

目 次

巻頭言	1
活動報告	
第 26 回磁気科学会研究会報告	2
第 27 回磁気科学会研究会報告	3
日本磁気学会との連携	4
開催案内	
第 28 回磁気科学会研究会	6
第 15 回磁気科学会年会	7
MAP9 開催検討状況の報告	8
受賞者の声	
第 10 回優秀学術賞受賞 山登 正文 氏	9
第 10 回功労賞受賞 木村 恒久 氏	10
会計報告	11
事業計画	12
会則等	
日本磁気科学会 会則	13
理事会運営規則	18
表彰制度	20
役員（2021-2022）	22
第 26 回磁気科学会研究会予稿集	23
第 27 回磁気科学会研究会予稿集	28
第 28 回磁気科学会研究会予稿集	35

巻頭言 「学会があるということ」

日本磁気科学会副会長 茂木 巖（東北大学）

2018年11月仙台での年会において、磁気科学25周年記念講演の催しがあった。1993年師走に東京のホテルで、故北澤先生が磁場効果に関連する研究者を召集して研究会を開かれた。磁気科学会の原点と見做せるようなこの研究会から四半世紀が経過していた。幸運にも筆者はそこに出席する機会に恵まれた。当時、磁場効果の研究は、ほとんどの学会においてマイナー分野の扱いで、講演者と座長だけがいるような寂しい会場で発表することが多かった。ところがこの研究会では磁場効果こそがメインテーマであり、様々な磁場応用の可能性が提案された。泊まりがけ二日間の研究会は瞬く間に終了し、帰仙の途につく頃には磁気科学研究の進展に希望の光が見えた気がした。ここでお会いした先生方は、後に磁気科学会の主要メンバーとなられた方ばかりで、筆者にとって貴重な出逢いとなった。

この研究会を機に「新磁気科学研究会」が発足し、いくつかの大型プロジェクトが走りはじめたこともあり、磁気科学の研究発表が活発に行われるようになった。新磁気科学研究会は10年目に発展的に解消し、2006年に磁気科学会に継承されて今日に至っている。磁場効果をメインテーマとする研究発表の場が、磁気科学会年会として定期的に行われていることに、大きな喜び禁じ得ないし、幾ばくかの感慨を覚える。

国際会議においても同様の経験をしてきた。1990年代までは、磁気科学に関する国際会議は存在せず、固体物性を中心とした強磁場会議などで、磁場応用として発表を行っていた。1999年大宮市で新磁気科学研究会が主催した国際会議が最初ではないかと記憶している。その後2004年にMAPがタラハシーで始まり、2005年にICMSが横浜で始まった。その後は磁気科学の国際会議も毎年開催されてきた。

2020年、コロナ禍により学会の開催も大きな影響を受けた。ほとんどの学会がオンライン形式となり、研究者同士が顔を合わせる機会がなくなった。磁気科学会は様々な分野で磁場効果を研究する人たちの集まりであり、極めて学際性が強い。そこでは異分野の研究者同志が会って雑談を交わすことが重要となる。年会は研究発表の場を提供すると同時に、貴重な交流の場にもなっている。オンラインでは、そのような交流は難しいことから、昨年の鹿児島での年会開催を1年延期とした。今年もコロナ禍が収束する気配は見えないが、ワクチン接種も進展していることなどから、現地とオンラインのハイブリッド形式での開催を目指している。今後も続くかもしれないコロナ禍における年会開催を模索する試みでもある。鹿児島大学・小山実行委員長をはじめ現地実行委員の先生方が、可能な限り年会の主旨に沿った会を開催すべく苦心して準備している。コロナ禍が多少でも収まり、鹿児島で会員同志がお会いできることを願ってやまない。同時に、MAPとICMSの再開も切望したい。

第 26 回磁気科学会 分離・分析分科会 研究会報告

名古屋工業大学 飯國 良規

2020 年 12 月 4 日（金）午前、分離・分析分科会主催による第 26 回研究会を開催した。本研究会は応用物理学会磁気科学研究会および無機分科会研究会との共催で、新型コロナウイルスの流行下において、日本磁気科学会の研究会としては初の Zoom を用いたオンライン開催となった。磁気科学は多分野に跨った科学分野であることが特徴であり、分野にとらわれない磁場利用、磁気効果の有効性、可能性を感じられるだけでなく、分野間の連携により新しい科学分野の創出も期待できる。そこで本研究会では「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」と題して、世話人による開会の挨拶に引き続き、分離・分析分野を含む 3 分野から気鋭の 3 人の講師の方に最近の研究をご紹介いただくとともに、総合討論の時間を設け分野間の垣根を越えた連携について意見交換を行った。

最初に鹿児島大学の三井好古先生には「磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス」と題して、強磁場中における熱処理によって得られる磁性合金材料の相分離の促進効果や選択的な結晶成長についてご紹介をいただいた。

続いて大阪大学の諏訪雅頼先生には「振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと局所粘性測定への応用」と題して、振動磁場下における磁性ナノ粒子の物体回転を直線二色性に基づき光学的に観測する手法とそれを利用したゲル網目間における局所的粘性測定の実例について紹介をいただいた。

さらに信州大学の浜崎亜富先生には「炭素材料調製における磁場利用の効果」と題して、炭素物質の調製過程における磁場印加した場合、炭素六角網目面の磁気配向により炭素物質の構造を直接的に制御可能であり、磁場中で炭素化した高配向性の炭素ピッチのぶりの特性および光学的特性についてご紹介いただいた。

最後に総合討論として、磁気科学を通して、今後の分野間の連携への意見交換を行った。

本研究会は初のオンライン開催ということであったが、最終的に 47 名の登録があり、これまでの対面で開催された研究会と変わらずオンラインにおいても大変興味深い講演と活発な議論がなされ盛況な研究会となった。

第 27 回日本磁気科学研究会 無機・金属分科会 開催報告

物質・材料研究機構 鈴木 達

2020 年の第 27 回研究会（無機・金属分科会）は、第 26 回研究会（分離・分析分科会）および、応用物理学会、磁気科学研究会との共同開催で、2020 年 12 月 4 日（金）～5 日（土）にオンライン会議にて開催された。

磁場からの代表的な作用の一つとして、磁気トルクを用いての粒子の回転、物質の結晶方位を揃える配向が挙げられる。今回は、この磁気トルクを用いた結晶配向材料の創製に関して、無機材料を主題として基礎から応用までの幅広い講演を気鋭の 3 人の講師にお話しを頂いた。

理化学研究所・放射光科学研究センターの佐藤庸一先生には「希土類添加による結晶磁気異方性制御の磁場配向制御への応用」と題してお話し頂き、異方性セラミックスでのレーザー材料創製において、レーザー発振における発光元素としての希土類イオン添加が結晶磁気異方性を向上させることを計算により示し、さらに低磁場での結晶配向とその透明化によるレーザー発振も紹介頂いた。

長岡技術科学大学・物質材料工学専攻の田中諭先生には「回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの作製」と題して、光硬化反応を用いた粒子の回転時間の制御とスラリー粘度を制御した実験的な解析を理論解析と合わせて行い、回転磁場中におけるスラリー中でのセラミックス粒子の回転について検討した結果をお話し頂き、磁化率も推定することが可能であることを紹介して頂いた。

京都先端科学大学・機械電気システム工学科の堀井滋先生には、「材料製造プロセスとしての磁場配向～磁場発生および材料的側面からの取り組み～」と題して、従来から実用化に対する問題点となっていた回転磁場のバッチプロセスから連続プロセスへの試みをお話し頂き、従来の回転変調と実行的に同じ効果を生むリニア型での変調磁場の設計とその適用による 3 軸配向について紹介して頂いた。

この研究会では、結晶場ポテンシャルを用いた磁気異方性の計算の基礎的な話から回転磁場での磁場配向を実際実施するにあたっての条件の明確化、また実用化に当たっての課題への取り組みまで幅広い観点からの議論を頂くことができた。さらに、今回は共同開催であったこと、またオンライン開催となったことで全国から参加を頂いたことにより、通常よりも多くの方に聴講、議論頂くことができ充実した研究会とすることができた。

日本磁気科学会と日本磁気学会との連携について

東京都立大学 山登正文

日本磁気学会 (MSJ) では「磁気記録」, 「ハード・ソフト磁性材料」, 「磁気物理」, 「薄膜・微粒子・多層膜・人工格子」, 「スピンエレクトロニクス」, 「計測・高周波デバイス」, 「パワーマグネティクス」, 「生体磁気・医療応用」と, 基礎分野から応用に至るまで多様な分野を取り扱っています. MSJ には, 今後の応用磁気研究の発展を期するために, 特定のテーマの活性化ならびに萌芽的な研究テーマの育成を目的とした専門研究会が設けられています. 現在 8 専門研究会が活動中で, その中の一つに「強磁場応用専門研究会」があります. 強磁場応用専門研究会は, 新磁気科学研究会発足当時から強磁場応用研究をけん引してきた日本磁気科学会のメンバーを中心に, 日本磁気科学会と MSJ との連携を目的に設立されました. 2020 年度はコロナ禍のため, オンライン開催となりましたが第 55 回および第 56 回の専門研究会を開催しました. 第 55 回で実施したポスター発表には日本磁気科学会の学生会員の方に多数ご発表いただきました. 第 56 回では日本磁気科学会でもご活躍の鹿児島大学小林博士に博士論文の内容をじっくりご講演いただきました. いずれの研究会も盛況となり, 関係された方のご協力に感謝いたします. 今後とも研究会の共催や講演依頼などで連携およびご協力をよろしくお願いいたします.

日本磁気学会 強磁場応用専門研究会

<https://www.magnetics.jp/special/kyojiba/>

第 55 回強磁場応用専門研究会 (2020.12.4 13:30-19:00)

共催 低温工学・超電導学会磁気遠隔力の空間的・時間的制御とその応用に関する調査研究会, 応用物理学会 磁気科学研究会

オンライン開催 (講演は Zoom, ポスターおよび情報交換会は Remo を利用)

“磁場応答有機材料”

講演

- ホルミウム含有高分子を用いる無着色磁性粒子の作製と利用
桑折道済 (千葉大)
- 磁気応答性ソフトコンポジットの機能と応用
三俣 哲 (新潟大)

ポスター発表

15 件

情報交換会

第 56 回強磁場応用専門研究会（2021.3.1 13:15-15:15）

共催 低温工学・超電導学会磁気遠隔力の空間的・時間的制御とその応用に関する調査研究会，応用物理学会 磁気科学研究会

オンライン開催（Zoom）

- 強磁性合金の磁場効果に関する最近の動向
小林領太（鹿児島大）

日本磁気科学会 令和3(2021)年 物理化学分科会

「電子スピンの検出と応用－磁場効果現象における物理化学と学際的磁気科学」

あらゆる物質は原子から成り立ち、原子は原子核や電子などから構成されています。電子はスピンを保有し高速で運動しているため、強磁性体でなくとも物質は様々な磁気的性質を示すことがあります。しかしそれらのスピンを観測し、さらには実社会に応用するためには、それらの磁場効果現象に科学のメスを入れる必要があります。

21 世紀における社会の持続的発展と将来世代のためにも、特にエネルギーや環境、医療分野などにおいては、学際的な磁気科学のさらなる発展が期待されています。本講演会では電子スピンの観測と応用、理論的解明に挑戦し、各分野でご活躍の 5 名の演者にご登壇いただくこととなりました。ぜひお気軽にご参加下さい。

記

日時： 2021 年 10 月 7 日（木） 13：00～17：15

方法： Zoom によるオンライン開催

プログラム

- | | | |
|-------------|---|----------------------|
| 13：00 | はじめに | 奥村英之（京都大学） |
| 13：05～13：50 | 「メタ磁性転移を利用した高効率な磁気冷凍法の開発」 | 寺田典樹（物質材料研究機構[NIMS]） |
| 13：55～14：40 | 「光電子計測法開発による表面磁性研究：
軌道磁気量子数分解 XMCD と光電子運動量顕微鏡」 | 松井文彦（分子科学研究所） |
| 14：45～15：30 | 「 π スピン系の励起状態ダイナミクスと磁気科学」 | 手木芳男（大阪市立大学） |
| 15：35～16：20 | 「発光性有機ラジカルに基づく磁気・光機能開拓」 | 草本哲郎（分子科学研究所） |
| 16：25～17：10 | 「磁場と金属ナノ粒子を活用した光機能ナノ材料の創製」 | 米村弘明（崇城大学） |
| 17：15 | 閉会の挨拶 | |

