2]。中性子結晶回折法では、基質水素や分子内部のプロトン経路を直接観察できると期待できる。一方、ヒドロゲナーゼの活性部位による水素の分解後、電子とプロトンは異なるルートで分子外に運ばれる。提案されているそれらのルートは交差しており、互いに共役している可能性もある。現在、中性子結晶解析による水素活性化機構の解明とプロトン経路の同定を目標に、良質で大型のヒドロゲナーゼ単結晶の調製をめざしている。

参考文献

[1] H. Ogata, K. Nishikawa, W. Lubitz, *Nature* **520**, 571–574 (2015).

[2] T. Yagi, S. Ogo, Y. Higuchi, *Int. J. Hyd. Energy*. **39**, 18543–18550 (2014).

第一原理計算に基づく酵素機能解析： チトクロム *c* 酸化酵素のプロトンポンプを例として

重田 育照

筑波大学大学院 数理物質科学研究科

チトクロム *c* 酸化酵素 (CcO) は呼吸鎖の末端に位置する巨大な膜タンパク質であり、その役割は、酸素を還元し、水へと変える働きを担う。その際、チトクロム *c* から電子を受け取る反応と共役し、プロトン濃度勾配に逆らってプロトンをポンプする。プロトンを能動的にポンプする為には、水相のプロトンを捉え、経路の内側に移動させなければならない。このチトクロム *c* 酸化酵素では、完全酸化状態、および、完全還元状態において、プロトン輸送経路の入り口、および、出口において局所構造変化を起こすことが X 線結晶構造解析により明らかになっており、この、局所的な運動とプロトン輸送機能との関わりを明らかにすることは、膜間のプロトン輸送の原理を知る上で非常に意義深い。

ヒスチジン(His)-アスパラギン酸(Asp)ダイアドはセリンプロテアーゼ等において触媒機能と深く結びついているが、CcO の D 経路においてはプロトン移動経路として働いている。この His- Asp ダイアドの間には水分子が挿入されており、この特異な構造と機能の相関を明らかにするため、第一原理計算に基づき、His がプロトン化された時(経路の外)と Asp がプロトン化された時(経路の内側に運ばれた状態)とのエネルギー差を計算したところ、完全還元状態の構造では高々 6kcal/mol 程度であった。一方、完全酸化状態の構造ではそのエネルギー差は増大し、バルク水との pK_a 差から考えて内部にプロトンを輸送できない構造となった。このように、CcO の D 経路は酸化還元反応と共役して自発的にプロトンを内部に輸送するタンパク質構造場をスイッチしていると言う事実を見いだした。

参考文献

- [1] K. Kamiya, M. Boero, K. Shiraiishi, A. Oshiyama, YS, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6567 (2010).
- [2] K. Kamiya, YS, *Biochim. Biophys. Acta* **1807**, 1328 (2011).

水素結合を活用した特異な純有機伝導体の開発と物性・機能開拓

上田 顕

東京大学物性研究所

水素結合は、強い方向性を有する非共有結合性相互作用であり、分子やイオンの集積化、配列および構造制御の観点から多様な物質群において重要な役割を果たしている。中でも、有機伝導体や磁性体などの機能性物質においては、水素結合の導入により従来の系とは異なる特異な分子配列や電子構造が形成され、これに起因する興味深い物性や機能性がしばしば見いだされてきた。

我々は、このような構造制御という観点での水素結合の「静的な」効果に加えて、水素結合を介したプロトンや水素原子の移動や変位、秩序-無秩序化などの水素結合の「動的な」効果が電子構造や物性に積極的に関与するような機能性物質の開発に取り組んでいる [1-4]。特に、最近開発した κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ と呼ばれる純有機伝導体は、有機分子が積層した電気伝導層が [O \cdots H \cdots O]⁻¹ 型の強い水素結合で連結されたユニークな結晶構造を有しており [1]、水素結合のダイナミクスと電子構造や物性の相関・連動に興味を持たれる。実際に、この物質の水素結合部を重水素化した κ -D₃(Cat-EDT-TTF)₂ において、水素結合中の重水素の熱的な移動(変位)に伴い、電子構造および伝導性・磁性が大きく変化する特異な相転移を観測することに成功した [2]。発表では、本物質の相転移・物性スイッチングを中心に、スピン液体候補物質の水素体 [3]、重水素化セレン置換体 [4] に関する結果も紹介する。

参考文献

- [1] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Nat. Commun.* **4**, 1344 (2013).
- [2] A. Ueda, H. Mori, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014).
- [3] T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 177201 (2014).
- [4] A. Ueda, H. Mori, et al. submitted.

環境エネルギー分野の触媒開発と学理

中村 潤児

筑波大学 数理物質系 物質工学域

アンモニア合成触媒の発見による食糧危機からの救出にみられるように、触媒の社会的役割は非常に大きい。石油化学プロセスは触媒なしでは成立しないし、自動車触媒による排気ガス無害化は環境汚染を防止している。近年では、燃料電池電極触媒やバイオマス変換触媒といった環境エネルギー分野に関わる触媒研究が盛んである。しかし、実用触媒の多くは、経験的なノウハウによって開発されたものであって、科学的知識に基づくものではない。「触媒は料理のようなものだ。旨ければよい。旨み成分の解析はしなくても良い。」というような声をよく聞いてきた。表面科学は役に立たないということ声である。しかし、表面科学の成熟期にある現在、いよいよ基礎科学に基づいて触媒が設計される時代になった。その例が報告されている。不均一系触媒に関わる素過程の情報は既に膨大な量に登っている。問題は、いかにしてそれらの情報を触媒設計に結びつけるかである。その際に、重要になるのは、触媒設計—表面科学実験—理論計算という3者の協同である。特にポイントは表面科学実験が触媒化学と理論科学との仲立ちとなるというところにある。本講演では、その協同という観点から、銅触媒によるメタノール合成や白金代替の窒素ドーブカーボン燃料電池電極触媒の研究を紹介する。

参考文献

- [1] J.Nakamura et al. Topics in Catalysis, 22, 277-285 (2003). メタノール合成関連の総説
- [2] Guichang Wang et al. J. Phys. Chem. B, 110, 9-11 (2006). メタノール合成関連の DFT
- [3] Takahiro Kondo et al. Phys. Rev. B 86 (2012) 035436, 1-6. 窒素ドーブグラファイトの局所電子状態と酸塩基性
- [3] EunJoo Yoo et al. Nano Letters 9 (2009) 2255-2259. グラフェン上に生成するサブナノ Pt クラスタ
- [4] Junepyo Oh et al. J. Phys. Chem. Lett. 1 (2010) 463-466. グラファイト上の Pt クラスタ

第一原理シミュレーションによる不均一触媒の研究

森川 良忠

大阪大学 大学院工学研究科

第一原理シミュレーション手法による固体表面・界面での反応、特に不均一触媒の最近の結果について紹介する。第一に、CO₂分子の銅表面上での吸着・解離・水素化反応過程について議論する[1]。最近の東大物性研吉信グループでは 83K 程度で CO₂分子が Cu(997)ステップ表面で解離することを報告している。第一原理シミュレーションで調べたところ、解離の活性化障壁は 0.6eV 程度以上あり、低温での解離は難しいとの結果を得た。低温解離の機構についてさらに詳しく調べた結果について紹介する。

第二に、触媒表面を基準とした SiC 表面エッチング機構について紹介する[2]。SiC や GaN はパワーデバイスなどの材料として重要であるが、加工が難しい。大阪大学の山内グループでは原子レベルでは Pt 触媒を用いることにより平坦化を行うことに成功した。この機構について、最近の結果を紹介する。

時間に余裕があれば、Na フラックス法による GaN 結晶成長機構についても紹介する[3,4]。

参考文献

- [1] F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, and Y. Morikawa, *J. Chem. Phys.*, **141**, 034702-1-6 (2014).
- [2] P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Current Appl. Phys.*, **12**, S42-S46 (2012), and submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- [3] M. Kawahara, F. Kawamura, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, *J. Appl. Phys.* **101**, 066106-1-3 (2007), *J. Crystal Growth* **303**, 34-36 (2007).
- [4] T. Kawamura, H. Imabayashi, Y. Yamada, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 08JA04-1-4 (2013).

可視光応答型水分解 WO_3 触媒における励起構造の Pump-Probe XAFS 観察

朝倉清高

北海道大学触媒化学研究センター

WO_3 は、 TaON などと組み合わせ、2 光子吸収 Z スキーム型の光水分解触媒として働く。[1,2] この WO_3 の W 周辺の光吸収ダイナミクスを調べるため、ps Laser とシングルバンチモード PF-AR 放射光を組み合わせた Pump-Probe XAFS 法により、その電子状態と構造変化を 100ps の時間分解能で調べた[3]。さらに高速の変化を調べるため、X線自由電子レーザーを用いて、1ps の時間分解能で調べた。その変化は3つの変化からなり、照射後急激に変化する部分とその後徐々に変化し、最後に指数関数的に減少する部分からなる。最初の急激な変化は光吸収に伴う電子励起と考えられる。すなわち W の d 軌道からなる空軌道成分が減少していることから、光吸収により、酸素を主成分とする価電子帯から伝導体をなす W の 5d 軌道への電子遷移に基づくものと考えられる。また、その後のゆっくりした変化は W の局所構造変化に伴う電子構造の変化と帰属され、そこで形成された準安定状態が基底状態へ 1 次関数的に変化するものと考えられる。

参考文献

- [1] R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen, *Chemical Communications* **2005**, 3829–3831 10.1039/b505646b.
- [2] S. S. K. Ma, K. Maeda, R. Abe, K. Domen, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 8390–8397.
- [3] Y. Uemura, H. Uehara, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, S. Adachi, B. Ohtani, S. Takakusagi, K. Asakura, *Chem. Lett.* **2014**, 43 977–979.

酸化物半導体のエネルギー変換過程における キャリア輸送ダイナミクスのリアルタイム観測

山本 達

東京大学物性研究所

酸化物半導体における光触媒反応は、光エネルギーを化学エネルギーに変換するエネルギー変換過程である。この過程を高効率化するためには、光励起キャリアを損失させずに固体内部から表面の反応サイトに輸送させること、すなわち光励起キャリア輸送の動的過程(ダイナミクス)を理解することが不可欠である。我々は、この輸送ダイナミクスにおける電子状態のリアルタイム観測を可能にするポンプ・プローブ型時間分解軟 X 線光電子分光システムを東京大学アウトステーション SPring-8 BL07LSU において開発した[1-3]。本講演では、本システムを用いて酸化物半導体(TiO_2 , ZnO)表面における光励起キャリアダイナミクスについて調べた研究[4, 5]について紹介し、光励起キャリアの寿命と光触媒の触媒活性の相関について議論したい。

- [1] S. Yamamoto, I. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021003 (2013).
- [2] 山本達、松田巖、「時間分解軟 X 線光電子分光法による表面キャリアダイナミクス研究の進展」、日本放射光学会誌「放射光」、第 27 巻、第 5 号、p.241-252 (2014).
- [3] M. Ogawa, S. Yamamoto *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 023109 (2012).
- [4] K. Ozawa, M. Emori, S. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1953-1957 (2014).
- [5] R. Yukawa, S. Yamamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151602 (2014).

電気化学の基礎とエネルギー変換

魚崎浩平

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス拠点・ナノ材料科学環境拠点

電気化学は主として固液界面での電子移動を伴う化学（物質変換）反応を取り扱う。電気化学過程には、反応種の電極近傍への移動と脱溶媒和、反応種・中間体・生成物・溶媒の吸着、電子移動、表面化学反応、結晶成長、生成物の溶媒和と溶液中への移動、などなど多くの素過程が含まれる。気相での表面化学反応との共通性も多くあるが、界面電子移動を含むために、電極電位や電極/溶液界面に形成される電気二重層の構造が大きな役割を果たすという電気化学反応固有の要因もあり、より複雑である。¹

近年、燃料電池、電池、色素増感太陽電池、光触媒反応、光電気化学的燃料合成（水分解、CO₂還元）など電気化学反応を基盤とするエネルギー変換が注目され、実験、理論を問わず多くの研究者がこれらの分野に参入しているが、必ずしも電気化学の基礎が十分理解されておらず、大きな誤解を含んだ発表も見られる。

ここでは電気化学の基礎を電気化学的エネルギー変換の関連において説明し、電気化学的エネルギー変換の課題について紹介する。具体的には、1. 電極電位と過電圧（熱力学と速度論）、2. イオン、溶媒和、電極/溶液界面（電気二重層）、3. 電気化学界面のその場計測³、4. 電気化学的エネルギー変換の現状と課題、などについて述べる。

参考文献

- [1] 喜多英明、魚崎浩平 電気化学の基礎、技報堂 (1983).
- [2] K. Uosaki and H. Kita, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Ed. by R. E. White, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, 18, 1 (1986)
- [3] 魚崎浩平、応用物理、82, 106 (2012).