（ご都合の許す方のみ、閉会后 30 分程度のオンライン懇親会を予定）

第 15 回日本磁気科学会年会開催案内

実行委員長 鹿児島大学 小山 佳一

実行委員 鹿児島大学 三井 好古

第 15 回日本磁気科学会年会は、九州支部担当として鹿児島で開催されます。開催日程・会場は以下の通りです。

会期：2021年11月15日(月)-17(水)の3日間

会場：鹿児島大学郡元キャンパス 稲盛会館 で開催予定です。

今回は、初の試みとしてオンライン形式と現地のハイブリッド開催となります。講演申込、参加登録に関する日程は以下の通りです。

講演申込、参加登録開始 8月10日(火)

講演申込締切 9月13日(月)(ポスター発表のみ9月27日(月)まで延長)

要旨提出、事前参加登録、振込締切 10月4日(月)

日程の詳細・プログラムなどは現地実行委員会ホームページで公開いたします。実施方法等についても、磁気科学会ホームページ及び年会ホームページ

<http://www.magneto-science.jp/15th/index.html>

で随時更新予定ですので、ご覧ください。

昨年度は新型コロナウイルスの状況から年会の開催を断念せざるを得ませんでした。今年度は、ハイブリッド開催という初めての試みですので、ご不便をかける事もあるかと思いますが、ご協力のほど、よろしくお願いします。

皆様の成果発表・活発な御議論によって、2年ぶりの年会在磁気科学のさらなる発展のきっかけの場になればと期待しております。みなさまの積極的なご参加をお待ちしております。



鹿児島市街から臨む桜島

MAP9 開催検討状況の報告―2022 年秋以降、宮崎で開催―

MAP9 現地実行委員会幹事会

2020 年 6 月に開催を予定していた The 9th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP9)は、新型コロナウイルス感染症が世界的に拡大する状況を鑑み、2020 年 4 月に 2 年の延期をアナウンスしました。

これまでの MAP は 3 月から 7 月までの時期に開催されるのが通例でしたが、今春の時点では、感染症拡大の収束が見通せなかったため、現地実行委員会幹事会で議論の結果、2022 年前半の開催は困難と判断し、2022 年秋以降に、開催地は当初予定していた宮崎にて実施する方針を決めています。

もう一つの磁気科学分野の国際会議である ICMS(International Conference on Magnetism Science)は、隔年で MAP と交互開催されてきましたが、2019 年 10 月の合肥での会議のあと、2021 年にフランスで予定されていた会議が保留状態となっています。

MAP の開催時期は ICMS とのインターバルも考慮しつつ決定すべきであるため、今後は、ICMS の主催者、海外の主要な研究グループともコミュニケーションをとり、感染症の状況、関係各国における海外からの渡航制限の状況なども考慮しながら、2022 年秋以降で開催の検討を進めます。日本磁気科学会会員の皆様には、会期が決定しましたら、直ちにアナウンスさせていただきます。

会議の成功には、皆様のご協力が必要です。また、磁気科学分野の海外の最新研究動向を知ることのできるまたとない機会でもあります。是非、皆様の温かいご支援と、積極的なご参加・ご協力をお願い申し上げます。

磁気科学研究を振り返って

東京都立大学 山登正文

この度は、第10回優秀学術賞を受賞し、大変光栄に存じます。日本磁気科学会の会員各位、共同研究者の皆様に心よりお礼申し上げます。私の受賞理由は「磁気プロセスを用いた高分子材料制御に関する研究」です。磁場内での高分子の構造形成について主に in-situ 測定を駆使し、様々な現象について理解を深められたことが受賞の理由と思っております。この研究が今まで発展できたのは日本磁気科学会と多くの会員の皆様との議論、交流の賜物と感じております。

私と磁気科学の接点は1993年の5月頃に故伊藤栄子先生の一言から始まりました。「10月末に超伝導磁石が研究室にくるから磁場内で結晶性高分子を熔融結晶化できる装置を考えて」と。当時、温度可変固体 NMR 装置を利用していたため、何となく装置イメージは沸きましたが、加熱装置を作ったことはなく、まして強力な磁場内という特殊環境なため、どこから手を付けるべきか非常に悩みました。結晶性高分子を熔融させるために300℃以上まで加熱が必要な点や、結晶化で要求されるシビアな温度制御条件をクリアするために何度も学生と議論しながら試作を繰り返したことが鮮明に思い出されます。

木村恒久先生の下で参加した未来開拓事業から、私は磁気科学分野へ本格的に参加することになりました。1999年に未来開拓事業により無冷媒型超伝導が研究室に導入され、液体窒素や液体ヘリウムの充填作業から解放された喜びもずいぶん昔の話になりました。この未来開拓事業への参加は私にとって大きな転機となったと思っています。自分の専門分野の常識にとらわれていて視野が狭くなっていた私にとって、今まで分野が異なるために接点のなかった先生方との交流は刺激的でした。磁気科学で観察される現象の理解には磁場内で観察できる装置が欠かせません。他グループのアイデア溢れるオリジナルな装置は、我々の装置開発において大いに参考になりました。

磁気科学の活動の場が、新磁気科学研究会を経て日本磁気科学会が発足し、発展を続ける中、我々は磁場内での加熱装置に加えて、磁場内光学顕微鏡、磁気複屈折、磁場内偏光 FT-IR、磁場内小角 X 線散乱等の開発において試行錯誤してきました。分析装置開発の専門家ではないため、素人考えは抜けませんが、高分子材料制御への磁場応用プロセスにおいて新しい知見が得られるような創意工夫がちりばめられた装置の開発を今後も続け、微力ですが、日本磁気科学会に貢献できるよう精進していくつもりです。今後も変わらぬご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

磁場に魅せられて

福井工業大学 木村恒久

この度は、日本磁気科学会より功労賞を授与されることになり、学会設立に関わってきた一人として大変名誉なことと感謝いたしております。学会員の皆様はじめ、学会関係者、選考委員の先生方、推薦者に厚くお礼申し上げます。

小学生の頃に磁石で遊んだのは別として、磁場と初めて出会ったのは、会社で核磁気共鳴 (NMR) の部署に配置された時だったと思います。パルスシーケンスの理解に必要な磁場や量子力学についての知識はありませんでしたが、スペクトルが読めれば仕事になりました。固体 NMR による高分子の固体構造解析や 2 次元 NMR を用いたタンパク質の立体構造の研究をしました。磁場との出会いといっても、すれ違った程度でした。

磁気科学 (当時はまだ新磁気科学と呼ばれていました) と出会ったのは 1994 年に都立大の故伊藤栄子先生のグループに参加してからです。丁度、故北澤宏一先生が冷凍機冷却型の超伝導磁石の普及を図られている時期と重なり、強磁場を用いた新現象の探索が活発に行われていた頃です。今振り返ってみても良き時代でした。この時期、山登正文先生たちと高分子の磁場配向の研究ができたのは大きな収穫でした。磁場と蜜月の時代でした。

この新しい分野に参加する研究者の高揚感に後押しされ、山口益弘先生、谷本能文先生、尾関寿美男先生、和田仁先生たちと 2006 年に磁気科学会を立ち上げることができたのも大きな収穫でした。ご存じのように、学会は、会長、副会長のもと、事務局、5 支部、6 研究分科会、特定事項担当から構成されています。各支部と分科会が毎年、年会と研究会を主催し会員各位の交流の促進、磁気科学分野の外部への発信を行っています。国際的には MAP (Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields)、ICMS (International Conference on Magneto-Science) が定期的に開催されています。コロナ禍にあっても円滑な学会運営がなされているのは、会員の磁気科学に対する熱意と関係各位の努力の賜物だと思います。

磁気科学の歴史的流れから、当初強い静磁場を用いた研究が興味を中心でしたが、ある時期から時間的、空間的に変調された磁場に興味が移って行きました。その結果として、時間変調磁場による微結晶の 3 次元配向と X 線、NMR 構造解析への応用や、微小空間変調磁場による微粒子のパターニングといった新たな展開ができました。

時空を振動数 (ω) と波数 (k) で記述すれば、静磁場は ωk 平面上で原点を占めるにすぎません。平面の他の領域では何が起こるでしょうか？時間変調磁場については、静磁場での体系に単に時間依存性を導入する ($\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{B}(t)$) だけでもかなりの拡張ができますが、Maxwell 方程式 ($\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$) が示すように、磁場が時間に依存すると電場も顔をだします。この電場はどのような効果を及ぼすのでしょうか？また電磁気には本質的に相対論がはいつてきます。そのうち「相対論的磁場配向」とかでてくるかもしれません (年寄りの妄想です)。最近、磁場は追いかけるほどに遠ざかる存在になりました。

最後になりましたが、これまで研究を支えて下さった、諸先輩、同僚、共同研究者、学生諸君に多大なる感謝の意を表して、筆をおきたいと思います。

2020 年 会計報告

物材機構 廣田 憲之

2020 年の収入および支出は、以下の通りであることをご報告いたします。

日本磁気科学会 2020年 会計報告書

収入の部				
予算額				¥5,075,672
会費				¥700,000
正会員	¥5,000	80		¥400,000
学生会員	¥0	30		¥0
賛助会員	¥50,000	6		¥300,000
前年度繰越				¥4,375,672
	2020年収入			¥700,000
支出の部				
予算額				¥5,075,672
年会補助金				¥400,000
印刷費・送料				¥200,000
研究会補助金				¥200,000
第26回研究会				¥100,000
第27回研究会				¥100,000
WEBサーバー				¥30,000
褒章費用				¥100,000
事務局経費				¥120,000
予備費				¥200,000
繰越金				¥3,825,672
	2020年支出			¥1,250,000

決算額				
¥5,225,678				
会費				¥850,000
正会員	¥5,000	78		¥390,000
学生会員	¥0	0		¥0
賛助会員	¥50,000	6		¥300,000
会費(過年度分)				
正会員	¥5,000	32		¥160,000
賛助会員	¥50,000	0		¥0
雑費				¥6
前年度繰越				¥4,375,672
	2020年収入			¥850,000
決算額				
¥5,225,678				
年会補助金				¥0
印刷費				¥88,220
研究会補助金				¥60,000
第26回研究会				¥30,000
第27回研究会				¥30,000
WEBサーバー				¥59,840
褒章費用				¥33,440
事務局経費				¥120,000
雑費				¥27,214
繰越金				¥4,836,964
	2020年支出			¥388,714

上記の通り会計報告をいたします。

財務 廣田 憲之 

適正に執行されていることを確認いたしました。

監事 藤原好恒  

監事 山本 勉 

2021 年 事業計画

事務局長 茂木 巖

本会会則 13 条に基づき、2020 年理事会、および 2020 年総会において、2021 年 1 月から 12 月までに以下の事業を行うことが議決により承認された。

1. 第 15 回年会
コロナ禍の状況を鑑み、中国・四国・九州支部の主催によりハイブリッド開催とする。
2021 年 11 月 15 日から 17 日 鹿児島大学稲盛会館＋オンライン
2. 第 28, 29 回研究会
物理化学分科会的主催による第 28 回研究会を 2021 年 10 月にオンライン開催する。
磁場発生分科会的主催による第 29 回研究会を開催する。
3. 会誌発行
第 15 巻を発行する。
4. 総会
会則 20 条により総会を開催し、第 22 条に従って事業報告および会計報告等を行う。
これらは年会の会期中に行う。
5. 学会表彰
第 11 回優秀学術賞および第 11 回功労賞に関して、規定および内規に従い選考を行い、年会において授賞式を行う。
6. 共催、協賛、後援等
日本磁気学会主催の研究会、応用物理学会磁気科学研究会等の国内外の関連する団体と協力して学会および研究分野の発展をはかる。

以上

第1章 総則・目的・事業

第1条 この団体は日本磁気科学会（以下本会）という。

2 本会の英文呼称は **The Magneto-Science Society of Japan** とする。

第2条 本会は磁気科学を研究している、あるいは興味を持つ国内外の個人および諸団体の相互の連絡を促進し、国内外の磁気科学の発展とその成果の普及に務め、学術・教育・産業・環境・資源・医療・福祉などの各分野に寄与することを目的とする。