電極表面構造の規整による酸素還元反応の高活性化

星 永宏

千葉大学大学院 工学研究科

Pt, Pd, Pt 系合金 (Pt_3Co , Pt_3Ni) の高指数面を用いて、燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (ORR) を活性化する表面構造を決定した。Pt 電極は (111) テラスエッジの存在により ORR が活性化するのに対し [1], Pd の場合はテラスエッジの存在は ORR に不利で、広い (100) テラスが存在すると ORR が高活性化する [2]。

Pt_3Ni 合金電極では、Pt 電極と異なり、(111) テラスエッジの導入で ORR 活性は低下する。しかし、(111) テラスに (100) ステップを導入した面上での ORR 活性をステップ原子密度に対してプロットすると、テラス原子列数が 3, 5 の位置に頂点を持つ火山型の曲線を描く [3]。一方、 Pt_3Co 合金では (111) テラスエッジの存在で ORR が活性化し、 Pt_3Ni とは真逆の傾向を示す。(111) テラスに (100) ステップを導入することで Pt_3Ni と同様の火山型の活性プロットが得られた [4]。表面 X 線回折 [5] と赤外スペクトルによる実構造のデータ [6] も含めて、活性化因子を議論する。

謝辞 本研究は NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術を委託して実施された。

参考文献

- [1] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta* **112**, 899 (2013).
- [2] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12625 (2009).
- [3] T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 58 (2014).
- [4] Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13774 (2014).
- [5] N. Hoshi, M. Nakamura, O. Sakata, A. Nakahara, K. Naito, H. Ogata, *Langmuir*, **27**, 4236 (2011).
- [6] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, **6**, 295 (2015).

固液界面, 有機無機界面に関する第一原理的な大規模シミュレーション

尾形 修司

名古屋工業大学大学院 工学研究科

固体材料や高分子材料など、一様な材料の力学強度等の諸物性は、実験およびシミュレーションにより、かなり詳しく調べられてきた。しかし「ものづくり」に、これらの材料を用いる際には、これら異種材料間の固液界面や有機無機界面の諸物性が特に重要となる。これらの異種界面は実験での計測が難しく、シミュレーションでの取り扱いにも原子スケールでの非一様性やひずみ分布を特徴とするため大規模系が必須となる。我々はこのような異種界面を対象とし、複雑であるために経験的な原子間ポテンシャルの適用が難しかったり電子状態変化が顕著であったりする比較的小さな領域だけに高計算コストの電子状態計算(量子計算)を適用し、その他の領域には経験的な古典的原子間ポテンシャルを適用することで、大規模系の化学反応を含めたイオンダイナミクスをシミュレート可能とするハイブリッド量子古典法の開発を進めている。量子計算には特に、並列化に適した実空間グリッドを用いた密度汎関数法を、分割統治法によりオーダーN 化した独自コード[1]を用いることで、量子領域を千原子オーダー一個含む程度に大きくすることが、実用レベルで可能となっている[2]。ハイブリッド量子古典シミュレーションの最近の適用例として、グラファイト中に挿入したLiイオン群のグラファイトの動的変形を伴う熱拡散挙動、酸化被膜を有するAl金属とエポキシ樹脂との接着部が被膜表面の水酸基修飾や水分子の混入により強度低下するメカニズム等を調べた研究を取り上げる。

参考文献

[1] N. Ohba, S. Ogata, et al., *Comp. Phys. Commun.* 183, 1664–1673 (2012).

[2] S. Ogata, et al., *J. Phys. Chem. C*. 117, 17960–17968 (2013).

次世代高精度化学反応系シミュレーション構築への課題と展望

杉野 修

東京大学物性研究所

構成分子あるいは微結晶をどのように組み上げれば、どのような特異な機能が発現するのかを探る機能物性の理論研究において要となるのは、強力な統計力学と高精度なモデリングの手法構築であろう。第一原理分子動力学計算が普及して微視的側面からのアプローチが盛んに行われており、その統計的精度や境界条件の改善、あるいはポテンシャル面の精度の向上が徐々に図られている。その結果、例えば白金界面での電極シミュレーションを行うと、水の構造や誘電的性質と白金の吸着力の組み合わせによる特異な動的過程を捉えられることが可能になっている[1]。講演の前半ではその事例紹介を行う。

しかし、巨視的な領域に踏み込もうとすると、このアプローチの限界(1ナノ秒のサンプリングと0.1eVの誤差)に阻まれ、実験との定量的な比較にまではなかなか至っていないのが現状である。情報を捨象したモデリングに移行するのも賢い選択であろうが、写実的なモデリングを地道に追及することも機能物性にとっては重要な要素的研究である。その際、特に室温での反応動力学を記述するのに必要とされる 10meV の精度を達成することは一つのハードルと考えられる。講演の後半では、精度向上を目指した研究室内での電子状態計算手法の改善の取り組み[2]について紹介する。

参考文献

- [1] Otani et al. *Electrode Dynamics from First Principles*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 024802 (2008).
- [2] W. Uemura, S. Kawamatsu, and O. Sugino, arXiv:1504.06250 [physics.chem-ph] (to be published in *Phys. Rev. A* (2015)).

物質科学と材料研究

塚田 捷

東北大学原子分子材料科学高等研究機構(WPI-AIMR)

近年、再生エネルギー、地球環境、水・食料資源、先端医療など人類の重要課題に向けて、科学技術への期待と責務はますます大きくなっている。特に材料開発は広範な科学技術の基盤をなし、その進展は重要である。はじめに、物質科学と材料研究の関連について、要素と統合の視点から概観し具体的なトピックスを紹介する。

具体的な話題として、WPI-AIMRにおける「数学と材料科学の連携」の試みについて、計算ホモロジー法とオングストロームビーム電子回折実験の協力による金属ガラスの原子構造解明の例を紹介する。従来の2体分布関数の限界を超えるアモルファス構造の短・中距離構造を、明確に記述し把握する新しい方法論について述べる。次に、固・液界面の分子レベル解析における最新動向と、課題について紹介する。水溶液界面では、水素結合鎖や水素結合環が水のミクロな構造化や局所化学過程にとっていかに重要かを述べる。水界面における AFM 像の理論シミュレーション結果を紹介し、水の構造化が原子スケール力分布に反映することを述べる。水素結合鎖・環は水の構造化をもたらす、また水素リレーによって広領域にわたる水の解離反応を触媒する。2種の水素結合環と水のヘテロ構造、 H_3O^+ との相互作用と局所 pH、イオン水和構造と電気2重層の関係などについて、第一原理分子動力学計算をもとに議論する。最後の話題は、電極間の架橋分子あるいは1次元鎖分子を経由する電子移動の様相を、電子(正孔)の波動性と粒子性の相克という視点から議論する。例えば、フラーレンや有限サイズグラフェンの共鳴トンネルピーク、分子内ループ電流、フランクコンドンブロックなどについてこの観点から考察し、らせん形ポリアセチレンのマルチパス伝導の特異な伝導[1]を時間依存波束拡散法の計算結果にもとづいて議論する。

参考文献

[1]K. Mitsutake, K. Yano, M. Tsukada; in press, *J. Phys. Chem.*2015, DOI:10.1021

ヘムモデルの構造と電子状態

大胡 惠樹

帝京大学大学院医学研究科

ヘムタンパク質の構造と機能に関する研究は、酸素の貯蓄、輸送を行う、ミオグロビンやヘモグロビンをはじめとして、電子伝達や基質の酸化などを行うチトクローム類など様々なターゲットの機能を明らかにするため、また、化学的、工業的に利用するために精力的に行われてきた。このヘムタンパク質の特筆すべき特徴は、ヘムを補欠分子としてもち、そのヘム自体の構造はほぼ同じにも関わらず、その機能は非常に多岐に渡っていることである。このように多彩な機能を1つの分子にもたせることが可能な理由は、大きく分けて次の二つである。

ヘムの電子状態が非常に近接したいくつかのエネルギー準位をもっており、結果として多重安定性を有すること。

ヘム周辺に存在するタンパクマトリクスによって、配位子場の非対称的なコントロールが可能であり、また様々な外部刺激が与えられることの2つである。

放射光の登場によって、タンパク質の構造解析が精度よく行われるようになり、中心に存在するヘム自体が様々な様式に非平面化しており、これらが機能とある程度相関していることが明らかになってきた。そこで、我々はヘム近傍に様々な置換基を導入し、多様な非平面化様式のヘムモデルを合成し、これらの電子状態を詳細に検討した。その結果、非平面化様式と軸配位子の組み合わせにより、電子状態自在にコントロールすることに成功した。

これらの分子の放射光精密 X 線結晶構造解析から、電子レベルでの詳細な構造を明らかにし、生体ヘムタンパク質の機能を調整する過程における構造変化の寄与に関して面白い知見を得ることができた。本講演では、このヘムの構造と機能の相関について、これまで得られた結果に関して概説する。

半導体における格子欠陥特性の理論予測の高精度化と物質探索への展開

大場史康

東京工業大学応用セラミックス研究所・元素戦略研究センター

多くの材料機能は点欠陥、表面、界面といった格子欠陥に由来することから、基礎物性のみならず、格子欠陥を正確に把握することが物質・材料探索を行う際に重要となる。例えば、バンドギャップや有効質量、点欠陥の電子準位や形成エネルギー、界面のバンドオフセット等が、新規半導体材料や半導体ヘテロ構造を設計・探索する上での最も基本的な情報である。しかし、多数の新物質について、これらを実験により系統的に決定するには多大な労力を有する。そこで、理論計算により高精度かつ高効率な予測ができれば、物質・材料探索の加速につながる。

本講演では第一原理計算による半導体の基礎物性や点欠陥、表面、界面の特性の予測について、我々が最近取り組んでいる計算手法の開発と応用を紹介する [1-5]。点欠陥については、スーパーセル法における欠陥間の静電相互作用等を的確に補正することにより、希薄な点欠陥の局所構造や特性の予測ができる [1-3]。表面や界面におけるバンドアライメントも高い精度で予測できるようになってきており [4, 5]、これらの計算を候補物質について系統的に実行することで、信頼性の高いスクリーニングが可能になると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. B* **89**, 195205 (2014).
- [2] Y. Kumagai, M. Choi, Y. Nose, and F. Oba, *Phys. Rev. B* **90**, 125202 (2014).
- [3] R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka, and Y. Ikuhara, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 065504 (2013).
- [4] A. Grüneis, G. Kresse, Y. Hinuma, and F. Oba, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 096401 (2014).
- [5] Y. Hinuma, A. Grüneis, G. Kresse, and F. Oba, *Phys. Rev. B* **90**, 155405 (2014).

The structure of water on oxide surfaces

M. Lippmaa¹, S. Kawasaki¹, R. Takahashi¹, J. Yoshinobu¹, F. Komori¹, S. Suiko², H. Onishi²
University of Tokyo¹, Kobe University²

The water splitting process in photocatalytic hydrogen generation occurs on the surface of a semiconductor when photogenerated charge is transferred into liquid water. The electronic structure of the semiconductor surface layer is often analyzed without considering the effect of water on the surface. In part, this is due to the difficulty of using conventional surface analysis tools such as photoelectron spectroscopy in water. An indirect way to probe the electronic state of the surface is to look at the structure of water instead. Recent advances in frequency-modulation atomic force microscopy have made it possible to construct three-dimensional water density maps close to a surface and determine the structure of a hydration layer on a solid surface. We report on recent measurements of the hydration structure of step-and-terrace SrTiO₃ surfaces. SrTiO₃ is a convenient photocatalyst model system that is known to provide reasonably high hydrogen evolution efficiencies when doped with Rh, Ir, and other noble metals. The SrTiO₃ hydration structure is measured after various surface treatments and it is shown that the appearance of a well-defined hydration layer can be directly linked to the hydrophilicity of the surface.

金属ナノピラーを利用した光電気化学特性の高効率化

○川崎聖治¹, 高橋竜太¹, 山本剛久², 吉信淳¹, 小森文夫¹, 工藤昭彦³, リップマーミック¹

¹ 東京大学物性研究所, ² 名古屋大学, ³ 東京理科大学

半導体光電極を用いた水分解反応は、太陽光と水から水素を得られるため、クリーンなエネルギー製造システムの実現へ向けて興味を持たれている。TiO₂やSrTiO₃は、光触媒材料として安定に効率よく働く材料であるが、バンドギャップが3eV以上と大きいため可視光を吸収できないという問題がある。しかし、そのような材料でも、遷移金属やアニオンのドーピングによってギャップ内に不純物準位を形成することで、可視光応答性を持たせることができる。遷移金属ドーピング SrTiO₃(M:SrTiO₃(M = Rh, Ir))は、可視光照射下で比較的効率よく働く材料であり[1]、これまで我々は電子状態(特に不純物準位のエネルギー位置)と光電気化学特性の相関について報告してきた[2-4]。本研究においては、M:SrTiO₃(M = Ir, Pd, Pt)をパルスレーザー堆積法(PLD)で薄膜化することで、ドーパントとして加えた金属元素がエピタキシャルなナノピラーとして薄膜内部に析出した新規なナノ構造を作製できることを見出し、それによって光電極の高効率化を達成したので報告する。金属ナノピラーは、XRDとTEMによって構造を評価した。また、AFMを利用した局所電気測定を行うことで、金属ナノピラーとSrTiO₃はSchottky接合を形成していることがわかり、金属ナノピラー周縁の空乏層の形成が光励起した電子とホール輸送特性の向上に働いていることが示唆された。発表では、金属ナノピラーの形成メカニズムを交え、金属ナノピラーによる光電気化学特性の高効率化について議論する。

参考文献

- [1] R. Konta *et al.*, *Phys. Chem. B* **108**, 8992 (2004).
- [2] S. Kawasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 033910 (2012).
- [3] S. Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24444 (2012).
- [4] S. Kawasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20222 (2014).