第3条 本会は、前条の目的を達成するために、次の事業を行う。

- (1) 磁気科学に関する研究集会を開催する。
- (2) 磁気科学に関する図書を発行する。
- (3) 磁気科学の研究を促進するための必要な事業を行う。
- (4) 磁気科学の成果を普及するための必要な事業を行う。

第4条 この会則の実行に必要な規則の制定・改廃は理事会が行う。

第5条 本会のすべての会議は議事録を作成し、事務局が保管する。

第2章 会員

種類

第6条 会員は、国籍または本拠の存在する国は問わず、次の4種類とする。

- (1) 正会員
- (2) 学生会員
- (3) 賛助会員
- (4) 提携会員

2 正会員は本会の事業に参加する研究者・技術者・教育者およびその他の個人とする。

3 学生会員は本会の事業に参加する大学および大学院に在学中の者とする。

4 賛助会員は本会の事業に協力する営利団体とする。

5 提携会員は本会の事業に協力する非営利団体とする。

入会

第7条 本会に入会しようとするものは、別に定める規則によって事務局に申し込み、理事会の承認を得なければならない。

2 会員は別に定める規則により入会金・会費を納めるものとする。納入した入会金・会費は払い戻さない。

権利

第8条 会員は次に掲げる権利を有する。

- (1) 本会の催す研究集会での発表およびその他の行事への参加
- (2) 本会に対する希望を申し出てその審議を求めること
- (3) 本会の発行する図書への寄稿

退会・除籍・除名

第9条 会員は別に定める規則により会長に届け出て退会することができる。

2 会員は死亡し、または失踪宣言を受け、または賛助会員または提携会員である団体が解散したときはその資格を喪失し、除籍となる。

3 会員が次の事項に該当するときは、会長が除名すること もしくは、会員資格を停止することができる。

- (1) 正当な理由なく会費等を1ヵ年以上滞納したとき
- (2) 本会の名誉を傷つけ、理事会の承認後、総会において除名の決議が行われたとき

第3章 組織

役員

第10条 本会に次の役員を置く。

- (1) 理事（会長）1名
- (2) 理事（副会長）3名以内（うち事務局長1名）
- (3) 理事（上記(1),(2)以外）理事全員で25名以内
- (4) 監事2名以内
- (5) 顧問 若干名

2 役員は無給とする。

3 理事および監事は総会において正会員中から選任する。

理事・監事の選任の方法は別に定める規則による。

理事会

第11条 理事会は理事および監事により構成される。

2 理事は互選により会長を選出する。

3 理事・監事の任期は1月1日から翌年の12月31日までの2年間とする。

4 理事・監事は再任ができる。ただし、連続して就任できる期間は3期6年までとする。

5 監事は理事を兼ねることができない。

第12条 会長は本会を代表し、会務を総理する。

2 会長は総会および理事会を招集してその議長となる。

3 会長は副会長を指名する。

4 副会長は会長を補佐し、会長の指示により、または会長に事故あるときは、その職務を代行する。

5 事務局長は、会長の指示により、本会の事務及び事務局委員会を掌理する。

6 その他の理事は、会長の指示により会務を担当する。

7 監事は本会の会計と業務を監査する。

第13条 理事会は、この会則に定める総会の権限であるもの以外の次の事項を議決し執行する。

- (1) 事業計画および収支予算
- (2) 事業報告および収支決算
- (3) 会員の入退会
- (4) 諸規則の制定および改廃
- (5) その他重要な事項

第14条 理事・監事が次の事項に該当するときは、総会の議決に基づいて解任・交代することができる。

- (1) 一身上の都合により役員の任を続けられないとき
 - (2) 心身の障害のために職務の執行に耐えないとき
 - (3) 職務上の義務違反または役員たるにふさわしくない行為があるとき
- 2 任期の途中で新しく選任された役員の任期は前任者の残余の期間とする。

顧問

第15条 顧問は、会長が有識者の中からこれを委嘱する。

- 2 顧問の任期は、委嘱した会長の任期と同じとする。
- 3 顧問は再任ができる。
- 4 顧問は他の役員を兼ねることができない。

第16条 顧問は、会長の求めに応じて意見を述べることができる。

- 2 顧問は随時、会長に対して意見具申ができる。

事務局

第17条 本会は会長の下に事務局を置く。

- 2 事務局は事務局長(理事・副会長)が管理する。
- 3 事務局の運営は別に定める規則による。

支部

第18条 本会は理事会の下に支部を置き、各地域において本会の事業を促進する。

- 2 会長が理事のうちから支部長を指名する。
- 3 支部の設置・運営は別に定める規則による。
- 4 必要に応じて国外に支部をおくことができる。

分科会

第19条 本会は理事会の下に分科会を置き、各分科における研究を促進する。

- 2 会長が理事のうちから分科会長を指名する。
- 3 分科会の設置・運営は別に定める規則による。
- 4 必要に応じて時限的な分科会を設置することができる。

第4章 総会

第20条 総会は正会員によって構成される。

- 2 通常総会は毎年1回、会長が招集する。
- 3 臨時総会は次の場合に会長が招集する。
 - (1) 会長がこれを必要と認めたとき
 - (2) 正会員の5分の1以上からあらかじめ議事を示して請求されたとき

第21条 会長が総会の議長となる。

- 2 会長の指名により、会長以外の者が総会の議長となることができる。
- 3 総会は正会員の2分の1以上が出席しなければ議事を開き議決することはできない。
- 4 正会員は書面あるいは書面に替わるものをもって会議に出席することができる。
- 5 総会の議事は出席者の過半数をもって決し、可否同数のときは議長の決するところによる。
- 6 総会は郵便・電子メール等による通信媒体を利用して開催することができる。

第22条 総会は、理事会から提出される次の事項を議決する。

- (1) 理事・監事の選任
 - (2) 事業報告および収支決算
 - (3) 事業計画および収支予算
 - (4) その他理事会において必要と認めた事項
- 2 総会は、正会員の5分の1以上からあらかじめ請求された議事を審議する。

第5章 資産および会計

第23条 本会の会計年度は毎年1月1日にはじまり12月31日に終わる。

第24条 本会の資産は次のとおりである。

- (1) 入会金および会費
- (2) 事業に伴う収入
- (3) 資産から生じる果実
- (4) 寄付金品
- (5) その他の収入

第25条 本会の資産は理事会の議決を経て会長の指示の下で事務局長が管理する。

第26条 本会の事業計画および収支予算は、毎会計年度の開始前に、会長の指示の下に事務局長が起案し、理事会の議決を経て、総会にて承認を受けなければならない。

2 本会の収支決算は、毎会計年度の終了後に、会長の指示の下に事務局長が作成し、理事会の議決を経て、総会にて承認を受けなければならない。

第6章 著作権

第27条 本会の発行する出版物ならびに Web サイト等に記載された各種記事の著作権は本会に属するものとする。また、転載の希望がある場合は所定の様式の転載許可申請書を提出すること、ならびに

完全引用の場合は内容に関して一切の改変を認めないこと、部分引用の場合は完全な引用情報を付すことを条件に転載を認める。ただし、これらの各種記事の著者が自己引用する場合はこの限りではない。

第7章 会則の改廃および解散

第28条 本会則を改廃するには理事会の提案により、総会で過半数の同意がなければならない。

第29条 本会を解散するには理事会の提案により、総会で4分の3以上の同意がなければならない。

補則

- 1 本会は2006年4月1日に発足する。
- 2 発足時から2006年度通常総会が開催されるまでの間は旧新磁気科学研究会の会則および人事を援用する。
- 3 本会則に関わらず、2007年度の会費を事前に徴収するものとする。

以上

日本磁気科学会 理事会運営規則

2007/06/06理事会決定

総則

第1条 本規則は、日本磁気科学会会則に従い、日本磁気科学会理事会(以下、理事会という)の運営に関して制定するものである。

第2条 理事会に関わる事務は事務局が処理する。

会議の開催

第3条 理事会は会長が招集し、その議長となる。

2 会長の指名により、会長以外の者が理事会の議長となることができる。

3 議長は、原則として、年1回以上、理事会を開催しなければならない。

4 議長は、理事および監事の2分の1以上により請求されたときには理事会を開催しなければならない。

5 理事会の議決は、理事および監事の2分の1以上の出席があった場合のみ有効とする。

6 理事および監事は、議長ないし理事または監事の1に委任状を託して議決を委任することができる。

7 理事会は郵便・電子メール等による通信媒体を利用して開催することができる。

8 議長は、必要あるときは理事と監事以外の者を理事会に参加をさせ、意見を聴取することができる。

会議の議決

第4条 理事会の議事は出席者の過半数をもって決し、可否同数のときは議長の決するところによる。

2 第3条8項により参加した者は議決権を有しない。

理事の職務担当

第5条 理事の職務担当は次のとおりとする。

(1) 会長

(2) 副会長(①事務局長、②分科会総括、③会長が指示する職務)

(3) 支部長(①北海道・東北支部、②関東支部、③中部支部、④近畿支部、⑤中国・四国・九州支部)

(4) 分科会会長(①物理化学分科会、②高分子・材料プロセス分科会、③無機・金属分科会、④有機・バイオ分科会、⑤分離・分析分科会、⑥磁場発生分科会)

(5) 特定事項担当(①産学官連携、②国際会議)

(6) 事務局委員会(①事務局長((2)の①に同じ)、②財務委員長、③広報委員長、④企画委員長)

(7) その他、会長が指示する職務

2 理事は複数の職務を担当することができる。

支部

第6条 支部の事業は支部長が統括する。

2 支部長の下に支部組織を設け、その形態および運営は支部において決定する。

3 支部に関わる事務は支部組織が処理する。

4 支部における事業は次の事項とする。

- (1) 支部地域における磁気科学の振興
- (2) 支部地域における本会会員の増員
- (3) 本会年次大会の実行

第7条 支部の事業計画および予算収支は、毎会計年度の開始前に支部が起案し、理事会の承認を得なければならない。

- 2 前項に関りなく、緊急に必要とされる事業は、会長の承認の下に行うことができる。
- 3 支部の事業実績および収支決算は、毎会計年度の終了後に支部が作成し、理事会の承認を受けなければならない。

分科会

第8条 分科会の事業は分科会会長が統括する。

- 2 分科会に分科会組織を設ける。その形態および運営は分科会において決定する。
- 3 分科会に関わる事務は分科会が処理する。
- 4 分科会における事業は次の事項とする。
 - (1) 磁気科学の各分科における学術の振興
 - (2) 磁気科学の各分科における本会会員の増員
 - (3) 学術集会の企画と実施

第9条 分科会の事業計画および予算収支は毎会計年度の開始前に分科会が起案し、理事会の承認を得なければならない。

- 2 前項に関りなく、緊急に必要とされる事業は、会長の承認の下に行うことができる。
- 3 分科会の事業実績および収支決算は毎会計年度の終了後に分科会が作成し、理事会の承認を受けなければならない。

年次大会

第10条 年次大会は理事会が決定した実行委員長の下に次の事項を実行する。

- (1) 年次大会の企画、準備、広報、実施
- (2) 年次大会のための実行委員会の構築
- (3) その他の年次大会実行に関わる諸事項

第11条 年次大会の事業計画および予算収支は、年次大会の開始前に実行委員長が起案し、理事会の承認を得なければならない。

- 2 前項に関りなく、大会開催に関して緊急に必要とされる事業は、会長の承認の下に行うことができる。
- 3 年次大会の事業実績および収支決算は、年次大会の終了後に実行委員長が作成し、理事会の承認を受けなければならない。

特設の作業部会

第12条 理事会は、第5条(1)-(7)以外の職務について必要に応じて理事会の下に特別の事項を担当する作業部会(以下、部会という)を設置することができる。

- 2 部会主査は、第5条(7)に基づき、会長が理事の中から指名する。
- 3 部会の運営に関する事項は別に定める規定による。

規則の改廃

第13条 本規則の改廃は理事会が行い、総会で報告する。

以上

日本磁気科学会 学会表彰規定

(2011 年 5 月 30 日理事会決定)

改訂(2017 年 3 月 30 日理事会決定)