Ag₆O₈AgNO₃ 結晶の光電気化学エピタキシー合成

高橋 竜太¹、田中 亮平²、高田真太郎²、松本 祐司^{2,3}、リップマー ミック¹
東京大学物性研究所¹、東京工業大学応セラ研²、東北大学工学研究科³

Ag₆O₈AgNO₃ はクラスレート型の結晶構造を持っており、Ag⁺と Ag³⁺の異常原子価から構成された化合物である。この特異な結晶構造は 1K で超伝導を示す興味深い特性にも影響している¹。Ag₆O₈AgNO₃ 結晶を合成するには Pt を始めとする金属電極上で電気化学プロセスが利用されてきており、これまでに多結晶薄膜の合成が報告されてきた¹。通常の酸化物の合成プロセスが使えない理由として、Ag イオンを Ag³⁺まで強酸化する必要があるが、室温大気中では分解してしまうという Ag₆O₈AgNO₃ 結晶の熱力学的な不安定性が挙げられる。そんな中、我々はより高い結晶性を有する Ag₆O₈AgNO₃ サンプルを作製するべく、新しい合成プロセスの開発を行ってきた²⁻⁴。酸化物の半導体電極(Nb:SrTiO₃, La:SrTiO₃, Nb:TiO₂)と AgNO₃ 溶液を用いた光析出反応²と光電気化学反応^{3,4}に注目し、Ag₆O₈AgNO₃ 結晶を作製するための新しい手法を開発することに成功した。特に光電気化学手法を用いて Nb をドーブした TiO₂(110)基板上で反応を起こすと、エピタキシャルな Ag₆O₈AgNO₃ 単結晶を合成できることが判明した⁴。

参考文献

- [1] M. B. Robin et al. Phys. Rev. Lett. **17**, 917 (1996)
- [2] R. Takahashi et al. Appl. Phys. Lett. **94**, 232901 (2009)
- [3] R. Tanaka et al. J. Electrochem. Soc. **157**, E181 (2010)
- [4] R. Tanaka et al. CrystEngComm, **17**, 3701 (2015)

エピタキシャル歪み下における ZrO_2 系薄膜の構造変化と イオン伝導性に関する第一原理計算

○岡 真悠子¹, 神坂 英幸^{1,2}, 福村 知昭^{2,3}, 長谷川 哲也^{1,2,4}

¹ 東京大学大学院 理学系研究科, ² JST-CREST, ³ 東北大学大学院 理学研究科, ⁴ KAST

固体酸化物系燃料電池に用いられる電解質 (ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x (Yttria-stabilized zirconia ; YSZ)は高い動作温度を必要とし、低温でも十分なイオン伝導性を有する材料の開発が望まれている。近年、YSZ/SrTiO₃ 多層薄膜界面における巨大イオン伝導性^[1]が報告され、*ab initio* MD 計算を含め^[2]、様々な理論的研究がなされている。しかし従来の計算^[2]は、母物質 ZrO_2 の Cubic 相をモデルに採用し、ドーパント、酸素欠損量、エピタキシャル歪みのそれぞれ影響について、系統立った研究が行われていない。そこで本研究では、 ZrO_2 系によるモデル化の是非、特にエピタキシャル歪みがもたらす効果の ZrO_2 系と YSZ 系の差異について第一原理計算による研究を行った。

まず、歪み下での ZrO_2 の最安定構造を、密度汎関数摂動理論に基づくフォノン計算より決定した。その結果、エピタキシャル歪みによって ZrO_2 が新たな酸素副格子を構成することが観察された。次に、この安定構造を起点とした *ab initio* MD 計算を行い、酸素イオンの軌跡を観察した。モデルとして、 $3 \times 3 \times 2$ 倍セルに酸素欠損を1つ導入した系 ($Zr_{72}O_{143}\square$)、YSZ に対応する系 ($Zr_{60}Y_{12}O_{138}\square_6$) 及び、酸素欠損量を上記 YSZ と同一にした系 ($Zr_{72}O_{138}\square_6$) を用意した。*ab* 面内には SrTiO₃ 基板からのエピタキシャル歪みに対応する格子変形 (約 7%の膨張) を加えた。計算の結果、 $Zr_{72}O_{143}\square$ に比べ、 $Zr_{60}Y_{12}O_{138}\square_6$ 及び $Zr_{72}O_{138}\square_6$ においては、大きな酸素イオン拡散が得られた。この結果について、酸素-カチオン距離の動径分布関数を調べ、酸素拡散が促進するメカニズムを考察した。エピタキシャル歪みが YSZ にもたらす影響は ZrO_2 として単純にモデル化できるものではなく、酸素配置の構造変化、ドーパントや酸素欠損の濃度などの複合的な要因が関わっていることが示唆される。

[1] J. Garcia *et al.*, *Science* **321**, 676 (2008). [2] T. J. Pennycook *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 115901 (2010).

オキシルシフェリン光ルミネッセンスにおける発光反応経路と振動構造

樋山みやび¹、野口良史¹、望月敏光²、秋山英文¹、古賀伸明³

¹東大物性研、²産総研、³名大院情報科学

昔から興味をもたれているホタル生物発光における発光反応の理解のためには、基質や発光体自身の水溶液中での吸収・緩和による発光反応経路の情報が重要である[1]。これまで基質であるルシフェリンの光ルミネッセンス過程を解析することにより、ルシフェリンの発光反応経路を明らかにすることができた[2]。そこで本研究では、発光体であるオキシルシフェリンの発光反応経路の解明を目的とした。密度汎関数法計算によって求めた pK_a 値を用いて、pHで変化するオキシルシフェリンの光ルミネッセンス過程を調べた[3, 4]。その結果、緑発光の経路は pH 8 を境に、酸性条件と塩基性条件で異なることがわかった。また、 $3 < \text{pH} < 8$ では、中性のエノール型オキシルシフェリンが吸収を起こすため、青発光が起きることがわかった。また、強酸条件下では、オキシルシフェリンアニオンにプロトン付加した化学種が吸収を起こすために、赤発光も起きることがわかった。これらの発光は、実験スペクトルで観測されている結果[5, 6]と一致した。また、スペクトル幅はオキシルシフェリンの振動構造から決まることがわかった[4]。

参考文献

- [1] O. Shimomura, *Bioluminescence: Chemical Principles and Methods*, pp. 10–29 (World Scientific, Hackensack, 2006).
- [2] M. Hiyama, et al., *Photochem. Photobiol.* 88 (2012) 889; 89 (2013) 571; 90 (2014) 35.
- [3] M. Hiyama et al. *Chem. Phys. Lett.*, 577 (2013) 121.
- [4] M. Hiyama, et al., *Photochem. Photobiol.* 91 (2015) 74: in press (2015)
- [5] O. Gandelman, et al., *J. Photochem. Photobiol.* B19 (1993) 187.
- [6] P. Naumov, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 11590.

有機薄膜のための非破壊液体金属4探針電気伝導測定装置の開発

深澤守^{1,2}、吉本真也²、吉信淳²

東京大学大学院新領域・物質系専攻¹、東京大学物性研究所²

有機薄膜の面内方向の電気伝導を測定するために4つの局所プローブを用いた測定が行われている[1, 2]。これは、金属探針を電極とし、有機薄膜に接触させることで電気伝導測定を行っている。しかし、接触の際、探針がソフトな有機薄膜を破壊し、有機薄膜本来の電氣的性質が測定されていない可能性がある。一方、水銀電極用いて有機薄膜の面垂方向の非破壊電気伝導測定が行われている[3]。

本研究では、我々は液体金属でコートした探針を用いることで、有機薄膜本来の面内電気伝導の測定を行うことを目的として、装置の開発を行った。現在、装置設計、組み立てが終了し、装置の評価を行っている。探針をコートした液体金属の厚さは未知であり、探針の有機薄膜への非破壊接触を実現させるために、探針の評価を行った。今回、水銀でコートした Au 探針と Si ウェハー間の電気伝導測定を行うことで、液体金属探針と装置を評価した。

参考文献

- [1] S. Yoshimoto et al., Rev. Sci. Instrum. **82**, 093902 (2011).
- [2] P. Hofmann et al., J. Phys.: Condens. Matter **21**, 013003 (2009)
- [3] Y. Harada et al., J. Phys. Chem. C **117**, 7997 (2013)

室温で動作する原子スイッチの組立

稲見栄一¹⁾、濱田幾太郎²⁾、上田啓市¹⁾、阿部真之¹⁾、森田清三¹⁾、杉本宜昭¹⁾³⁾

¹⁾大阪大学、²⁾NIMS、³⁾東京大学

数個から数百個の原子が凝集したナノクラスターは、構成原子数や元素によって性質が劇的に変化することが知られている。特に、固体表面に担持させたナノクラスターは、その特異な性質から、様々な物性・機能を備えた新規ナノ材料への応用が期待されている。我々は、走査型プローブ顕微鏡を用いた原子操作[1,2]により、半導体表面で、組成・サイズを単原子レベルで制御しながらナノクラスターを組み立て、その物性を評価してきた。その結果、特定のナノクラスター(鉛 3 量体)が室温で動作するスイッチ素子として機能することを発見した[3]。今回、この鉛クラスタースイッチの動作過程・機構、及びその制御性について報告する。実験では、走査型原子間力/トンネル複合顕微鏡(AFM/STM)を用いて、鉛クラスターの作製からスイッチングの誘起、及びその動作の観察までを行った。クラスター上の特定のサイトに探針を固定し、電子を注入(試料電圧: $V_s > +0.5$ V)すると、クラスター構造が可逆的にスイッチする。スイッチング動作は、探針位置でのトンネル電流変化として検出できる。一方、正孔を注入した際($V_s < -0.5$ V)には、不可逆なスイッチングのみが生じることが明らかとなった。つまり、注入キャリア種(電子・正孔)を変えることでスイッチング特性(双方向的・単方向的な動作)を制御できる。講演では、鉛クラスタースイッチの詳細について、クラスター構造の計算結果、静電気力の影響[4]も併せて報告し、発現機構を議論する。

[1] Y. Sugimoto, A. Yurtsever, N. Hirayama, M. Abe and S. Morita, Nat. Communications 5, 4360 (2014).

[2] S. Yamazaki, et al., Nano Letters (2015) accepted.

[3] E. Inami, I. Hamada, K. Ueda, M. Abe, S. Morita, and Y. Sugimoto, Nat. Communications 6, 6231 (2015).

[4] E. Inami, and Y. Sugimoto, Physical Review Letters (2015) accepted.

拡散量子モンテカルロ法によるルチル型 SiO_2 中水素原子の最安定状態の解析

山本良幸^A、吉澤香奈子^B、明石遼介^A、前園涼^C、常行真司^{A,B}
東大院理^A、東大物性研^B、北陸先端大情報^C

μSR 実験により、高圧で安定なルチル型 SiO_2 中で水素原子が結合を作らずに孤立して存在することが示唆された [1]。酸化物中では水素は酸素と結合を作る状態が安定であることが多く、孤立して存在することは珍しい。また孤立水素原子は実験的に観測することが難しいため、信頼のおける理論的な検証が望まれる。

そこで本研究では、ルチル型 SiO_2 中水素原子の最安定状態を理論的に調べるために、拡散量子モンテカルロ法を用いた形成エネルギーの計算を行った。拡散量子モンテカルロ法は高度に電子相関を取り込める第一原理電子状態計算手法であり、特に全エネルギーを精度よく求められる。

密度汎関数法の一般化勾配近似を用いて構造を最適化し、最適化された構造を用いて拡散量子モンテカルロ法で全エネルギーを計算し、さらに有限サイズ効果を取り入れることで、水素の3つの荷電状態 H_i^0 、 H_i^- 、 H_i^+ の形成エネルギーを求めた。また拡散量子モンテカルロ法を用いた構造最適化についても検討を行った。本発表ではこれらの計算を元にして、ルチル型 SiO_2 中で孤立水素原子が安定に存在できるかどうかを議論する。

参考文献

[1] N. Funamori *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 8437 (2015).

F4-TCNQ 分子吸着エチレン終端 Si(100)表面の電子状態と電気伝導度

吉本真也、芳倉佑樹、向井孝三、吉信淳
東京大学物性研究所

有機アクセプターや有機ドナー分子を用いて半導体表面近傍にキャリアをドーピングする表面ドーピングが光電子分光法などを用いた研究により提唱されている[1]。我々はこれまでの研究で自然酸化 Si(111)表面にアクセプター分子 tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane(F4-TCNQ, EA = 5.24 eV)を吸着させ、光電子分光測定および独立駆動型 4 探針装置[2]を用いた電気伝導測定により表面近傍のホール密度が増加することおよび表面抵抗が低下することを確認し、有機アクセプター分子により半導体表面近傍の抵抗を低下させられることを実証した[3]。

本研究では半導体表面の終端処理を変化させ、エチレン終端 Si(100)表面や 2-メチルプロペン終端 Si(100)表面に F4-TCNQ を吸着させて同様の実験を行い、表面終端処理の影響を調査した。その結果、これらの表面では自然酸化 Si(111)表面とは異なり、光電子分光測定ではホール密度の増加を示唆する Si 2p コアレベルの低束縛エネルギー側へのシフトが観察されたのに対し、独立駆動型 4 探針装置を用いた電気伝導測定では抵抗値の上昇が観察された。電気抵抗が上昇する原因は完全には明らかになっていないが、STM 観察により得られた分子吸着表面の構造・電子状態を含めて表面近傍での散乱の起源に関して考察を行いたい。

参考文献

- [1] W. Chen, *et al.*, Prog. Surf. Sci. **84**, 279 (2009).
- [2] S. Yoshimoto, *et al.*, Rev. Sci. Instrum **82**, 093902 (2011).
- [3] S. Yoshimoto, *et al.*, J. Appl. Phys. **115**, 143709 (2014).

..

水素結合を媒介とした動的分子配列変化を起こす有機伝導体の 対アニオン依存性

○吉田順哉¹、上田 顕¹、中尾朗子²、熊井玲児³、中尾裕則³、村上洋一³、森 初果¹
東大物性研¹、総合科学研究機構²、KEK 物構研 PF/CMRC³

近年、電子物性と水素結合相互作用が関連した分子性物質の合成とその物性に注目が集まっている [1-3]。当研究室で開発された κ - $H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 類縁体は、水素結合 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ が $+0.5$ 価の TTF (テトラチアフルバレン) 骨格を繋いだ中性分子ユニットのみから構成される純有機伝導体である [1]。一方、最近合成に成功した β' - $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{X}$ (図 1a, $\text{X} = \text{BF}_4$) は、TTF 骨格がさらに酸化された $+1.0$ 価からなるカチオン性水素結合ユニットと BF_4^- アニオンから構成されており、図 1b に示すようなドナー配列変化 ($\beta' \rightarrow \alpha$) を伴った構造相転移を起こすことが明らかとなった ($T_c = 210 \sim 230$ K) [2]。

本発表では、室温で $\text{X} = \text{BF}_4$ と同形構造を有する $\text{X} = \text{ClO}_4$, PF_6 , AsF_6 の類縁体結晶の構造解析や物性測定の結果から、対アニオンの違いが水素結合ユニット構造および構造相転移現象に与える影響について議論する。

[1] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, Mori, et al., *J. Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1344.

[2] Yoshida, J.; Ueda, A.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Mori, H. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15557.

[3] Ueda, A.; Yamada, S.; Isono, T.; Kamo, H.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Murakami, Y.; Yamamoto, K.; Nishio, Y.; Mori, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12184.

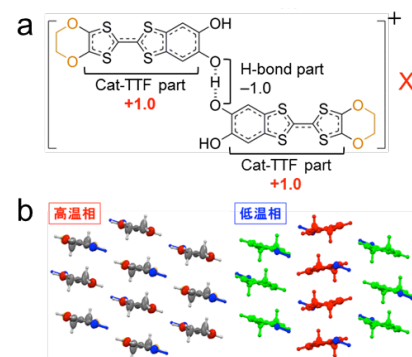


図 1 a. $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$, ClO_4 , PF_6 , AsF_6) における水素結合ユニットの化学構造と電荷状態
b. $[\text{H}_3(\text{Cat-EDO-TTF})_2]\text{BF}_4$ の高温相 (β' 型) と低温相 (α 型)

Cu 表面上における水分子による NO 還元反応のSTM観測

塩足 亮隼^{1,2}、八田 振一郎¹、奥山 弘¹、有賀 哲也¹¹京都大学大学院 理学研究科 ²東京大学大学院 新領域創成科学研究科

排ガスを無毒化するための不均一触媒のメカニズムを理解するために、金属表面上における一酸化窒素 (NO) の物性は長年にわたって調べられてきた [1]。NO は $2\pi^*$ 軌道に存在する不対電子に起因して、表面上で解離、ダイマー化、 N_2O 生成、さらに、共吸着分子との複雑・多様な化学反応を起こしうる。

本研究では、Cu(110) 表面に吸着した NO 分子について 6 K における走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定を行い、共吸着させた H_2O 分子との相互作用を調べた [2]。STM 探針操作によって、 H_2O 分子を NO 単分子に接近させ、NO- H_2O 複合体を作成した。その際、銅基板から NO $2\pi^*$ 軌道への電子移動(逆供与)が特異的に増強されていることが示された。このことは、NO- H_2O 間の水素結合形成に伴って N-O 結合が弱められることを意味する。この複合体に、さらにもう一つの H_2O を接近させることで、最終的に N-O 結合が切断され、NH と OH からなる複合体が形成された。この反応は、 H_2O 分子の表面拡散によって低温 (~ 15 K) においても自発的に進行することから、非常に反応障壁の低い NO 還元反応であることが示された。

参考文献

[1] Y. Hu, K. Griffiths and P. R. Norton, *Surf. Sci.* **603**, 1740 (2009).

[2] A. Shiotari, S. Hatta, H. Okuyama and T. Aruga, *Chem. Sci.* **5**, 922 (2014).

量子井戸キャリア密度の空間的な揺らぎの定量測定

中前秀一, 中村考宏, 伊藤隆, 望月敏光, 金昌秀, 吉田正裕, 秋山英文, Loren N. Pfeiffer^A, Ken W. West^A
東大物性研、プリンストン大^A

極めて高い電子移動度を持つ半導体試料は、分数量子ホール効果、ウィグナー結晶、電子波干渉デバイスといった極低温での新奇な現象の研究に用いることができる。そのような高電子移動度は GaAs などの直接遷移型半導体を材料とし、分子線エピタキシー法で作られた変調ドーピング構造による二次元電子ガスで達成されてきた[1]。不純物散乱やフォノン散乱を取り除くことで、現在では 1 K 以下の低温において電子移動度が $3 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える試料が作られている。移動度 $1 \times 10^8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を達成するためには、二次元電子ガスから空間的に離れた不純物、あるいは試料表面、基盤がもつ電荷によって電子が運動する空間のポテンシャルにできる凹凸の大きさを定量的に調べ、それによる電子散乱を取り除く必要がある[2]。

電子が運動する空間のポテンシャルの凹凸は移動度を下げる要因となるが、ポテンシャルの窪みに局在したドーピングキャリアをトリオンとして発光させることでそれを観察できる[3]。本研究では GaAs 量子井戸中の二次元電子ガス密度の濃淡を定量的に評価し、試料構造がそれに与える影響を調べることを目的とする。温度 5 K の試料を Ti:Sa レーザー光でスポット励起し井戸中の励起子発光を観察した。電場印加によって井戸中のキャリア密度を変化させるとトリオンとエキシトンの発光強度比が変化した。この結果をバッファ層厚みの異なる試料のスキャン測定の結果と比較し、トリオン、エキシトン発光強度比からキャリア密度の空間揺らぎを見積もった。

参考文献

- [1] L. N. Pfeiffer, K. W. West; Physica E :Low-dimensional systems and Nanostructures 20.1 (2003): 57-64.
- [2] C. Jiang, et. al.; Appl. Phys. Lett. 53, 1533 (1988).
- [3] G. Eytan, et. al.; Phys. Rev. Lett. 81, 1666 (1998).

パラジウムおよびそのナノ粒子中の水素の拡散ダイナミクス

古府 麻衣子^{A,D}、橋本 直樹^A、秋葉 宙^{A,D}、小林 浩和^{B,D}、北川 宏^{B,D}、Madhusudan Tyagi^C、
Antonio Faraone^C、John R. D. Copley^C、山室 修^{A,D}
東大物性研^A、京大院理^B、NIST^C、JST-CREST^D

パラジウム水素化物は代表的な水素吸蔵金属のひとつであり、応用面だけでなく物性物理の観点からも研究されてきた。なかでも、パラジウム格子中を水素の運動は、古くから取り組まれてきた課題であり、おもに中性子散乱、核磁気共鳴法(NMR)により調べられてきた。中性子準弾性散乱(QENS)手法を用いると、水素の運動の緩和時間だけではなくジャンプ距離などの空間に関する情報も得られる。しかしながら、40年前の研究では装置性能が低かったこともあり、一貫した結果が得られていない。我々は、高性能の中性子分光器を用いることにより、パラジウム格子中の水素の拡散挙動を詳細に調べた。過去の報告では、ひとつの緩和だけが報告されていたが、我々は2つの緩和があることを発見した。準弾性スペクトルの Q 依存性から、遅い緩和、速い緩和ともに八面体(O)サイト間のジャンプ運動であることがわかった。緩和強度の温度依存性から、遅い緩和は基底状態間のジャンプ運動、速い緩和は励起状態間のジャンプ運動であると考えられる。

バルク試料だけではなく、ナノパラジウム結晶試料についても研究を行っている。金属をナノ粒子化すると、そのサイズ効果や表面効果により、基礎物性に变化が現れる。パラジウムナノ結晶においても、水素吸蔵特性や水素の振動状態に変化が現れることが報告されている。我々は、ナノ結晶(~8nm)中で水素の拡散運動がどのように変化するか明らかにするため、中性子準弾性散乱を行った。ナノ結晶試料では、バルク試料で観測された拡散運動に加え、速く活性化エネルギーの小さい運動が観測された。最近の我々の中性子粉末回折測定から、ナノ結晶中で、水素は O サイトだけではなく、四面体(T)サイトにも存在していることが明らかになっており、この新たな速い運動は T サイト間ジャンプ運動であると考えられる。

Si(111)表面上単一有機分子の室温原子間力顕微鏡測定

岩田孝太¹、山崎詩郎²、P. Mutombo³、P. Hapala³、M. Ondráček³、P. Jelinek³、杉本宜昭^{1,4}

¹大阪大学、²東京工業大学、³チェコ科学アカデミー、⁴東京大学

原子間力顕微鏡 (AFM) は、探針と試料の間に働く相互作用力を利用した走査プローブ顕微鏡であり、これまでに表面構造の観察や原子・分子操作など様々な実験が行われてきた。2009 年に、パウリ斥力を利用することにより、有機分子の化学構造が初めて AFM によって画像化された[1]。この報告以降、様々な有機分子系で、AFM による高分解能測定が行われている。しかし、これまでの測定では、低温環境や探針先端の修飾などが必要条件であるとされてきた。

本研究では、有機分子を室温環境下で AFM によって測定した[2]。室温であっても単一分子が熱拡散しない、Si(111)-(7×7)表面上に吸着した perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) を試料として用いた[3]。分子上で高さ一定走査を行ったところ、PTCDA の化学構造を観察することに成功した。また、Si 原子上での相互作用力を利用して、探針先端の化学的な活性度を評価した[4]。その結果、Si 上で化学結合力が働く活性な探針と、物理力のみが働く不活性な探針に大別され、そのどちらの探針であっても分子の化学構造の観察が可能であることが明らかとなった。講演では、分子の力学的な性質についても議論する。

参考文献

- [1] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Lijeroth, G. Meyer *Science* **325**, 1110 (2009).
- [2] K. Iwata, S. Yamazaki, P. Mutombo, P. Hapala, M. Ondráček, P. Jelinek, Y. Sugimoto *Nat. Commun.* Accepted.
- [3] N. Nicoara, Ó. Paz, J. Méndez, A. M. Baró, J. M. Soler, J. M. Gómez-Rodríguez *Phys. Rev. B* **82**, 075402 (2010).
- [4] A. Yurtsever, Y. Sugimoto, H. Tanaka, M. Abe, S. Morita, M. Ondráček, P. Pou, R. Pérez, P. Jelinek *Phys. Rev. B* **87**, 155403 (2013).