第1条 (総則) 日本磁気科学会は、本会の賞を設け、本規定によって授与する。

第2条 次の3種の賞とし、毎年1回表彰する。

1. 優秀学術賞 賞状並びに記念品
2. 研究奨励賞 賞状並びに記念品
3. 功労賞 賞状並びに記念品

第3条 (優秀学術賞) 磁気科学分野において独創的かつ優れた研究業績を挙げた研究者に授与する。

第4条 (研究奨励賞) 年会において優秀な発表を行った若手に授与する。従来の、講演奨励賞・ポスター賞を引き継ぎ、その規定に従う。

第5条 (功労賞) 学会活動および磁気科学分野の普及に貢献した、あるいは当該分野で顕著な業績をあげた研究者に授与する。

第6条 (表彰の件数、人数) 優秀学術賞の授賞件数は毎年原則 1 件以内、功労賞は毎年原則 1 名とする。優秀学術賞の受賞者は 1 件につき複数名も可とする。

第7条 (選考委員会) 受賞候補者選考のため、表彰内規に従い選考委員会を設ける。委員は理事会の承認を得て、会長が委嘱する。

第8条 (受賞候補者の推薦) 会員(賛助会員を含む)は、優秀学術賞、功労賞の受賞候補者として適当と思う者を、選考委員会に推薦することができる。この場合は、自薦も認められる。

第9条 (受賞の決定) 選考委員会は、受賞候補者を選考し、会長に報告する。会長は理事会の議決により受賞を決定する。

第10条 (本規定の変更) 本規定の変更は理事会の議を経て行う。

附 則 この規定は2017年3月31日より実施する。

日本磁気科学会 年会における優良若手研究発表に対する表彰制度

2007/6/06理事会決定

- 賞の名称 : 研究奨励賞 (35 歳以下)、学生ポスター賞
- 受賞対象者 : 以下の条件すべてを満たすもの
- 1) 日本磁気科学会 会員
 - 2) 日本磁気科学会 年会で筆頭著者として研究発表を行なった者
 - 3) 当該年会開催年度の 4 月 2 日時点で 35 歳以下の者(研究奨励賞)または、博士課程以下に在学する学生(学生ポスター賞)
 - 4) 過去に該当する賞を受賞したことがないもの。
- 審査方法 : 講演発表申込時に、本人により審査希望の申請を受け付ける。その際、研究奨励賞については、本人に自身の発表する研究に関するアピール文を記入させる。
- プログラム委員会が、1 人の申請者につき、3 名の審査員を日本磁気科学会会員の中から指名する。ただし、発表の共著者、申請者と同一機関に所属するものは、審査を行なうことができない。
- 各審査員は、提出された要旨、年会における申請者本人による講演について、定められた様式に基づき、審査・採点する。
- なお、採点結果の提出は、年会終了後 1 週間以内とする。
- 採点結果は、表彰選考委員会にて集計し、授賞者を選考する。
- 表彰選考委員会メンバーは当該年会のプログラム委員長が指名する。
- 授賞者数は、発表申込件数に依存して、その最大数を決定する。
- 研究奨励賞、学生ポスター賞ともに、年会における全体の発表数 50 件につき 1 件の割合を最大数の目安として選考する。ただし、基準を満たすものが少ない場合には、その数を減じ、基準を満たすものがない場合は、授賞なしとする。
- 審査内容 : 要旨、プレゼンテーション、本人の寄与、研究の新規性、意義、質疑応答、総合評価。総合評価以外の各項目は 5 段階、総合評価は 10 段階で評価し、さらにコメントをつける。
- 受賞者の発表 : 表彰選考委員会で受賞が決定したものについては、学会発行のニューズレターに掲載することで発表し、賞状と副賞を郵送にて授与する。
- その他 : 学生の発表であっても、特に優秀と認められる場合は、研究奨励賞の授与対象となる。

磁気科学会役員 2021-2022年

役職 (2021-2022年)	理事・監事 (機関・職)
会長	岩井一彦 (北海道大学大学院工学研究科・教授)
副会長 (分科会統括)	岩坂正和 (広島大学RNBS・教授)
副会長 (事務局長)	茂木 巖 (東北大学金属材料研究所・助教)
支部長 (北海道・東北)	淡路 智 (東北大学金属材料研究所・教授)
支部長 (関東)	後藤 博正 (筑波大学数物系・准教授)
支部長 (中部)	田中 諭 (長岡技術科学大学・准教授)
支部長 (近畿)	堀井 滋 (京都先端科学大学・教授)
支部長 (中国・四国・九州)	小山 佳一 (鹿児島大学理工学研究科・教授)
分科会長 (物理化学)	奥村 英之 (京都大学エネ科学研究科・准教授)
分科会長 (高分子・材料プロセス)	伊掛 浩輝 (日本大学理工学部・准教授)
分科会長 (無機・金属)	鈴木 達 (物材機構・グループリーダー)
分科会長 (有機・バイオ)	井原 一高 (神戸大農学研究科・准教授)
分科会長 (分離・分析)	飯國 良規 (名古屋工業大学・助教)
分科会長 (磁場発生)	高橋弘紀 (東北大学金属材料研究所・助教)
特定事項 (国際会議)	米村弘明 (崇城大学工学部 ナノサイエンス学科・教授)
特定事項 (国際会議)	秋山庸子 (大阪大学工学研究科 環境・准教授)
特定事項 (国際会議)	櫻井智徳 (岐阜医療科学大・教授)
特定事項 (国際会議)	池添泰弘 (日本工業大学・教授)
特定事項 (産学連携)	渋谷和幸 (JASTEC、ソリューション推進部)
特定事項 (産学連携)	牛島 栄造 (株式会社 アイシンコスモス研究所)
特定事項 (将来構想)	浜崎亜富 (信州大学学術研究院理学系・准教授)
特定事項 (将来構想)	三井好古 (鹿児島大院理工・准教授)
事務局委員会 (財務)	小野寺 礼尚 (茨城高専・准教授)
事務局委員会 (広報)	久住 亮介 (京都大学大学院農学研究科・助教)
事務局委員会 (企画)	牧 祥 (岡山理科大・准教授)
監事	安藤 努 (日本大学生産工学部・教授)
監事	藤原好恒 (広島大学理学研究科・准教授)
顧問	山本 勲 (横浜国立大学工学研究院・教授)
顧問	安田秀幸 (京都大学大学院工学研究科・教授)

第 26 回日本磁気科学会 分科会研究会
「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」

予稿集

2020 年 12 月 4 日（金）

於： オンライン会議

主催：日本磁気科学会 分離・分析分科会

第 26 回日本磁気科学会研究会

「磁場利用の最近の動向と磁気現象の実際」

2020 年 12 月 4 日（金）

主催：日本磁気科学会分離・分析分科会

於：オンライン会議

プログラム

9:35-9:40 開会の挨拶

飯國良規（名古屋工業大学）

9:40-10:10 「磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス」

三井好古（鹿児島大学）

10:10-10:40 「振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと

局所粘性測定への応用」

諏訪雅頼（大阪大学）

10:40-11:10 「炭素材料調製における磁場利用の効果」

浜崎亜富（信州大学）

11:10-11:30 総合討論

磁場中熱処理による磁性材料の分離・分析プロセス Separation and analyzing process of the magnetic materials by in-magnetic-field annealing

°三井好古、中川駿、渡邊有美、小山佳一（鹿児島大）

°Yoshifuru Mitsui, Shun Nakagawa, Yumi Watanabe, and Keiichi Koyama (Kagoshima University)
E-mail: mitsui@sci.kagoshima-u.ac.jp

Abstract:

In-magnetic-field annealing for magnetic materials effectively influences their phase transformation, reaction and diffusion. Not only the synthesis process but also decomposition and phase separation can be induced by magnetic field. Recently, we found that the spinodal decomposition of Cu-Mn-Al alloys was enhanced by magnetic field. In addition, selective retardation of the phase formation of Mn-Ga phases exhibited at in-magnetic-field annealing. In this presentation, these magnetic field effects were discussed in the viewpoint of phase separation process.

Keywords: in-field annealing, Cu-Mn-Al, Mn-Ga, phase separation, decomposition

1. はじめに

材料の原子拡散や反応制御に磁場中熱処理は有効[1]であり、結晶配向や結晶粒の配列[2]、結晶粒の微細化[3]や粗大化が報告されている。磁場効果を明らかにするためには、相の磁性や相変態を考えることが重要である。強磁場中では反応物と原料の磁性の違いによって相生成は促進される[4]。この促進効果は、反応物と原料の間の磁性の差によって得られるゼーマンエネルギー利得に起因すると考えられる。最近、我々は、磁場が磁性合金の合成だけでなく、分解や相分離の促進、選択的に結晶成長を遅延する効果を見出した。

2. 磁場による相分離と選択的な結晶成長遅延効果

磁場による相分離の促進効果は、強磁性 Cu_2MnAl ホイスラー合金のスピンノーダル分解でみられた。 Cu-Mn-Al 合金は、 Cu_2MnAl ($L2_1$ 相, 強磁性)- Cu_3Al ($D0_3$ 相, 非強磁性)断面において、スピンノーダル分解が起きる。すなわち、化学量論比組成 Cu_2MnAl 相では、スピンノーダル分解は起きない。しかしながら、磁場中熱処理を行うことで、 $L2_1$ 相を有する強磁性ホイスラー相から非強磁性 Cu_9Al_4 相及び Mn への分解が促進することがわかった。強磁性相から非強磁性相への分解が促進されたことは、ゼーマンエネルギー利得により予想される磁場中反応とは逆の傾向である。講演では、 $\text{Cu}_2\text{MnAl-Cu}_3\text{Al}$ 断面の磁場中状態図の観点から、磁場による相分離促進効果について議論する。

一方、 Mn-Ga 拡散対を使用した磁場中反応では選択的な結晶成長が起きることを見出した。 Mn-Ga 二元平衡状態図によれば、 Mn-Ga は様々な平衡相を有する。また、これらの化合物の有する磁性はさまざまである。 Mn-rich 相には、フェリ磁性 Mn_3Ga や強磁性 $L1_0\text{-MnGa}$ 相があるが、 MnGa_3 相は反磁性と報告されている。 Mn-rich 相のキュリー温度以下で反応させたとき、磁場中では、 Ga-rich 相の成長が選択的に遅延されることがわかった。これらの結果は、 Mn-rich 相の磁気エネルギー利得によって説明することができる。

以上のように、磁場中熱処理によって磁性材料の相分離や選択的に結晶成長を抑制する効果が得られることがわかった。これらの結果をもとに、磁場中熱処理による相分離プロセスへの展開について考察を行う。

参考文献

- [1] H. Fujii, et al., Phys. Rev. B 83 (2011) 054412
- [2] M. Shimotomai, et al., Scr. Mater. 42 (2000) 499.
- [3] Y. Ma, et al., Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3633.
- [4] R. Kobayashi, et al., Mater. Trans. 58 (2017) 1511.