イオン液体超薄膜の作製とその伝導度

丸山伸伍、鳥屋部果穂、松本祐司
東北大学大学院 工学研究科

非常に低い蒸気圧と高い熱安定性をもつイオン液体は、真空中における材料プロセスや新しい機能性液体としての応用が期待されている。これまで、我々は半導体赤外線レーザー($\lambda=808\text{ nm}$)を用いて、イオン液体をナノレベルで真空蒸着する技術を開発し、微小液滴や液膜を作製してきた[1]。しかし一般に、酸化物基板上に蒸着したイオン液体は、不均一に分布する3次元的な液滴を形成してしまうため、ナノスケールのイオン液体薄膜そのものの、物性や構造の評価は容易ではなかった。そこで、イオン液体を均一に2次元成長させることを目的に、濡れ性向上処理を検討し、酸化物単結晶基板上でイオン液体を真空中で蒸発させた蒸発痕において、ほぼ完全に濡れたイオン液体のnmオーダーの超薄膜を作製することができた。

この方法で作製したイオン液体[emim][TFSA]の超薄膜の伝導度を、くし型電極を用いて測定したところ、膜厚が10nm以下の薄い領域で伝導度が低下する傾向が見られた。固液界面のイオン液体は、バルク液体とは異なる分子層構造をとっていることが報告されており[2]、このような液体の構造化が固液界面におけるイオン伝導度を低下させた可能性がある。また、バルク融点を62°Cに持つ[emim][PF₆]の薄膜について、基板温度を-15°Cから35°Cまで変えて成膜し、伝導度の温度依存性を測定した実験から、イオン液体超薄膜が不均一な島を経て有限時間で濡れ広がるという成長過程である可能性が示唆された。

参考文献

- [1] Maruyama et al., *ACS Nano* **4**, 5946 (2010).
- [2] Mezger et al., *Science* **322**, 424 (2008).

微小な量子熱統計力学的機械のプロトタイプ

畠山 遼子、清水 明

東京大学大学院 総合文化研究科

微小な系であっても、数十自由度の量子系であれば、複雑な挙動を示す系を設計可能であると期待できる。量子効果が顕著でありながら、状態数が大きく熱統計力学的要素も含むためである。そこで本研究では、量子効果とエネルギーとエントロピーの競合によって何らかの機能を有するような数十自由度系を設計することを目指す。また、特定の機能を、できるだけ少ない自由度で実現するにはどうすればよいかも考察する。

本発表では、微小な量子熱統計力学的機械のプロトタイプとして、以下二つの系を紹介する。これらの系の解析には、負符号問題等が出ない新しい数値計算手法である、TPQ 形式[1]を用いた。

異なる温度領域で異なるサイトに粒子が偏在する系は、温度を変えると表示が変わるディスプレイと見なすことができる。我々は、扇形の部分系を環状に繋げた格子上の系において、温度変化に伴い、粒子数密度が二通りに偏在することを見出した。また、二通りのパターンを見るのに必要なサイト数は、十数自由度程度まで減らすことができる。このプロトタイプは、改良を加えることで、簡単な記号を表示する系の設計も可能であることを示唆する。

二つ目は微小なハードウェア四則演算器のプロトタイプである。粒子間相互作用はできるが粒子は通さない壁で系を三分割し、左右の領域の粒子数を入力とした二項演算の結果を、中央の領域にパターンとして出力する系を設計することが目標である。そのプロトタイプにおいて、左右の入力を反映していると思われる粒子数密度のパターンを見ることができたが、未だどのような演算結果を示しているかは明らかではない。

参考文献

[1] S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett. 111, 010401 (2013).

異種金属及び電界液を解析対象としたガルバニック腐食電流有限要素法

辺見 茂

ペタマグネティックソフトウェア(<http://petamagnetic.appspot.com>)

金属のマクロな腐食現象の中で、例えば海水中鋼構造物に生じるガルバニック腐食について、腐食電流解析は防食用の犠牲陽極の効果などを推定する意味で意義がある。従来、ガルバニック腐食電流解析は、境界要素法で計算されたり[1]、有限要素法でなされてきたが[2]、いずれも電解液だけを解析対象としてきた。

ガルバニック腐食系、もしくは回路と結合した電池などの各種ケースの中で極端な2ケースに着目しよう。

(1)ガルバニック腐食系-この場合は電気回路としては短絡(ショート)しており、電流は最大になっていて、異種金属であっても金属内の電位はほぼ等しい。起電力はほぼ電解液にかかり、電解液内部で電位分布が生じる。

(2)電池などの起電力を測定する場合-この場合は電気回路としては無限大の外部抵抗を結線した場合に相当し、起電力はほぼ外部抵抗にかかり、電流は0に近く、電解液内部での電位分布はほとんど生じない。

電解液だけを解析対象とする解析法は(1)には有効である。しかし(2)を含めた一般の場合には境界条件の与え方が難しくなる。この課題を解決するには異種金属及び電解液を同時に解析対象とすることである。

界面の部分に2重節点を設け、電流保存則と分極曲線をMPC(Multiple Points Constraint)として与えることによって両領域を同時に解く有限要素法コードを開発した。計算手法、計算例について説明する予定である。

参考文献

[1] 青木繁、天谷賢治、宮坂松甫「境界要素法による腐食防食問題の解析」*裳華房*, (1998).

[2] 米谷直樹, 天谷賢治, 審良善和, 田代賢吉, 飯田知宏, 山路徹、「ベイズ推定を用いた海洋鋼構造物の犠牲陽極発生電流量同定法の開発」、*材料と環境*, 62,326-333(2013).

2次元電子状態をもつペロブスカイト型酸水素化物 KTiO_2H の理論予測

佐藤 暢哉¹, 明石 遼介¹, 常行 真司^{1,2}

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 東京大学物性研究所

ペロブスカイト型酸化物は強誘電体や圧電体として広く研究・応用がなされてきた。ペロブスカイト型酸化物の化学式は一般に ABO_3 で表され、カチオン $A \cdot B$ を他のカチオンに置換することで強誘電性や圧電性を制御する。しかしカチオン $A \cdot B$ の組み合わせには各々の取りうる価数について制限があり、例えば $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_2$ のように電荷中性である必要がある。誘電的性質の制御にはカチオンの置換だけでなく、フッ素イオンによる酸素アニオンの置換[1]も行われている。近年では、これまで困難であったヒドリド(H^-)での置換[2]も可能になり、いくつかのペロブスカイト型酸水素化物 $\text{ABO}_{3-x}\text{H}_x$ の合成が行われている[3]。酸素アニオンとヒドリドでは価数が異なるため、この実験技術を応用すれば、 $\text{A}^+\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_2\text{H}^-$ のようにこれまでに無いカチオン $A \cdot B$ の組み合わせが可能になる。

このような可能性の一つとして、我々は未合成の物質 KTiO_2H の理論計算を行った[4]。この物質はペロブスカイト型構造がエネルギー的に安定であり、頂点酸素が大きく変位し PbTiO_3 に匹敵する電気分極を持つ。更に、価電子帯上部は Ti-O-H 面内酸素と水素の軌道からなる2次元性の強い状態に占められている。ハロゲンによる置換との比較によると、この電子状態実現は水素の電子親和力が小さいことと軌道が $1s$ であることに起因している。

参考文献

- [1] Y. Akishige, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 073704 (2006).
- [2] Y. Kobayashi *et al.*, *Nature Mater.* **11**, 507 (2012).
- [3] T. Yajima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8782 (2012).
- [4] N. Sato and S. Tsuneyuki, in preparation.

非共有結合性相互作用を用いた大気安定有機トランジスタ

東野 寿樹,^{1,2} 久米田 翔平,² 田村 純香,² 安藤 吉勇,² 大森 建,² 鈴木 啓介,²

Agathe Filatre-Furcate,³ Dominique Lorcy,³ 森 健彦²

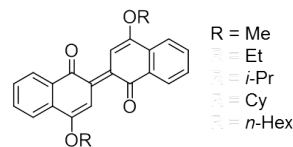
¹ 東京大学, ² 東京工業大学, ³ レンヌ第一大学

近年、色素を用いた有機電界効果トランジスタがその電子状態や分子配列に起因して特異な物性を示すことから注目を集めている。例として、藍色に由来する狭いバンドギャップをもつ indigo は電子と正孔のバランスのとれたアンパイポラ特性を示し[1]、N-H…O 水素結合能をもつ quinacridone は強固な分子間相互作用の構築により長期に渡って安定に動作する[2]。そのような中で、青色色素として知られる 2,2'-binaphthosemiquinones (**BNQs**)および含硫黄化合物である(*E*)-3,3'-diethyl-5,5'-bithiazolidinylidene-2,4,2',4'-tetrathione (**DEBTTT**)は結晶中で 3 次元的な非共有結合性相互作用を有する分子配列をとり、有機トランジスタにおいて高い安定性が得られたので報告する。

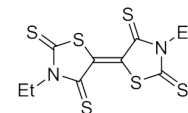
BNQ は分子内にそれぞれ電子アクセプターと電子ドナー部位を併せもち、その薄膜トランジスタは分子間の C-H…O 水素結合を形成することで大気下においてもアンパイポラ動作を示した[3]。一方で、チオケトン部位を介する分子間の硫黄—硫黄相互作用をもつ **DEBTTT** は n 型駆動し、特に、単結晶トランジスタにおいて大気暴露、経時観察、バイアスストレスに対して極めて高い安定性を示した[4]。

参考文献

[1] M. Irimia-Vladu *et al.*, *Adv. Mater.* 2012, 24, 375. [2] E. D. Głowacki *et al.*, *Adv. Mater.* 2013, 25, 1563. [3] T. Higashino *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 1588. [4] A. Filatre-Furcate *et al.*, *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 3569.



BNQ



DEBTTT

Ag(111)表面における物理吸着酸素の構造と電子状態

山本 駿玄¹、今田 裕²、吉田 靖雄¹、金 有洙²、長谷川 幸雄¹
東京大学物性研究所¹、理研²

我々は、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、単一分子でスピンをもつ酸素分子の物理吸着層を研究している。STM は、吸着分子の位置を自由に变化させる事が可能なため、スピン間相互作用まで制御可能な低次元スピン系の実験的シミュレータとなり得る。今回、STM を用いて、物理吸着層の構造や電子状態の観測に成功したので、本講演では、その詳細を報告する。

4.5K まで冷却した Ag(111)表面上に直接酸素分子を蒸着すると、酸素分子はアイランド状に成長する。その周期構造は、Ag(111)表面の原子周期と整合しておらず、バルクの固体酸素と同等の構造をとる事が確認できた。これは、酸素分子間の相互作用に対して Ag(111)表面との相互作用が極めて小さい事を表しており、吸着酸素層もバルクの固体酸素と同様の性質を保持すると期待される。酸素アイランド上で dI/dV スペクトルでは、Ag(111)の Shockley 表面状態が高エネルギー側へシフトしている事が確認でき、 dI/dV マッピングには電子定在波が観測された。これは、Xe 等の希ガス吸着層においても観測されており[1]、酸素分子が表面ポテンシャルを変化させた結果と考えられる。また、試料を昇温すると、40Kで大部分の酸素分子アイランドが脱離する事が確認できた。これは、先行研究の昇温脱離実験[2]と一致しており、アイランドを形成する酸素分子は Ag(111)表面に対して物理吸着していると判断できる。

参考文献

- [1] J. Y. Park, U. D. Ham, S. J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B 62, 24 (2001).
- [2] Y. Kazama, M. Matsumoto, T. Sugimoto, T. Okano, and K. Fukutani, Phys. Rev. B 84, 064128 (2011).

アナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面における欠陥誘起電子状態

長塚 直樹

東京大学大学院 生産技術研究所

TiO_2 は半導体であり、光触媒として広く応用されている。触媒活性はルチル型よりアナターゼ型のほうが高いことが知られているが、その理由は明らかになっていない。光触媒活性は、表面付近のキャリアのエネルギーや寿命によって左右されるため、表面の電子状態が重要な役割を担う。 TiO_2 表面では、欠陥により新たな電子状態が誘起され、キャリアの振舞いに影響を及ぼす。 TiO_2 の主な欠陥に酸素欠損がある。酸素欠損は、最表面にできるものと、表面 1,2 層下のサブサーフェス領域にできるものの 2 種類があるが、両者の違いは明らかになっていない。アナターゼ型 $\text{TiO}_2(101)$ 表面は、酸素欠損が、最表面からサブサーフェス領域に拡散する特異な系として知られている [1]。本研究では、試料温度により酸素欠損の位置を制御し、その電子状態の違いを UPS により調べた。図 1 に 140 K で、500 eV の電子線照射によって酸素欠損を生成し、その後 300 K まで加熱した時の UPS の変化を示す。140 K のフェルミ準位下 1.2 eV を中心としたギャップ中の準位の強度が加熱により下がっている。これは、UPS で検知される範囲の酸素欠損がバルクへの移動で減ったためと考えられる。このとき仕事関数変化は表面双極子による寄与が大きく、最表面で変化が起きていると考えられる。また、50 eV の電子線照射で 500 eV とは異なる結果が得られることを発見した。この結果は、酸素欠損の生成位置に関係があると考えられる。本発表では、温度と電子線のエネルギーを変えて行った実験から、欠陥の位置による電子状態の違いを議論する。

参考文献

[1] P. Sheiber *et al.* Phys. Rev. Lett. **109**, 136103 (2012).

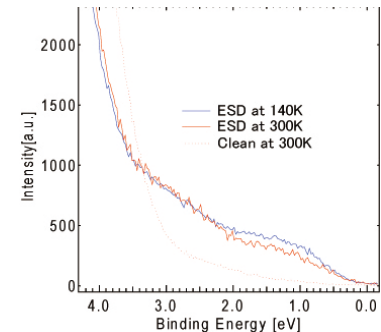


図 1 温度を変えて電子線照射を行った時の UPS の変化。
140 K で行ったものの方が欠陥準位の強度が高い。

走査トンネル顕微鏡によるPb/Ge(111)系の近接効果に関する研究

宮田 佳典、Howon Kim、長谷川幸雄
東京大学物性研究所

近接効果は、非超伝導体と超伝導体を接触させることで界面から超伝導特性が導入される現象であり、誘起されたギャップの挙動を走査トンネル顕微鏡により観測することで、超伝導現象の局所的な機構にアプローチできる手段として期待されている。例えば、超伝導/常伝導の場合についての代表的な例としては、Pb/Si(111)系が挙げられ[1]、我々のグループでも近年低温走査トンネル顕微鏡を用いた観察を行っている[2]。一方で、強磁性体内においてはその交換相互作用によってバンドのスピンスplitが起こることからクーパー対の振る舞いが異なることが予想されており[3]、超伝導/強磁性の近接効果も興味深い研究対象であると注目を集めている。

本研究では、強磁性体同様特異なバンド構造であるラシュバ効果によるスピンスplitが報告されているPb/Ge(111)系[4]に近接効果を利用して超伝導特性を導入したときの超伝導ギャップの振る舞いに関する測定を進めている。そこで、本ポスターでは先行研究であるPb/Si(111)系の結果と比較しながらその成果について報告する。

参考文献

- [1] J. Kim, V. Chua, G. A. Fiete, H. Nam, A. H. MacDonald, and C.-K. Shih, *Nat. Phys.* **8**, 465 (2012).
- [2] Howon Kim, S.-Z. Lin, M. J. Graf, Takeo Kato, and Y. Hasegawa, *arXiv:1401.2602* (2014).
- [3] M. Eschrig, *Phys. Today* **64**, 43 (2011).
- [4] K. Yaji, Y. Ohtsubo, S. Hatta, H. Okuyama, K. Miyamoto, T. Okuda, A. Kimura, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Aruga *Nat. Commun.* **1**, 17 (2010).

EL 絶対値計測による多接合太陽電池の発光量子効率評価と性能診断

吉田正裕、朱琳、金昌秀、秋山英文、陳少強、望月敏光、久保田英博、
中村徹哉、今泉充、金光義彦

東大物性研、JST-SENTAN, JST-CREST、華東師範大、産総研、アトー、JAXA、京大化研

太陽電池では、光吸収により生成された電子正孔対が内部電場にて分離・輸送され、外部へと取り出される。キャリア取り出し効率(または、エネルギー変換効率)は、内部での光キャリアの発光・非発光再結合効率と密接に関連しており、この再結合効率を定量評価することで、太陽電池の動作性能診断が可能である。太陽電池内部の発光・非発光再結合効率は、材料品質やデバイス構造(層厚、表面・裏面反射率)に強く依存する量であり、その定量計測法として、吸収過程とその逆過程である発光過程との間の相反関係[1]に基づく、太陽電池順バイアス印加時のエレクトロルミネッセンス(EL)測定による方法が開発されている[2]。非破壊・非接触な手法であり、特に、バンドギャップの異なる材料をモノリシック多段積層した多接合太陽電池の動作性能診断への適用が期待されている。

我々は、特に発光絶対値計測に注目し、多接合太陽電池の各サブセル EL 絶対値計測から外部・内部発光量子効率を算出し、その詳細平衡理論解析による各サブセル性能(JV 特性など)や太陽電池特性評価法を提案・実施した[3,4]。本発表では、宇宙用高品質 InGaP/GaAs/Ge 3 接合太陽電池の EL 絶対値計測を行い、サブセル動作性能を評価した。合わせて、開発した定量 EL 計測法とその光量標準とした平面型 LED 素子についても報告する。

参考文献

[1] U. Rau, *Phys. Rev. B* **76**, 085303 (2007).

[2] T. Kirchartz et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 123502 (2008), S. Roensch et al., *Appl. Phys. Lett.* **98**, 251113 (2011).

[3] S.-Q. Chen et al., *Scientific Reports* **5**, 7836 (2015); 秋山英文, 応用物理学会誌 第 **84** 巻第 **4** 号(2015 年).

Site-specific atomic-scale Josephson coupling studied by scanning tunneling microscopy

Howon Kim、長谷川幸雄
東京大学物性研究所

Electron transport through a Josephson junction between two superconducting electrodes is a very rich phenomenon with interplay between the Cooper pair and the quasiparticle. A quantitative analysis of the properties in a picture of mesoscopic superconductivity is prevented because of the contributions of a large number of conduction channels with unknown transmission coefficient. An atomic-size Josephson junction, on the other hand, allows us to elucidate the issues quantitatively as it involves only a few conduction channels

Here, we investigated atomic-scale superconductor-superconductor junctions by using scanning tunneling microscopy and spectroscopy. In our local conductance measurements between superconducting Pb islands on Si(111) and Pb layers on the end of PtIr tip apex [1], we observed evolutions of a zero-bias peak in the conductivity, which corresponds to the Josephson current, with a decrease in the tip-sample distance. Additionally, at the atomic contact regime we found that the amount of the Josephson current varies depending on the local atomic configurations in a spatial map of the zero bias conductances. The observed spatial variation of the Josephson current can be explained in terms of local variations in the transmission probabilities of the conductance channel..

参考文献

[1] Howon Kim and Y. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. 114, 206801 (2015).

亜鉛で修飾した Cu(111)表面におけるギ酸の吸着と解離

塩澤佑一朗、小板谷貴典、向井孝三、吉本真也、吉信淳
東大物性研

水素と二酸化炭素を原料としたメタノール合成反応は、Cu/ZnO 系触媒を用いて行われている。ホルメート(HCOO)は、この反応の中間体と考えられている [1]。亜鉛で修飾した Cu(111)表面におけるメタノール合成反応では、亜鉛が生成したホルメートと結合していることが報告されている [2, 3]。一方で、ギ酸 (HCOOH)は銅表面上で解離してホルメートとなるため、メタノール合成の表面反応素過程の研究に良く用いられてきた [4]。Cu(111)表面では、低温でギ酸を吸着させてから加熱すると、ホルメートへ解離することが報告された [5]。しかし、亜鉛で修飾した Cu(111)表面の電子状態と解離の微視的メカニズムは未だによく分かっていない。

本研究では、高分解能 X 線光電子分光 (XPS)等を用いて実験を行った。亜鉛で修飾した Cu(111)表面を加熱したとき、Zn $2p_{3/2}$ は低結合エネルギー側にシフトして、Cu $2p_{3/2}$ は高結合エネルギー側にシフトした。亜鉛の被覆率の増加につれて、ギ酸の解離によって生成する表面上のホルメート種の量が減少することがわかった。

参考文献

- [1] C. T. Campbell *et al.*, *Top Catal*, **52**, 1440 (2009).
- [2] J. Nakamura *et al.*, *Catalysis Letters*, **35**, 297 (1995).
- [3] J. Nakamura *et al.*, *Surface Science*, **402**, 92 (1998).
- [4] M. Bowker *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4683 (1996).
- [5] A. E. Baber *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 12291 (2013).

スピン偏極 STM を用いた W(110)上の 2 層 Mn 薄膜の磁気構造と電子状態の観察

土師将裕, 吉田靖雄, 長谷川幸雄
東京大学物性研究所

W(110)上の単層 Mn 薄膜は、スピン軌道相互作用に由来する Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用と交換相互作用の競合から、カイラル自由度(右巻きもしくは左巻き)が破れたサイクロイド型のスピンスパイラル構造を示すことが報告された最初の例であり、原子スケールでの表面磁気構造の観察が可能なスピン偏極走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/S)と第一原理計算による研究から明らかになっている[1]。

一方、二層 Mn 薄膜もなコンカル型のスピンスパイラルを示すことが報告されており[2]、その磁気構造は、スピン偏極 STM と第一原理計算により研究され、特殊な相互作用である多体交換相互作用がその発現に寄与しているとして説明されている。しかし、そのような相互作用が支配的になる物理的な要因など未解明な部分が多く、また、局所状態密度のエネルギー依存性に関する議論も十分行なわれていない。

そこで本研究では、相互作用を明らかにするため、スピン偏極 STM/S を用いてスピン偏極分光測定を行い、W(110)上の二層 Mn 薄膜の電子状態を評価した。さらにスピンスパイラル構造の発現に重要な相互作用の一つである Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用が Mn 二層薄膜でも実効的に働き、カイラル自由度が破られているかを評価するため、様々な磁場環境下でスピン偏極 STM 測定を行った。講演ではそれらの測定結果について報告する。

参考文献

- [1] M. Bode *et al.*, *Nature* **447**, 190 (2007)
- [2] Y. Yoshida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 087205 (2012)

ルチル型酸化物半導体中の不純物水素の電子状態と余剰電子状態

吉澤香奈子^A, 岩崎誉志紀^B, 合田義弘^C, 常行真司^{A,D}
東大物性研^A, 太陽誘電^B, 東工大総理工^C, 東大院理^D

酸化物中に不純物水素(H)は侵入しやすく、陽イオン(H^+)、陰イオン(H^-)、中性(H^0)の状態を取り、その電気伝導特性に大きな影響を与える。その例として、鉄系超伝導体(LaFeAsO)において O^{2-} の H^- 置換によるキャリア制御を行ったものがある[1]。我々はルチル型酸化物半導体 MO_2 ($M=Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf$)に注目し、密度汎関数法に基づく第一原理計算による構造最適化を行い、Hを加えた時の安定な構造を求め、Bader解析[2]によってそのHの荷電状態を調べた。それにより、 SiO_2, HfO_2 のように H^+, H^-, H^0 の3つすべての荷電状態を取る場合、 ZrO_2 のように H^+ と H^- の荷電状態が存在する場合、 $GeO_2, SnO_2, PbO_2, TiO_2$ のように H^+ の荷電状態のみの場合があることがわかった。このように結晶の種類によって異なるH状態を取るが、各結晶のバンドギャップ、誘電率、有効質量などの物理量を求め、その原因を議論する。

また、光触媒物質として有名な TiO_2 は、Hの侵入や酸素欠陥など、何らかの原因によって生じた余剰電子は、Tiの3d軌道に局在すると考えられている[3]。今回第一原理計算によりその余剰電子状態も明らかにする。

参考文献

- [1] S. Iimura, S. Matuishi, H. Sato, T. Hanna, Y. Muraba, S.W. Kim, J.E. Kim, M. Takata, and H. Hosono, Nat. Commun. **3**, 943 (2012).
- [2] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules – A Quantum Theory (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [3] A. Janotti, C. Franchini, J.B. Varley, G. Kresse, and C.G. Van de Walle, Phys. Status Solidi RRL **7**, 199 (2013).

走査トンネルポテンシオメトリー法の開発

浜田 雅之、長谷川幸雄

東京大学物性研究所

走査トンネルポテンシオメトリー(STP: scanning tunneling potentiometry)とは、試料表面に平行に電流が流れている領域での電位分布を、走査トンネル顕微鏡(STM)によるトポグラフ像と同時に描き出す手法で、ナノメートルレベルの高い空間分解能と μV レベルという極めて高い電位分解能を有している。そのため、この手法は、ナノからメゾスコピックスケールにおける電気伝導のメカニズムを探る有効な手段の一つと言える。STPの回路系は、基本的には、ゼロバイアス付近で、トンネル電流がゼロになるように探針と試料間のバイアス電圧をフィードバック制御して電位分布を決定している。そのため、金属的な試料に対しては測定し易いが、その付近にGapを持つ半導体のような非金属試料の電位分布を測定するのは非常に困難である。そこで、我々はそのような非金属試料の電位分布も測定できるように、従来の交流法の回路系を改良して、任意のトンネル電流をセットポイントとして設定可能で、かつ、バイアスのフィードバックのレンジをそれに順応できる新しいSTP法の開発を行った[1]。当日は、装置開発の詳細とその性能評価をSi酸化膜上に蒸着した金薄膜で行った結果[Fig.1]について報告する。

参考文献

[1] M. Hamada and Y. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 125202.