振動磁場下における磁気ナノ粒子の回転ダイナミクスと 局所粘性測定への応用

大阪大学 大学院理学研究科 諏訪雅頼

液中に分散した磁気ナノ粒子 (MNP) の交流磁場中での磁化過程は、MNP 内部で磁化が回転する“内部回転”と MNP 自体が回転する“物体回転”の二つがある。従来、MNP の交流磁場応答の研究には磁化測定が用いられるが、この二つの過程を見分けることは難しい。本研究では、磁場により MNP 分散液に誘起される光学異方性から物体回転が測定可能であることを見出し、そのダイナミクスの実験的研究を行った。さらに、MNP を力学プローブとした局所粘性測定も試みた。

(1) 減衰振動磁場下で MNP 分散液に誘起される吸光度変化

LCR 回路の自由放電により得られる減衰振動磁場 (初期振幅: $\sim 1\text{T}$ 、周波数: $30\text{ kHz} \sim 100\text{ kHz}$) 内にマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) MNP 分散液 (直径: $10 \pm 3\text{ nm}$ 、濃度: $20 \sim 200\text{ }\mu\text{g/mL}$) を置き、ファラデー配置 (光//磁場) で吸光度変化を測定したところ、磁場の 2 倍の周波数で振動する波形が観測された。媒体の粘性率の影響を調査、数値計算と比較することで、吸光度変化は MNP の配向により分散液中に誘起される直線二色性 (MLD) が原因であることを明らかとした。また、交流磁場中でマグヘマイト MNP は、ある程度配向を保ちつつ小さく回転振動することが分かった[1]。この回転様式は Usov らにより“magnetic mode”として数値計算から予想されていた[2]が、実験的な観測は世界初である。

(2) MLD の直接観測による高感度化と物体回転の MNP サイズ依存性

前述の吸光度変化測定は感度が悪く、光学異方性の小さい球状の MNP を測定することが困難であった。そこで、フォークト配置 (光 $\perp$ 磁場) で MLD の直接観測可能な装置を構築した。その結果、信号雑音比が約 100 倍向上し、高感度化に成功した。

この装置を利用して、サイズの異なるマグネタイト (Fe_3O_4) MNP (直径: 11 nm 、 13 nm 、 19 nm 、 25 nm) の物体回転を観測した。 $11\text{ nm} \sim 19\text{ nm}$ のものは前述の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MNP と同様の運動を示したが、 25 nm の波形はいくつかの異なる点が観測された。この相違点は Usov らが予想したもう一つの回転様式“viscous mode” [2]を考えると全て説明が可能であった。即ち、 25 nm のものは異方性エネルギーが大きく磁化が容易軸に強く束縛され、物体回転で磁化反転が起こることが実験的に示された[3]。

(3) ゲル網目間の局所粘性測定

ゲル中に分散した微粒子が運動する際に受ける粘性抵抗は、ゲルの高分子網目と微粒子の相対的なサイズにより変化する。これはスケール依存粘性として知られているが、実測する方法は限られている。我々は、巨視的に理想的な粘弾性を示す疎水性エトキシ化ウレタン (hydrophobic ethoxylated urethane, HEUR) 水溶液内における MNP の回転運動を調査した。上記のマグヘマイト MNP を $0 \sim 2.0\text{ wt\%}$ の HEUR 水溶液に分散し、MLD を測定した。ゲル化濃度 ($\sim 0.8\text{ wt\%}$) 以上の試料についてレオメータで測定した粘性率は $20\text{ Pa s} \sim 500\text{ Pa s}$ と高粘度であった。一方、MLD の波形は $1.5\text{ wt\%}$ 以下でも水中 ($\sim 1\text{ mPa s}$) とほぼ同様で、 $2.0\text{ wt\%}$ 付近で急激に減少した。マクロな弾性率から見積もったゲル架橋点間の平均距離は HEUR 濃度の増大とともに減少し、 $2.0\text{ wt\%}$ では約 20 nm と MNP サイズと同程度になった。即ち、MLD の減少は網目分子による MNP 回転運動の阻害によるものと考えられ、本法によりスケール依存粘性の調査が可能であることが示唆された。

[1] Suwa, M.; Uotani, A.; Tsukahara, S. *J. Appl. Phys.* **2019**, *125*, 123901. [2] Usov, N. A.; Liubimov, B. Y. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 023901. [3] Suwa, M.; Uotani, A.; Tsukahara, S. *Appl. Phys. Lett.* **2020**, *116*, 262403.

炭素材料調製における磁場利用の効果

The advantage magnetic-fields-use on preparation process of functional carbon material

浜崎亜富（信州大理）

Atom Hamasaki (Shinshu University)

E-mail: atom@shinshu-u.ac.jp

最近の炭素物質の研究はカーボンナノチューブやグラフェンなどのナノ炭素が中心となっているが、今も我々の生活を支えているのは、精錬用電極や導電製材料、モーターのブラシをはじめ、数々の用途に用いられる黒鉛や、吸着剤に使われるような活性炭などの、昔からよく知られている炭素材料である。近年ではファイバー状にしたものが航空宇宙の分野でも利用され、その重要性は時代を問わず変わらない。炭素材料の機能はその構造で決まるといっても過言ではない。構造制御は原料や温度、圧力、雰囲気などを変えて行うことが一般的であるが、その多くは炭素六角網面の成長の制御と言い換えることができる。

一方、炭素物質の調製過程に磁場を印加すると、炭素六角網面が持つ磁化率の異方性に起因して磁気配向するので、炭素材料の構造を直接的にコントロールすることが可能になる¹⁾。Fig. 1には磁場中で炭素化した石炭ピッチ（(a)高配向性炭素化ピッチ（HOCP））と磁場を印加しない（(b)一般的炭素化ピッチ（GCP））の偏光顕微鏡像を示す。HOCPでは配向構造を示す白色の領域が広域的に広がっているのに対し、GCPではマープル模様となっていて、全体的には等方的な構造である（これが通常の黒鉛前駆体である）²⁾。配向構造を効果的に誘起するには、原料が炭素化（工業的には炭化と呼ぶことも多い）される過程で液状化する過程に磁場を印加することが重要であり、原料の種類や状態、調製条件によって配向度は異なってくる。天然物由来の石炭ピッチを用いた場合、700～800 Kにおける炭素六角網面の成長状態と低分子量炭化水素の含有量が、配向状況に大きな影響を与えることが、最近の研究でわかってきた。

不活性雰囲気で炭素化した石炭ピッチは、基本的には黒鉛の前駆体と位置付けられる。そこで、実際に黒鉛化したところ消費エネルギーに換算して、約7%の抑制効果が見込めることがわかった。一方、この前駆体を強力に賦活して細孔を形成することで活性炭にすることも

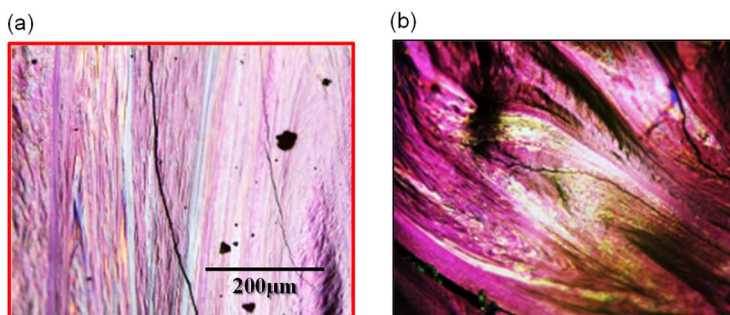


Fig. 1. (a) HOCP および (b)GCP の偏光顕微鏡像²⁾

可能であり、HOCPを前駆体とすることで約30%も吸着量が増加した²⁾。さらに、薄膜状に成型したHOCPが十分な偏光特性を有することもわかった³⁾ので、当日は、これらについて詳しく紹介する

1) A. Sakaguchi, A. Hamasaki, et al. *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 1576

2) A. Hamasaki, et al. *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 7489

3) A. Hamasaki, et al. *J. Appl. Phys.*, **2019**, 125, 234904

第 27 回日本磁気科学会 分科会研究会

「磁場を用いた配向制御」

予稿集

2020 年 12 月 5 日（土）

於： オンライン会議

主催：日本磁気科学会 無機・金属分科会

第27回研究会（無機・金属分科会）講演要旨

「磁場を用いた配向制御」

12月5日（土）オンライン会議

講演1 9:50-10:35

「希土類添加による結晶磁気異方性制御の磁場配向制御への応用」

佐藤 庸一（理化学研究所・放射光科学研究センター）

講演2 10:35-11:20

「回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの作製」

田中 諭（長岡技術科学大学・物質材料工学専攻）

講演3 11:20-12:05

「材料製造プロセスとしての磁場配向

～磁場発生および材料的側面からの取り組み～」

堀井 滋（京都先端科学大学・機械電気システム工学科）

希土類添加による磁場配向制御の増強効果

理化学研究所 放射光科学研究センター 佐藤庸一、平等拓範

超伝導磁石による超強磁場を利用することにより、結晶磁気異方性 $\Delta\chi$ が小さい非磁性セラミック材料においても磁場を用いた結晶配向制御が可能となった。しかしながら、サイズスケーリングというセラミックスの大きな利点は、超伝導磁石の有効磁場領域により制限されてしまう。一方サイズスケーリングが容易な電磁石では、生成される磁場強度は 1.4 T 程度であり超伝導磁石と比較して 1/100 程度の磁気エネルギーしか利用できない。言い方を変えれば、配向制御セラミックスのサイズスケーリングを行おうとすると、 $\Delta\chi$ を桁で底上げする必要がある。我々は、局在した 4f 電子を持つ常磁性体である希土類イオンの非磁性結晶中への添加による $\Delta\chi$ の増強効果を発見し⁽¹⁾、数 10 倍もの $\Delta\chi$ の増強を確認した⁽²⁾。この現象を応用し、我々は配向制御された希土類添加 FAP セラミックスを用い、世界で初めての配向制御異方性レーザーセラミックスを実現している^(3,4)。

希土類イオン添加により誘起される $\Delta\chi$ は希土類イオンの添加濃度と全角運動量 J で記述される。 V_c を多重極展開した場合の基底関数である球面調和関数 $Y_{l,m}$ を Stevens 等価演算子 $\hat{O}_l^m$ 、スティーブンス因子 θ_J 、および規格化因子 λ_l^m を用いて置き換え

$$\hat{V}_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=0}^l (-1)^{m+1} \frac{\theta_J \langle r^l \rangle}{\lambda_l^m} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} f_l^m \hat{O}_l^m \quad (1)$$

と V_c を $|J, J_z\rangle$ に対する行列演算子化し、これを対角化することで結晶場ポテンシャル V_c 内での希土類イオンの固有状態 $|i\rangle$ をラッセルサンダース項 $2S+1L$ 項の基底 $|J, J_z\rangle$ を用いて記述できる⁽⁵⁾。但し e 、 ϵ_0 、及び $\langle r^l \rangle$ は電子電荷、真空の誘電率、電子半径の l 乗の期待値である。 f_l^m は希土類イオンから極座標 (R_i, θ_i, ϕ_i) の位置にある荷数 Z_i のイオン i に対する格子和である。

例として、非磁性体である $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (FAP) に Yb^{3+} を添加した系を評価する。 $|7/2, J_z\rangle$ を Yb^{3+} の基底として用い、最

近接イオンのみを考慮して得られた V_c を対角化して得られた基底状態 $|g\rangle$ を導出し、結晶場内における電子雲を描いたものが図 1 である。ここでは磁場印加方向により、電子軌道が大きく

く変調されている様子が示されている。

状態 $|i\rangle$ のエネルギー E_i は磁気常数 μ_0 を用いて磁束密度 B に対するゼーマン効果で与えられるため、希土類添加結晶の帯磁率 χ を全エネルギー E からの二次摂動まで考慮して

$$\chi = \mu_0 \frac{\partial^2 E}{\partial B^2} = N \mu_0 \frac{(g_J m_B)^2}{k_B T} \sum_{i \neq j} \left[\frac{\langle i | J_z | i \rangle^2}{f_i} + 2k_B T \frac{f_j - f_i}{E_j - E_i} \frac{\langle j | J_z | i \rangle^2}{f_i} \right] \quad (2)$$

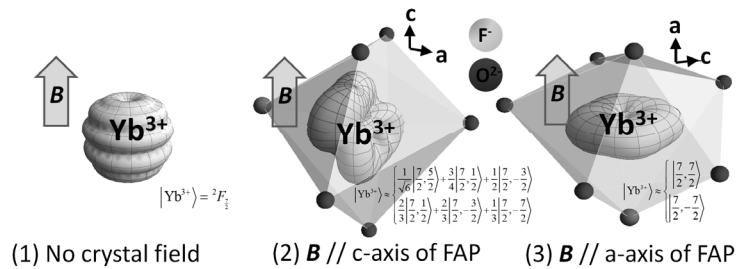


図 1 FAP 結晶場中の Yb^{3+} 電子雲

と定義される。但し m_B 、 g_J 、 N 、 k_B 、 T 、および f_i はボーア磁子、ランダウの g 因子、希土類添加濃度、ボルツマン定数、温度、そして状態 $|i\rangle$ の占有率（ボルツマン因子）である。

$\Delta\chi$ は上記の χ における最大値と最小値の差である。 (R_i, θ_i, ϕ_i) が z 軸方向（磁場の印加方向）に依存するため、磁場の印加方向により格子和が変化し、 $\Delta\chi$ の異方性が誘起される。

Yb:FAP、Yb:Sr₅(PO₄)₃F (Yb:S-FAP)、Yb:YVO₄ の $\Delta\chi$ について、式(2)により評価した結果と超伝導量子干渉磁束計を用いて実験的に求めた値との比較を図2に示す。実際の計算においては分光実験による補正が必要であったが⁽⁶⁾、磁気異方性に関する計算値と実験値は整合性が取れている。