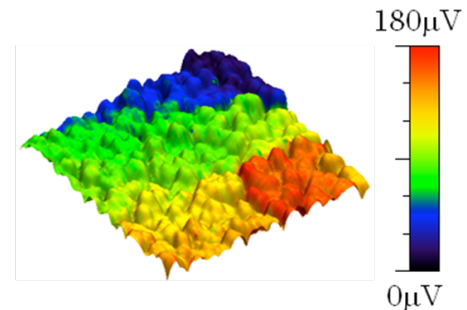


Fig.1 potential mapping of Au thin film

任意のトンネル電流をセットポイントとして設定可能で、かつ、バイアスのフィードバックのレンジをそれに順応できる新しいSTP法の開発を行った[1]。当日は、装置開発の詳細とその性能評価をSi酸化膜上に蒸着した金薄膜で行った結果[Fig.1]について報告する。

その場軟 X 線共鳴発光分光による酸素吸着前後の鉄フタロシアニンの電子状態解析

丹羽秀治^{1,2}、難波優輔³・朝倉大輔³・木内久雄⁴・宮脇淳^{1,2}・原田慈久^{1,2}・尾嶋正治²¹東大物性研・²東大放射光機構・³産総研・⁴東大院工

鉄フタロシアニン(FePc)と炭素材料を混合して熱処理した炭素系触媒は酸素還元反応(ORR)活性を示し、従来の白金に代替する固体高分子形燃料電池の正極触媒として期待されている。この炭素系触媒では、前駆体である FePc 分子に類似の FeN₄ 配置が ORR 活性に寄与する可能性が指摘されているが、FePc 分子自体の電子配置にも諸説あり、触媒活性の電子論的な理解は必ずしも実験的に裏付けられてはいない[1,2]。そこで本研究では、元素選択的に価電子帯電子状態を観測できる共鳴発光分光(RIXS)を用いて、ORR の第一反応である酸素吸着前後の FePc の RIXS 測定を行い、理論計算と合わせて電子状態を詳細に調べた。

その場 RIXS 測定は、SPring-8 東京大学物質科学アウトステーションビームライン BL07LSU の超高分解能軟 X 線発光分光装置[3]を用いて行った。固体薄膜試料の大気圧雰囲気下測定が可能な in situ セルを開発し、1 atm の Ar 及び O₂ 雰囲気下で測定を行った。励起エネルギーとして Fe 2p 吸収端ピークを用いた。

得られた RIXS のスペクトル形状は Ar と O₂ 雰囲気下で複数の dd 励起ピークに違いを生じ、O₂ 分子の吸着による Fe の電子状態変化を捉えることに成功した。また電荷移動多重項計算[4]により、FePc の基底状態の電子配置は Fe²⁺ の中間スピン(³E_g)配置であることが明らかになった。講演では、得られた電子配置と ORR 活性の関係についても議論する予定である。

参考文献

- [1] P.S. Miedema et al., *J. Phys. Chem C* **115**, 25422 (2011). [2] M.S. Liao et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001).
[3] Y. Harada et al., *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 013116 (2012). [4] Y. Nanba et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 24896 (2012).

フェムト秒域時間分解光電子分光法と三温度モデル解析による SiC(000-1)面成長グラフェンの電子格子相互作用の研究

染谷隆史¹、吹留博一²、渡邊浩¹、山本貴士¹、鈴木博人³、岡田大¹、石井順久¹、
金井輝人¹、山本達¹、板谷治郎¹、小森文夫¹、岡崎浩三¹、辛埴¹、松田巖¹

¹東大物性研、²東北大通研、³東大理

グラフェンは炭素の二次元蜂の巣構造からなる単層物質であり、線形でギャップレスなバンド分散(ディラックコーン)を有する。そのため、グラフェン中のキャリアは質量のないディラック粒子として振る舞い、通常の材料に比して優れた電子・光物性を示す。その結果、近年ではグラフェンを利用した様々な光デバイスが考案されており、それらの実現に向け、グラフェンのキャリアダイナミクスに関する基礎研究が精力的に行われている[1]。しかし、現在に至るまで数々の実験報告がありながら、グラフェンのキャリアダイナミクスに関していまだに統一的な理解には至っていない。その要因の一つとして、基板や界面、欠陥がキャリアダイナミクスに大きな影響を与えることが上げられる[2]。

そこで今回、我々は実験報告の多い SiC(0001)基板上的のエピタキシャルグラフェンではなく、キャリア移動度が一桁高い SiC(000-1)基板上的のエピタキシャルグラフェンに関して時間分解光電子分光実験を行い、キャリアダイナミクスの違いの比較を行った。我々はグラフェンの電子温度緩和を電子系と二つの光学フォノンモード間の相互作用の結果として考え、それらのエネルギーのやり取りに関するレート方程式を組み立てた。レート方程式のシミュレーション結果から緩和の振る舞いを説明することに成功したので、ポスター発表ではその詳細について説明する。

参考文献

[1] T. Someya *et al.*, Appl. Phys. Lett., **104**, 161103 (2014).

[2] J. C. Johansson *et al.*, Phys. Rev. Lett., **111**, 027403 (2013).

色素増感太陽電池における Ru/有機色素混合系の共増感効果

大谷優介¹、袖山慶太郎^{1,2}、韓礼元¹、館山佳尚^{1,2}
¹ 物材機構、² 京大

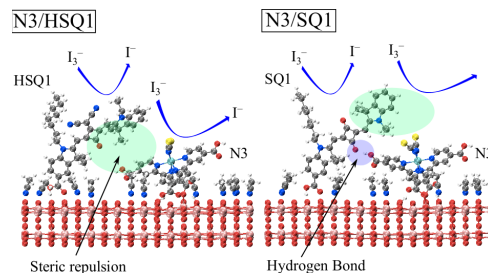
共増感は光の吸収帯の異なる複数の色素を組み合わせることにより、色素増感太陽電池のエネルギー変換効率を向上させる手法である。しかし共増感の詳細な影響については明らかになっておらず、色素の組み合わせ方の指針もわかっていない。

本研究では第一原理計算から共増感の影響について解析した。代表的な例として2種類の Ru/squaraine 色素(N3/HSQ1、N3/SQ1)共増感 DSC^[1]に注目して、色素の TiO₂ 表面への共吸着構造と電子状態を比較し、どのような要素が効率向上に重要となるかを解析した。

右図に共吸着構造を示す。N3/HSQ1 では立体反発のため、互いに離れた位置に吸着するのに対し、N3/SQ1 は水素結合のため、TiO₂ 上で会合体を形成した。このことから SQ1 は電解質(I₃⁻)が N3 に接近するのを防ぎ、スムーズな電子移動を妨げていることがわかった。また、電子状態の解析から、N3-SQ1 間で水素結合を介した不要な電子移動が起き、正常な電子移動を妨げていることがわかった。本研究から、異種色素間で結合性相互作用がなくなるように、色素分子を設計することが共増感にとって重要であることが示された。^[2]

参考文献

- [1] C. Qin, Y. Numata, S. Zhang, A. Islam, X. Yang, K. Sodeyama, Y. Tateyama, L. Han *Adv. Func. Mater.* **23**, 3782 (2013). [2] Y. Ootani, K. Sodeyama, L. Han, Y. Tateyama submitted.



Pt(111)上の結晶氷薄膜における H/D 交換反応の膜厚依存性

加藤史明, 原田国明, 大槻友志, 相賀則宏, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰
 京都大学大学院 理学研究科

氷内での拡散現象には、水分子単位の拡散(自己拡散)とプロトンの授受を介した拡散(プロトン拡散)の2種類の過程がある。特に後者は H/D 交換反応 ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$) を引き起こす過程である。近年、薄膜氷での拡散挙動は、氷の作製温度、膜厚、及び位置(表面、あるいは薄膜内部)に依存して変化することが明らかにされたが[1-3]、どのパラメータが大きく寄与するかは未解明である。

本研究では、超高真空槽内の Pt(111)上に気相蒸着法で H_2O 結晶氷薄膜を作製し、その上に当量の D_2O 結晶氷を成長させた二層構造の氷薄膜を作製することで、H/D 比を一定に保ちながら全体の膜厚のみを変化させた。これらの膜厚が異なる氷薄膜における H/D 交換反応を、昇温脱離法(TPD)と赤外吸収分光法(IRAS)を用いて調べた。質量分析機により蒸着時と脱離時の同位体組成を算出し、H/D 交換反応の擬似平衡定数 $Q_{\text{H/D}} = [\text{HDO}]^2 / ([\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}])$ を用いて反応の進行度を評価した(図1)。脱離時の $Q_{\text{H/D}}$ は吸着時に比べて増大し、かつ有意な膜厚依存性はないことが分かった。本発表では IRAS の結果も踏まえ、氷薄膜における拡散現象を詳細に議論する。

参考文献

- [1] Frank E. Livingston, Galen C. Whipple, and Steven M. George *J. Chem. Phys.* **108**, 2197 (1998).
 [2] Kwang-Hwan Jung, Seong-Chan Park, Jung-Hwan Kim, and Heon Kang *J. Chem. Phys.* **121**, 2758 (2004).
 [3] Eui-Seong Moon, Jinha Yoon, and Heon Kang *J. Chem. Phys.* **133**, 044709 (2010).

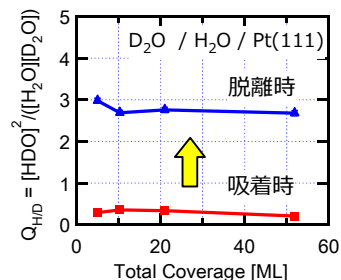


図1 吸着時と脱離時の擬似平衡定数 $Q_{\text{H/D}}$ の変化とその膜厚依存性

F4-TCNQ 分子のエチレン終端 Si(100)-(2 × 1)表面における吸着状態

芳倉佑樹、吉本真也、向井孝三、吉信淳
東京大学物性研究所

F4-TCNQ は 5.24 eV と大きな電子親和力をもつアクセプター分子として知られており、半導体基板へのホールドーピングにおけるドーパントとして利用されている[1]。吉信研究室では半導体における表面ドーピングのメカニズムを明らかにすることを目的として、これまでに X 線光電子分光(XPS)や吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)といった分光学的手法を用いて、エチレン終端 Si(100)-(2 × 1)表面に吸着させた F4-TCNQ 分子の電子状態を調べてきた[2]。これまでの研究により基板表面から F4-TCNQ 分子へ向かって電荷移動が生じることが解明されているが、吸着状態については明らかになっていなかった。そこで本研究ではエチレン終端 Si(100)-(2 × 1)表面における F4-TCNQ 分子の吸着構造を解明することを目的とし、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて基板表面に吸着した F4-TCNQ 分子を実空間で観察した。発表では F4-TCNQ 孤立分子の基板表面における吸着構造および電子状態に着目して議論する予定である。

参考文献

- [1] W. Chen, D. Qi, X. Gao and A. T. S. Wee *Prog. Surf. Sci.* **84** 279 (2009).
- [2] S. Yoshimoto, K. Kameshima, T. Koitaya, Y. Harada, K. Mukai, and J. Yoshinobu *Org. Electronics* **15** 356 (2014).

X線光電子・吸収分光による窒素ドーピンググラファイトに化学吸着したCO₂の観測

○木内久雄¹, 渋谷陸², 近藤剛弘², Donghui Guo², 中村潤児², 丹羽秀治^{3,4},
宮脇淳^{3,4}, 川合眞紀¹, 尾嶋正治⁴, 原田慈久^{3,4}
東大院工¹, 筑波大院数物², 東大物性研³, 東大放射光機構⁴

近年、固体高分子形燃料電池の非白金正極触媒として、軽元素や遷移金属をドーピングした炭素材料が注目されている[1,2]。酸素還元反応(ORR)の活性サイトとして、Metal-N_x構造、軽元素がドーピングされたsp²炭素構造などが提案されているが、ORR活性に寄与する窒素種の解釈は分かれている[1-4]。本研究では、ORR活性を持つ窒素ドーピンググラファイト(N-HOPG)の窒素種を規定した上で、Lewis塩基点プローブであるCO₂分子を吸着させ、その構造と吸着サイトを明らかにすることで、ORR活性点の配向に関する情報を取得することを目的として研究を行った。

グラファイト(HOPG)に対して加速電圧200 Vで窒素イオンを 8×10^{13} ions cm⁻²で照射し、1000 K、1時間の加熱を行ってN-HOPGを作製した。N-HOPGにCO₂分子を室温で10000 L吸着させて、その前後でX線光電子分光(XPS)、X線吸収分光(XAS)により窒素種を調べ、CO₂分子の吸着配向を調べた。測定はSPring-8 BL27SUで行った。

CO₂吸着前後のN 1s XASスペクトルではπ*領域とσ*領域で強い偏光依存性を示し、ピリジン型窒素とグラファイト面内置換型窒素はグラファイト面内の炭素原子を置換していることが示唆された。また、CO₂吸着前後のO 1s XASスペクトルにおいても、高い偏光依存性を示したことから吸着したCO₂分子はN-HOPG表面に平行に配向していると考えられる。当日は、CO₂の詳しい吸着状態と吸着サイトについても議論する予定である。

参考文献

- [1] E. Proietti *et al.*, *Nat. Commun.* **2**, 416 (2011). [2] K.P. Gong *et al.*, *Science* **323**, 760 (2009).
[3] H.Niwa *et al.*, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009). [4] Y. Nabaie *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **11561** (2014).