上記の $\Delta\chi$ を配向制御に応用する際、希土類イオンを添加した体積 V の微結晶に生じる磁気配向トルク Q は、角度 θ に対し

$$Q = -\Delta\chi \frac{VB^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (3)$$

で与えられる。電磁石レベルの磁場でも複屈折光散乱をほぼ完全に低減可能とするに十分な配向トルクが得られた例として、配向制御 Yb:FAP レーザーセラミックスを紹介する。約 250 nm の一次粒子径を有する 2at.%Yb:FAP 粉末を水に分散させ、試料回転(17 rpm)により 1.4 T の相対的な回転磁場下で鋳込成形を実施した。配向トルクは式(3)より $4.9 \times 10^{-20} \text{ N} \cdot \text{m}$ ($\sim 12 k_B T$) と推定される。この Yb:FAP 成形体を脱脂・予備焼成し、196 MPa、1600℃でアルゴン雰囲気熱間等方加圧処理すると、レーザー発振可能な透明試料を得た。図3に示す XRD 評価結果からは c 軸配向に関する Lotgering 因子は 0.9 という非常に高く評価された。

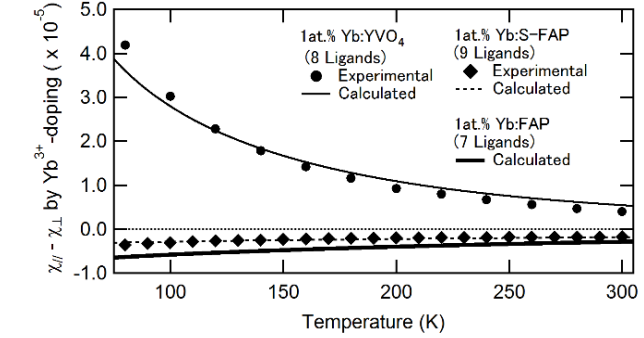


図2 各種 Yb³⁺添加結晶の磁気異方性

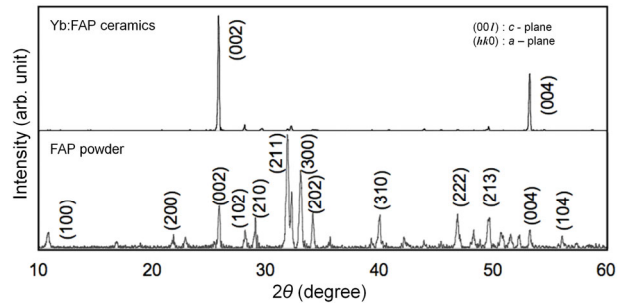


図3 配向制御 Yb:FAP セラミックスの XRD 結果

参考文献

- (1) 平等拓範他、日本国特許第 5281282 号(2007 年出願)、特許第 5710982 号(2010 年出願)。
- (2) Y. Sato, M. Arzakantsyan, J. Akiyama, and T. Taira: Opt. Mater. Express **4** (2014) 2006.
- (3) J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira, Opt. Lett. **35** (2010) 3598.
- (4) J. Akiyama, Y. Sato, and T. Taira, Appl. Phys. Express **4**, (2011) 022703.
- (5) C. Rudowicz and C. Y. Chung: J. Phys. Condens. Matter **16** (2004) 5825.
- (6) Y. Sato, J. Akiyama, and T. Taira, Sci. Rep. **7** (2017) 10732.

回転磁場下の紫外線硬化成形を用いた配向セラミックスの 作製

田中 諭（長岡技術科学大学・物質材料工学専攻）

結晶配向は機能性セラミックスの機能性向上に有効である。種々の配向手法の中で磁場空間を利用する成形法は、非接触でサブミクロン微粒子を配向させられる特徴を有する。実際のプロセスでは $1\mu\text{m}$ 以下の粒子からなる高濃度スラリーを用いて、磁場中で成形を行う。結晶異方性に由来する磁気異方性を利用して、反磁性の場合は磁化の強い結晶軸が磁場と垂直な方向に配向して磁化の弱い軸が磁場方向にそろう。ただし特性発現が磁場方向になるとは限らないため、その場合は磁場を面内から印加する回転磁場を用いる。回転高磁場成形では、一方向磁場中で試料側を回転させ磁場に垂直な方向を限定させて配向させる、すなわち、スラリーを入れた容器を磁場中で回転させて同じ効果を得る。近年我々は、分散溶媒に紫外線硬化モノマーを用いてスラリーを調製して、磁場中で紫外線硬化させる方法を開発した。従来は磁場中での固化に時間を要したが、紫外線照射によって数十秒まで短縮化が可能になった。本発表では、紫外線固化条件の検討や理論の検証に関する基礎検討について紹介する。

回転高磁場成形での反磁性微粒子の配向に関するモデルが提案されている。光硬化反応は非常に固化が素早く起こることから、配向の磁場印加時間依存性を求められる。磁束密度、スラリーの粘度、スラリー中の固体含有量をパラメータとして、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子を用いて配向に及ぼす磁場印加時間依存性を求めた。配向時間は、理論通り磁束密度の 2 乗とスラリーの零せん断粘度の逆数に比例することが実際に確かめられた。ただし固体含有率が小さいときは配向にかかる時間がかかることも示された。

回転高磁場下での光硬化成形ではスラリー中の粒子により光散乱が起こる。 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子と Hydroxy apatite 粒子を用いて照射時間と重合深さの関係を求めた。それぞれ放物線則に従う結果が得られ、30 秒の照射により、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ では重合深さが $100\mu\text{m}$ で Hydroxy apatite では 1.6 mm となった。物質による散乱指数 (material scattering ability) を求めると、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子はアパタイト粒子の 20 倍高い値となった。

厚さの必要なサンプルは、シート成形と光硬化反応を繰り返し行うことで得ることができる。そこで、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 粒子からなるスラリーの塗工と磁場中での光硬化反応からなるプロセスを繰り返すことで $800\mu\text{m}$ の試料を得た。成形直後はシート間の積層構造がみられるが、焼結により一体となる様子が観察された。

謝辞 多くの実験は馬場翔子氏により行われ、足利大学土信田教授には議論をしていただいた。本研究は科研費 JP16K14383 等の補助を受けて行われた。記して感謝の意を表します。

参考 S Baba et. al., Journal of the European Ceramic Society 36 (11), 2739-2743

材料製造プロセスとしての磁場配向 ～磁場発生および材料的側面からの取り組み～

京都先端科学大学 堀井滋
電力中央研究所 一瀬中

はじめに

磁場配向は、磁場応用の中で有力な実用プロセスと考えられている。室温・非真空プロセスであり、三軸結晶配向プロセスである、といった技術的優位性がある。一方で、エピタキシャル成長や機械配向などの別の配向プロセスなど他の配向プロセスとの競合や配向させるための磁場発生側・材料側の条件も考慮に入れる必要がある。

我々のグループは2軸結晶配向法として、回転変調磁場を利用した磁場配向法に注目し、磁場配向を利用した高温超伝導材料の創出[1]を目指している。磁場印加側に着目すると、これまでに静止磁場と回転磁場を交互に繰り返す間欠回転磁場を用いて、主にエポキシ樹脂中での粉末配向を行ってきた。ここで、間欠回転磁場の場合、原理的には、静磁場によって磁場が印加された方向に第1磁化容易軸が配向し、回転磁場によって磁場印加面に対して垂直の方向に磁化困難軸が配向することで、2軸配向を実現する。ところが、回転磁場による磁化困難軸配向を実現するには、水平静磁場中で試料を回転変調させた試料回転方式で行っているのが現状であり、バッチプロセスである。この回転変調磁場をRE系高温超伝導線材の作製技術として展開するには、連続プロセスに組み込めるようにする必要がある。すなわち、直線的に移動する長尺材料に回転変調磁場もしくは回転磁場を効果的に印加できる磁場印加法の開発が課題であり、他の配向プロセスに対する技術的優位性に関わると思われる。

また、材料側に着目すると、材料によっては分子レベルの磁気異方性が必ずしも結晶粒レベルの磁気異方性に引き継がれていない場合もある。例えば、複数のグレインが集合し一つの粒子になっている場合や単一のグレイン内に結晶方位の異なるドメインが含まれている場合もある。本研究に扱う双晶は後者に属する。 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123, RE:希土類元素)は酸素不定比性を有し、酸素量の変化で誘起される斜方晶 - 正方晶転移により、超伝導相である斜方晶 RE123 に双晶組織が形成される。双晶構造は2次元超伝導 CuO_2 面 ($//ab$) 内に形成され、双晶構造を有する RE123 粒子の結晶粒レベルの面内磁気異方性(a 軸- b 軸間の磁気異方性)が低下 (もしくは消失) することが容易に予想される。RE123 粒子の二軸配向条件を理解するには、双晶構造を微視的に理解することが不可欠である。

リニア駆動型回転変調磁場発生装置

本研究では、連続製造プロセスに組み込めるような回転変調磁場を目指し、配列を工夫した永久磁石からなる配列磁石とこれを直線往復運動させるリニア駆動型回転変調磁場発生装置を新たに開発[2]した。

図 1(a)に、配列磁石断面の概念図を示す。この磁力線分布は2次元の有限要素法(FEMM)による計算結果で得たものである。この配列磁石の特徴は、上下に対向した磁石群が生み出す磁力線に2つの領域が存在するように設計してあることである。一方は上下方向に磁

力線が均質に存在する領域であり、他方は磁力線の向きが左右方向の移動に対して反転していく領域である。図 1(b)に、クランク方式のリニア駆動装置の模式図を示す。図 1(a)の配列磁石を、このリニア駆動装置で直線往復運動させることで、図 1(a)内の点 A の位置において、①上下方向に存在する磁力線の密度および方位が時間変化しない時間帯と②磁力線の向きが時間とともに反転する時間帯が存在することがわかる。すなわち、前者の場合静磁場相当が、後者の場合回転磁場相当が点 A に印加される。配列磁石を図 1(a)中の $\rightleftharpoons$ で示した領域を 1 往復（往復直線運動）させることで、実質的に 2 回転分の間欠回転磁場相当の回転変調磁場を発生できることが期待できる。

配向粒子の微細組織の理解～磁場配向の別の利用法～

本研究では、配向体作製で実際に使用する RE123 焼結粉の双晶構造を走査透過型電子顕微鏡(STEM)により明らかにした。従来、粉末試料を TEM 観察する場合、ランダムに向いた粉末の中から所望の結晶面を探し出す過程があり、運や時間に頼る部分が存在する。RE123 焼結粉の場合、超伝導 CuO_2 面内(ab 面内)に生じる双晶構造を観察したいので、 ab 面を探し出し ab 面に垂直な c 軸から電子線を照射する必要がある。そこで、本研究では、この「探し出す」工程を省くため、エポキシ樹脂中・間欠回転磁場で 2 軸配向した $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Dy123)粉末配向体を作製し、これを Focused Ion Beam(FIB)で切り出し、 c 軸方向から観察する方法を採用した。なお、この方法は薄膜試料の TEM 観察方法と同様である。

図 1(c)に、磁場配向体から切り出した試料片から得た Dy123 焼結粉の ab 面内の STEM 像を示す。なお、対応する磁場配向体の面を挿入図に併せて示した。原理的には、“ γ -plane”の垂直方向に磁化困難軸が配向する。ストライプ状の組織が見られ双晶組織の形成が認められ、 β 面および γ 面に対する双晶界面の角度はおおよそ 45 度であった。さらに、制限視野電子線回折像により、2 種類のドメインが存在し、一方は γ 面// b 軸であるドメイン(X)、他方は γ 面// a 軸であるドメイン(Y)であることがわかった。なお、視野 5、6、7 を含むドメインはいずれも γ 面// b 軸であった。また、2 種類のドメインの面積比 X : Y はおおよそ 2 : 1 であり、この不均質なドメイン比が結晶粒レベルでの磁気異方性を残存させているものと示唆される。

参考文献 [1] 堀井, 土井, 粉体および粉末冶金 63 (2016) 947., [2] Horii et al., J. Cer. Soc. Jpn. 126 (2018) 885.