HREELS によるシリセン/ ZrB_2 /Si(111)のフォノン分散とシリセンの構造

向井孝三、Chi-Cheng Lee^{1,2}、Antoine Fleurence¹、高村(山田)由起子¹、尾崎泰助、
Rainer Friedlein¹、吉本真也、吉信淳
東大物性研究所、北陸先端大¹、シンガポール国立大²

シリセンは、グラフェンの炭素原子をケイ素原子に置き換えた二次元ハニカム構造を示す物質であるが、理想的な sp^2 混成状態をとらないので、グラフェンとは異なる構造や電子的特性を示す。

Si(111)基板に作製された ZrB_2 薄膜を超高真空中でアニーリング($\sim 780^\circ\text{C}$)すると、最表面にシリセンが形成されることが報告された[1]。このようにして作製されたシリセン/ ZrB_2 /Si(111)のフォノン分散を高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)により測定した。シリセン/ ZrB_2 /Si(111)構造として2つのモデルが提案されている[2]。第一原理計算によるそれらのフォノン分散[3]と実験結果を比較検討した。「点近傍のフォノン分散関係から、regularly buckledモデルよりplanar-likeモデルを支持する結果が得られた。

参考文献

- [1] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki and *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [2] C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki and R. Friedlein *Physical Review B* **90**, 075422 (2014).
- [3] C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki *Physical Review B* **90**, 241402(R) (2014).

積層欠陥が Co ナノアイランドの磁気異方性と電子状態に及ぼす影響

吉田靖雄、南谷英美¹、土居啓司、山本駿玄、荒船竜一²、渡邊聡¹、長谷川幸雄
東大物性研、¹東大マテ工、²物材機構

コバルトおよびコバルト合金薄膜による垂直磁気異方性材料は、従来の磁性材料より高密度なハードディスクを可能にただけでなく、新世代のスピンロニクスデバイスの実現のために重要な役割を果たすことが期待される[1]。そのため、垂直磁気異方性を減少させ、磁気デバイスの安定性を奪う要素を明らかにすることは、急務である。垂直磁気異方性を大きく阻害する、要因の一つとして、コバルト hcp 構造内の fcc 構造欠陥が知られている[2]。しかしその検証の難しさから、この影響に関するミクロスコピックな調査は未だ行われていない。そこで、我々は、原子レベルで非常によく制御された Ag(111)基板上に、5-8 原子層程度のコバルトのナノアイランドを成長させ、スピン偏極走査トンネル顕微鏡 (SPSTM) による磁気測定と第一原理計算を元に検証を行った。SPSTM の結果、面直および面内の磁化を持つ二種類が観察され、それぞれ表面に現れるモアレパターンの強度が異なることが明らかになった。この違いを説明するために、様々なスタッキングのアイランドに関する結晶磁気異方性と電子状態を第一原理計算によって調べた。その結果、構造欠陥が増えるにつれて面直の結晶磁気異方性が極端に減少し、構造欠陥が二つ以上入ったスタッキングにおいては、面内磁気異方性を引き起こす形状磁気異方性の効果を下回ることが明らかになった。また、このような構造の違いが、モアレパターン強度の違いを引き起こすことが明らかになった。

参考文献

- [1] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, Nat. Mater. 6, 813 (2007).
- [2] S. Hinata, R. Yanagisawa, S. Saito, and M. Takahashi, J. Appl. Phys. 105, 07B718 (2009).
- [3] K. Doi, E. Minamitani, S. Yamamoto, R. Arafune, Y. Yoshida, S. Watanabe, Y. Hasegawa, arXiv:1505.03948 (2015).

極低温氷表面上での水素分子のオルソ・パラ転換における温度依存性

植田 寛和*, 羽馬 哲也, 香内 晃, 渡部直樹
北海道大学 低温科学研究所

星間水素分子のオルソ・パラ比は宇宙における化学進化に大きな意味を持つが、オルソ・パラ比を決定するメカニズムはよく分かっていない。近年の研究で氷星間塵上において水素分子のオルソ・パラ転換が起こることが示唆されている[1-4]。本研究では、擬似星間塵であるアモルファス氷表面上で生じる水素分子のオルソ・パラ転換の温度依存性を明らかにすることを目的とした。

本研究では、よく定義した条件下で水素分子と氷表面の相互作用を調べるため、 H_2O 氷試料を設置する超高真空チャンパーに水素分子線源を組み合わせた実験装置を用いた。実験では、水素分子線を入射角 45 度でアモルファス氷表面に一定量照射し、その後微弱の YAG レーザー光を氷表面に照射することで吸着水素分子を光脱離させた。脱離水素分子は共鳴多光子イオン化法および飛行時間型質量分析法を用いて検出し、オルソ・パラそれぞれの水素分子の存在度を計測した。実験の結果、オルソ・パラ転換速度に表面温度依存があることが明らかになった[5]。

参考文献

- [1] N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi, T. Chigai, T. Hama and V. Pirronello *Astrophys. J. Lett.* **714**, L233 (2010).
- [2] T. Sugimoto and K. Fukutani *Nat. Phys.* **7**, 307 (2011).
- [3] M. Chehrouri *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2172 (2011).
- [4] T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai and V. Pirronello *Astrophys. J.* **757**, 185 (2012).
- [5] H. Ueta, T. Hama, A. Kouchi and N. Watanabe *in preparation*.

*物質・材料研究機構 若手国際研究センター

共鳴軟 X 線散乱でみた $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ の磁気秩序の膜厚依存性

山本航平^{A,B}, 平田靖透^{A,B}, 堀尾眞史^B, 横山優一^{A,B}, 田久保耕^A, 簗原誠人^C, 組頭広志^C,
山崎裕一^{D,E}, 中尾裕則^C, 村上洋一^C, 藤森淳^B, 和達大樹^{A,B}

東大物性研^A, 東大理^B, KEK-PF^C, 東大工^D, 理研 CEMS^E

ペロブスカイト構造を持つ $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ は、電荷および磁気秩序をもつことが知られていて、具体的には、強磁性的に並んだ $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{5+}-\text{Fe}^{3+}$ が反強磁性的に $[1\ 1\ 1]$ 方向に並び、 $(1\ 1\ 1)$ 面に電荷及びスピンの揃った状態で並ぶ[1]。磁気秩序は秩序ベクトル $q=(1/6\ 1/6\ 1/6)$ をもち、これは Fe2p 端についての共鳴軟 X 線回折で観測されている。さらに磁気秩序と同じベクトル q を中心とした回折ピークの $[1\ 1\ 1][1\ -1\ 0]$ 方向への Q ベクトル空間での広がり計測結果から、磁気秩序に関する相関長の温度変化が調べられており、酸素にできたホールが秩序の発現に寄与していると指摘されている[2]。軟 X 線吸収分光法による結果からも酸素のホールが確認されている[3]。本実験では、同様に共鳴軟 X 線散乱を用い、 $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ を $[1\ 1\ 1]$ 方向に堆積させた薄膜 (膜厚 20nm, 14nm, 12nm) を調べた。その結果、膜厚の減少に伴って、 $[1\ 1\ 1]$ 方向の相関長は低下し、 $[1\ -1\ 0]$ 方向の相関長は増加することがわかった。これは、膜厚が少ないほど $[1\ -1\ 0]$ 方向と平行な基板による影響が顕著に現れ、2 次元性を高めているためと考えている。温度変化についても計測したので報告したい。

参考文献

- [1] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [2] J. Okamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 132402 (2010).
- [3] M. Abbate, *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 4511(1992).

雰囲気光電子分光法による Cu(997)表面における二酸化炭素の 活性化および水素化のオペランド観測

小坂谷 貴典, 山本 達, 塩澤 佑一郎, 向井 孝三, 吉本 真也, 竹内 圭織, 劉 若亞,
松田 巖, 吉信 淳
東京大学 物性研究所

近年、二酸化炭素 (CO₂) を化学原料として有効利用することが盛んに試みられている。CO₂の水素化によるメタノール合成には銅 - 酸化亜鉛系触媒が高い活性を示し、既に工業的に実用化されている^{[1], [2]}。CO₂は安定な分子であるため、反応の初期段階である銅表面でのCO₂の活性化をいかに促進させるかが、反応効率を左右する重要な要素の一つである。CO₂反応効率を上げるための指針を得るためには、反応メカニズムを解明するための基礎的な研究が不可欠である。

そこで本研究では、SPring-8 東京大学放射光アウトステーション (BL07LSU) のフリーポートに導入した雰囲気光電子分光装置を用いて、CO₂雰囲気中 (気体圧力0.8 mbar) でのCu(997)表面におけるCO₂の反応に関して放射光実験を行った。その結果、CO₃やフォルメートなど二酸化炭素由来の表面吸着種の形成、およびCO₂の解離による吸着酸素原子の生成といった表面反応過程のオペランド観測に成功した。講演では、CO₂反応メカニズムに関して議論する予定である。

参考文献

- [1] A. Dibenedetto et al., J. Chem. Technol. Biotechnol., **8**, 334 (2014).
- [2] G. A. Olah et al., *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH (2009).

Fe₃O₄ 薄膜の dewetting の In-situ 観察

東京大学物性研究所¹、東北大学工学研究科²、University of New South Wales³

正能 大起¹、高橋 竜太¹、小沼 碧海²、丸山 伸伍²、松本 祐司²、

Jahangir Solmaz³、Nagarajan Valanoor³、Lippmaa Mikk¹

一般的な Dewetting は固液界面にて液体が濡れずに自己凝集する現象であるが、ポリマー薄膜と基板等の固体同士の組み合わせにおいてもバルクの融点以下の温度で固体薄膜が島状に自己凝集する Solid-state-dewetting が観察されており、結晶成長やパターニングの新規手法として応用が進んでいる¹。我々はこのような Dewetting の現象を SrTiO₃(001)基板上の Fe₃O₄ 薄膜の系において新しく見出した²。今回の発表ではその In-site 観察に取り組んだ結果について報告する。

パルスレーザー堆積法を用いて SrTiO₃(001)基板上に c 軸配向した Fe₃O₄ 薄膜を作製し、高温での Dewetting の様子をレーザー顕微鏡で in-situ 観察した。その結果、高温において平坦な薄膜に穴が開き、穴の周りの薄膜がめくり上がる初期過程、その穴が大きくなっていく過程、めくり上がった薄膜が島状結晶に凝集する3つの過程が存在することがわかった。薄膜がダイナミックに凝集しているにも関わらず島状結晶はエピタキシャル性を保っていることも判明した。

参考文献

[1] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Res.* **42**, 399 (2012).

[2] R. Takahashi *et al.*, *Crystal Growth & Design*, **14** (2014) 1264.

電気化学和周波発生分光法を用いた電極/溶液界面電子構造のプローブ

野口秀典^{1,2,3}、Shuo Yang^{2,3}、魚崎浩平^{1,2,3}

¹物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

²物質・材料研究機構 ナノ材料科学環境拠点

³北海道大学大学院総合化学院

界面選択性の高い和周波発生 (SFG) 分光法は、反射赤外吸収分光 (IRAS)、表面増強ラマン分光 (SERS) 等の振動分光法と同様に電気化学の分野でも適用され、界面分子構造の情報を与えてくれる。一方、界面電子構造に関する情報は、電極触媒の性能を決める上でもその重要性が多く、理論計算から指摘されているにも関わらず、乏しいのが現状である。電気化学系では、溶液（主として水）の存在により超高真空系で使用されている光電子をプローブとした手法が適用不可能だからである。溶液中に埋もれた電極界面の電子構造に関する情報を得る手法は非常に限られており、光第二高調波発生分光法[1]や近年当グループで開発した電気化学その場 XPS 測定装置[2]の適用例が報告されている。

本研究では、電気化学 SFG 分光法を用い、入射する可視光のエネルギーを変えることで、界面分子構造だけでなく溶液中の界面電子構造もプローブ可能なシステムを構築し、Pt(111)電極上に吸着した CO 分子へ適用した。入射する可視光のエネルギーおよび電極電位に応じて、SFG 光の増強が観測された。現在のところ観測された SFG 増強は、フェルミ準位から Pt-CO の界面で形成される 5σ の非結合性軌道のエネルギー準位間の共鳴によるものであると考えている。

参考文献

[1] T. Awatani et al., *J. Electroanal. Chem.*, 524, 184 (2002).

[2] T. Masuda et al. *Appl. Phys. Lett.* 103, 111605-1(2013).