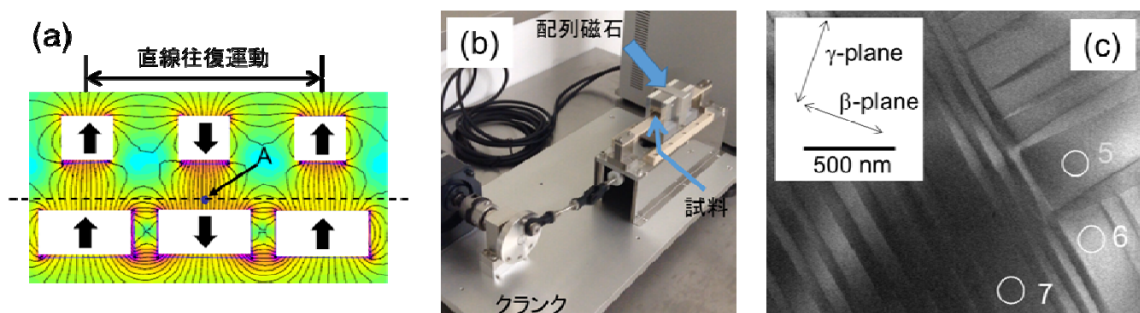


図 1 (a)配列磁石の断面模式図。(b)リニア駆動型回転変調磁場発生装置の模式図。
(c) Dy123 焼結粉の ab 面内の STEM 像。双晶組織が明瞭に現れている。

第 28 回日本磁気科学会 分科会研究会

「電子スピンの検出と応用

－ 磁場効果現象における物理化学と学際的磁気科学」

予稿集

2021 年 10 月 7 日（木）

於： オンライン会議

主催：日本磁気科学会 物理化学分科会

メタ磁性転移を利用した高効率な磁気冷凍法の開発

物質・材料研究機構 寺田 典樹

磁気冷凍法に関する研究はこれまで、室温付近における冷却技術として長年精力的に行われて来たが、最近では水素液化などを目的とした極低温をターゲットとした冷却法として研究され始めている。これまでの研究では、多くの希土類金属間化合物が示す水素液化温度付近 (20 K) での大きな磁気熱量効果が報告されている⁽¹⁾。ところが、それらの報告のほとんどは、磁性体に 5 T 以上の強磁場を励磁 (消磁) した際に得られる磁気エントロピー変化量 ΔS であり、超伝導マグネットを用いた磁気冷凍システムが前提となっている。磁気冷凍技術をより効率的に冷却システムの取り入れるためには、エネルギーコストの大きな超伝導マグネットを用いない永久磁石による磁場発生が理想的である。

本研究では、希土類単体金属 Ho を用いた効率的な磁気冷凍法を提案する。Ho は古くから知られている磁性体であり、132 K 以下で螺旋磁性、20 K 以下で強磁性状態となる。螺旋磁性相で磁場を加えると 1 T 以下の弱磁場領域でメタ磁性転移を示し、磁化がほぼゼロの螺旋磁性状態から、3 T を超える磁化を持つ異なる螺旋状態に変化する。このメタ磁性転移の際に ΔS (約-12 J/kg K) が生じる。(Fig. 1) この ΔS の値は他の磁気熱量効果物質に比べてさほど大きくないが、ある特定の磁場からわずかに 0.2 T 程度の磁場変化をさせた場合に得られた量であり、単位磁場変化あたりの磁気エントロピー変化量 $\Delta S / \Delta \mu_B H$ は従来の磁気冷凍材料に比べて 1 桁大きな値となる。すなわち、従来の磁気冷凍のように、ゼロ磁場から 5 T 以上の強磁場を加えた際の磁気エントロピー変化とは異なり、あるバイアス磁場に対してわずかな磁場変化を加えるだけで極めて磁気冷凍効率を得ることができることを示している。⁽²⁾

このように、Ho のメタ磁性転移を利用すれば、永久磁石で発生可能な 1 T 以下の磁場で、効率的に磁気エントロピー変化を得ることができる。本講演では、Ho を用いた効率的な磁気冷凍システムについても紹介する。

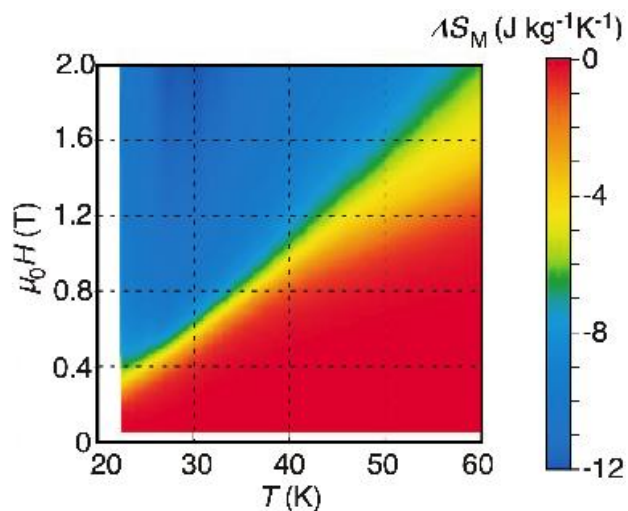


Fig. 1 Ho の磁気エントロピー変化の磁場、温度依存性。⁽²⁾

参考文献

- (1) P. Baptista de Castro et. al. Nature Asia Mater. 12, 35 (2020).
- (2) N. Terada and H. Mamiya, Nature Communications 12 1212 (2021).

光電子計測法開発による表面磁性研究：

軌道磁気量子数分解 XMCD と光電子運動量顕微鏡

分子科学研究所極端紫外光研究施設 松井文彦

内殻準位や価電子帯からの光電子^{*1}計測を通じて、元素選択的・原子レベルの磁性に関する情報が得られる。さらに広い立体角に渡り光電子の放出角度分布を分析すると、励起原子を取り囲む原子配列や、価電子帯の立体的な分散構造を可視化することができる[1]。本講演では、まず SPring-8 に設置していた表示型分析器(Fig.1)^{*2}による光電子回折と X 線吸収分光を融合した研究について解説する。円偏光励起における回折模様と吸収スペクトル両方に現れる円二色性を駆使し、磁性に関わる原子軌道の情報を引き出した。また最近分子研に異動し、UVSOR にて新たに光電子運動量顕微鏡(Fig.2)^{*3}を整備した。顕微機構と組み合わせ、微小領域の電子状態解析が可能になる。進行中のスピン分解顕微光電子分光への展開についても紹介したい。

【光電子回折と立体写真】 局在した内殻準位から放出される光電子や Auger 電子の角度分布には励起原子から隣接原子の方向に前方収束ピーク(forward focusing peak: FFP)が現れ、周囲の原子配列の情報が記録される。円偏光軟 X 線で内殻準位を励起すると、光から光電子に角運動量が受け渡され、FFP の方向がシフトする。その量は光電子の角運動量 m_f^* (励起される軌道の角運動量 m_i と光の偏光の和 σ) に比例し、原子間距離に反比例する。左右の円偏光を用いて測定した 2 枚の光電子回折模様は励起原子から見た周囲の原子配列の立体写真[2]になっている。逆に結晶構造が既知の場合、隣接原子までの距離と「FFP の視差角シフト」を用いて円偏光軟 X 線で励起された始状態の軌道角運動量 m_i が計量できる[3]。

【回折分光法】 FFP から励起原子を特定することができる。例えば fcc 金属の (001) 表面では 2・3 層目の原子から見た [101]・[001] 方向の 1 層目の原子由来の FFP 強度はそれぞれ 2・3 層目の原子の特有の情報となる。Auger 電子回折と X 線吸収分光法を組み合わせた回折分光法を開発した[4]。各 FFP の Auger 電子強度の光エネルギー依存性から原子層ごとの X 線吸収スペクトル

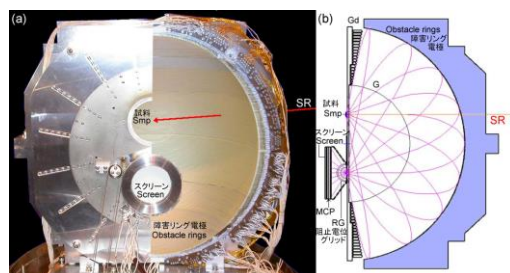
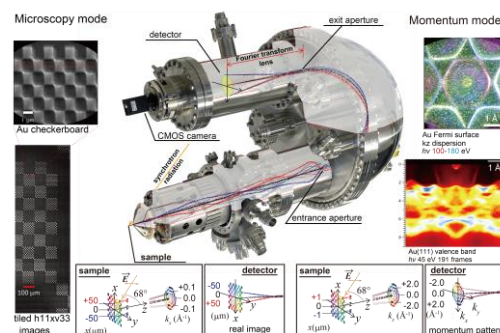


Fig.1 Display-type spherical mirror electron energy analyzer; DIANA.



(XAS)及びX線磁気円二色性(X-ray magnetic circular dichroism: XMCD)が得られる。XMCDは電子・磁気構造の情報が内殻励起に伴う円偏光X線吸収強度に反映されることを利用した元素選択的な磁気構造解析法である。総和則を通じて磁性を担う軌道 L とスピン S 磁気モーメントの方位や大きさを導くことができる。この方法で原子層毎のXAS/XMCDを抽出し、それぞれの電子・磁気情報(内殻準位シフト・軌道/スピン磁気モーメント)を引き出した。膜厚により容易磁化軸が変化する要因が最表面のNi原子の軌道磁気モーメントにあることを実証した[4]。

【軌道磁気量子数分解 XMCD】 さらに Auger 電子回折を詳しく調べた。吸収端領域の共鳴励起において、円偏光励起による Auger 電子の円二色性は遷移行列要素の効果と軌道磁気モーメントの偏極による効果に起因することを明らかにした[5]。光電子では円偏光の角運動量分の ± 1 の増減があるのに対し、Auger 電子では角運動量は増減せず価電子帯を反映する。そこで Auger 電子の視差角シフトと始状態の角運動量の関係に注目し、回折効果を活用した軌道量子数分解 XMCD 測定法を開発した。この測定法により、「実際にどの原子軌道 $[\ell m_\ell]$ が主役となるか」という本当に知りたい情報が得られるようになる。

【スピン再配向転移と軌道】 垂直磁気記録や光磁気素子の基盤となる磁性薄膜では、局所的な原子軌道の磁気モーメントと遍歴的なスピンの磁気モーメントのバランスが崩れることによってスピン再配向転移が起きる。特にCu基板上のNi薄膜は膜厚に応じて容易磁化軸が面内と面直を行き来する興味深い系として研究されてきた。この系に本手法による XAFS/XMCD 測定を適応し、垂直磁化に伴う3dバンドの軌道角運動量の偏極の検出を試みた。まずCu(001)上に3原子層のNi非磁性膜を形成し、Auger電子回折 XAFS/XMCD の遷移行列要素効果によるFFPシフトを定量した。同様に16原子層のNi垂直磁化膜のAuger電子回折 XAFS/XMCD スペクトルを測定した。両者の円二色性スペクトルを規格化し、一原子あたりの円二色性を評価することで、垂直磁化に伴い、3d($m_\ell = \pm 2$)軌道の占有率に生じる顕著な偏極を検出することに成功した。

【光電子運動量顕微鏡】 原子構造や物性を司る電子の振る舞いをミクロ・ナノの眼で明らかにしたい、という物質科学・材料開発の共通の課題を背景に、近年高分解能分光計測と顕微イメージングの融合が進んでいる。光電子運動量顕微鏡(photoelectron momentum microscope, PMM)は

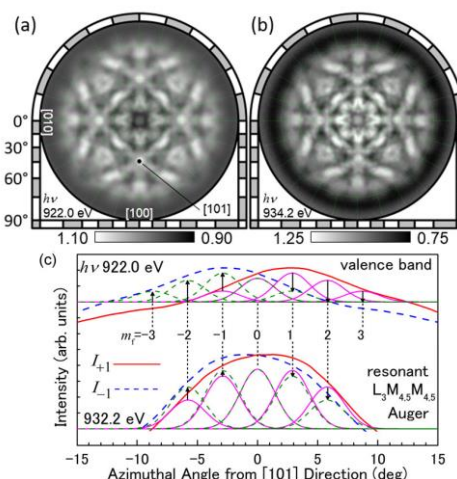


Fig.4 FFP circular dichroism shifts observed in (a) the Cu valence band and (b) Cu LMM Auger electron angular distributions. (c) FFP deconvoluted into different m_f components.

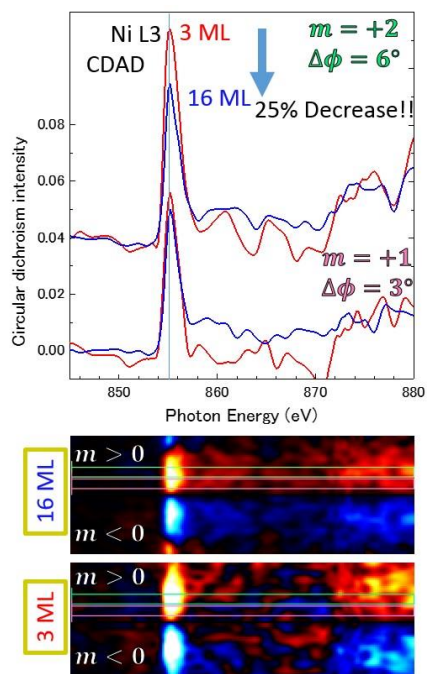


Fig.5 Auger electron circular dichroism spectra as function of photon energy from Ni magnetic (16 ML) and nonmagnetic (3 ML) thin films on the Cu(001) surface.

微小領域の光電子の素性を運動量空間で明らかにする装置である。これまでPMM は欧州で開発が進められてきたが、いよいよ欧州外で初となるPMM の放射光実験拠点(Fig.2)をUVSOR の軟X 線ビームラインBL6U に整備した[6-8]。本講演の後半では本PMM 拠点の到達点と今後の展開について報告する。

PMMは実・運動量空間の切り替えと分析領域の選択を担うPEEM 鏡筒とエネルギー分析を担うHDA から構成される。顕微モードで測定領域を評価・選定し、運動量モードに切り替え、数 μm 領域の価電子帯分散の等エネルギー断面を撮影する。光電子の広い運動量空間分布を一度に計測する利点として、次の3 点が容易になる。

1. 不均一試料や多結晶表面上の良好な測定位置の探索と試料方位の微調整
2. Fermi面の効率的マッピング、多数のブリルアン域にわたるバンド分散の測定による遷移行列要素の効果の積極的な活用
3. k_z 分散測定、共鳴光電子分光への展開、
2 次元スピフィルターの導入

スピンの実・逆空間イメージングについて触れる。

PMM に2 次元スピフィルターを接続すると高効率のスピンの運動量分解光電子分光測定が実現する。ただし、これまでスピンの表面垂直配向成分の計測は困難とされていた。この打開策としてUVSORでFig.6 に示す結像型90°偏向分析器(right angle deflection imaging analyzer, RADIAN) を開発している[9]。

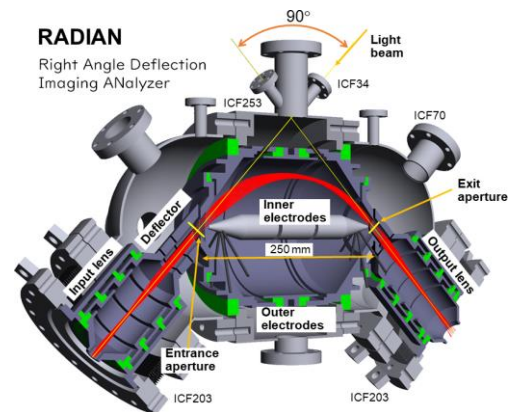


Fig.6 Design of a new analyzer. Electrons are energy analyzed and 90° deflected with two dimensional image information at the entrance preserved.

*1 ここでは光電子放出後、内殻空孔緩和に伴う Auger 電子も広義の光電子に含めた。

*2 BL25SU にて 20 余年活躍。本年夏に運転終了。

*3 BL6U にて 2020 年より稼働。

参考文献

- [1] 松井文彦、松下智裕、大門寛「光電子分光詳論」丸善出版(2020).
- [2] H. Daimon, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2034.
- [3] F. Matsui, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 013705.
- [4] F. Matsui, et al., Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 207201.
- [5] F. Matsui, et al., Phys. Rev. Lett. **114** (2015) 015501.
- [6] F. Matsui, et al. Jpn. J. App. Phys. **59** (2020) 067001.
- [7] 松井他、表面と真空 **64** (2021) 262.
- [8] S. Makita et al. e-J. Surf. Sci. Nanotech. **19** (2021) 42.
- [9] H. Matsuda and F. Matsui, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomen., **245** (2020) 147001.

π スピン系の励起状態ダイナミクスと磁気科学

Excited-State Dynamics and Magneto-Science of π -Spin Systems

手木 芳男 (阪市大院理)

Yoshio Teki (Osaka City University)

teki@osaka-cu.ac.jp

Abstract:

Potential use of organic π -radicals and related spin systems has been expanded to modern technological applications. Understanding of the excited-state dynamics of the organic π -radical is crucially important, which is strongly related to the external magnetic field as well as the spin-orbit interaction. In this presentation, we focus on the excited-state dynamics of both photostable non(weakly)-luminescent and luminescent π -radicals, which are opposites of each other. We succeeded the spin alignment in the photoexcited states of stable π -radicals and clarified the excited-state spin dynamics. The polarization transfer by the excited-state dynamics were also clarified, which can be applicable to information technology. We demonstrated significant improvement of the photochemical stability of pentacene derivatives using the unique excited-state radical spin dynamics. We also clarify the unique excited-state dynamics of luminescent π -radicals showing large magnetic field effect. In addition, we will present our recent work of the excited-state dynamics of the weak CT complex and TIPS-pentacene thin films clarified by using magnetic field effect and advanced ESR techniques.

1. 序論

π 共役したスピン系は、分子内でのスピン間交換相互作用が大きく、堅牢なスピン整列が達成でき、また、 π 共役を利用した分子設計 (π トポロジーの利用) や、機能性部位の付加等による電子状態制御が容易である。物質科学や分子磁性分野で π スピン系が、重要な研究対象であるのはこの特徴による。我々は、 π 共役有機分子のスピン整列とスピン科学を、光励起状態と基底状態及び近接熱励起状態について、実験と理論の両面から学術的に明らかにしてきた[1]。これまでの研究は (1) 開殻 π 電子系の電子的基底状態でのスピン科学の解明、(2) 安定 π ラジカル of 励起状態スピン科学と関連した研究に大別される。今講演では、まず、後者の π ラジカル of 励起状態スピン科学と関連した研究について紹介したあと、磁場効果と関連した有機 CT 錯体と代表的な有機半導体である TIPS-ペンタセンの先端的 ESR を用いた研究について述べ、最後に草本先生らとの共同研究で行った大きな発光の磁場効果を示す安定ラジカル of 励起状態ダイナミクス研究に関して簡単に紹介する。

2. π ラジカル of 励起状態スピン整列

我々の研究に先だって、励起三重項状態とラジカルとの相互作用は、溶液中で研究され、また、フラーレンに σ 結合でラジカル部位を付けた系や金属ポルフィリンとラジカル of 配位系での励起四重項状態の検出例は有ったが、いずれも相互作用は弱く、また、物性科学等で非常に重要な研究対象である π 共役系での検出例は皆無であった。分子磁性研究がそうであったように、 π 共役スピン系は堅牢なスピン系を自在に構築でき励起状態 of 物質科学にとっても重要な位置を

占める。我々は、光受容部位であるアセン類と π 共役で安定 π ラジカルを連結した系（ π スピン系）での光励起高スピン状態（励起四重項状態、五重項状態）の検出に、世界に先駆けて成功した[2]。図1にアントラセン部位を光励起して観測した励起五重項($S = 2$)状態の時間分解 ESR (TRESR) を示す。この研究では、それ自体では蛍光量子収率が1に近く、殆ど励起三重項状態に移らないジフェニルアントラセンに安定ラジカルを π 共役で付加する事により、ラジカル部位のスピン軌道を借りた増強系間交差を利用して励起五重項状態を効率よく生成するという手法により初めて検出に成功し、その機構についても明らかにした。また、 π 共役系では π 電子ネットワークのつながり方(トポロジー)を利用した分子設計により、スピン状態を制御できる。このことは、電子的基底状態にある分子のスピン整列の指導原理として確立されてきた。 π ドポロジーによる同様のスピン状態制御は、光励起状態においても可能である事を示した[3]。

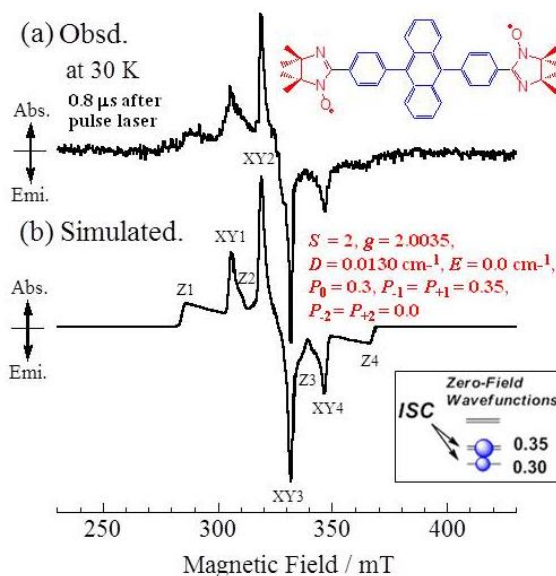


図1 π ラジカルの高スピン状態($S = 2$ の五重項状態)の時間分解 ESR スペクトル

3. π ラジカルの特異な励起状態スピンダイナミクスの解明とその応用

電子移動やエネルギー移動等と励起状態スピン整列が絡み合った複合機能の発現のための基礎的知見を得る目的で励起四重項状態を示すアントラセン-安定ラジカル連結系に、機能性部位を付加した π ラジカルを合成し、それらの励起状態を調べたところ光合成モデル系などの電荷分離イオン対の三重項状態でのみ知られていた高磁場副準位に選択的に動的スピン分極が生じた状態が高スピン状態で初めて観測できた[4]。これらの研究で、“ラジカル対系間交差（広い意味での磁場効果の一種）”として知られる高磁場スピン副準位への選択的分極が、溶液中ではなく、構造が固定された分子内で何故起こるかに疑問を持った。加えてこれまで広く用いられてきた Δg 機構などによる一重項-三重項間の系間交差は、原理的に正しいのだが、私にはどうもすっきりしない気持ちでいた。現代版のもう少し一般化した説明がないかと考え、量子混合状態からの量子コヒーレンスの消失を伴う電子スピン分極移動（スピン副準位間の占有数移動）というモデルを提唱した[5]。これらの励起状態の知見の顕著な応用として、有機半導体のベンチマーク化合物として広く知られている

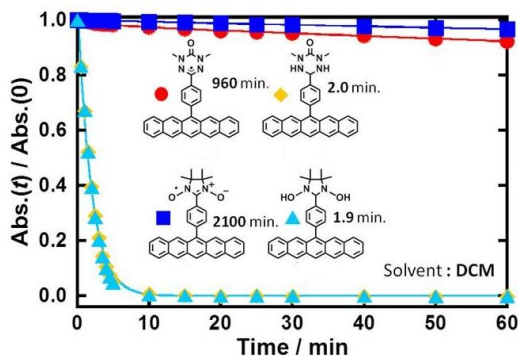


図2 ペンタセン-安定ラジカル連結系の光耐久性

ペンタセン誘導体に安定ラジカルを π 共役付加することにより、光耐久性と溶解度の著しい向上が同時に達成されることを見出した[8]。さらに、その光耐久性機構が、ラジカル付加によるスピン交換による超高速・高効率の一重項 $\Rightarrow$ 三重項系間交差(増強系間交差)による事を実証した[6]。

4. 先端的 ESR を用いた励起状態スピンドイナミクスと磁気科学の解明

6 年ほど前から光電流の磁場効果の研究を開始し、手始めに古くから研究されてきた有機電荷移動錯体の光電流の磁場効果と時間分解 ESR 及び、密度行列の Stochastic Liouville 方程式による励起状態ダイナミクスシミュレーションによる励起状態ダイナミクスの解析を行った [7]。その手法を、ホール伝導度の高い有機半導体材料として知られている TIPS-ペンタセンの蒸着膜試料に適用し、光励起で生成する電子-正孔対の磁場誘起の系間交差（一重項-三重項混合：S-T₀ Mixing）に起因する光電流の磁場効果の電氣的検出 ESR により、電荷キャリア生成のスピンドイナミクスを明らかにした[8]。この研究に関しては、時間が許せば簡単に紹介する。また、このシミュレーション手法を草本先生らとの共同研究で行った大きな発光の磁場効果を示す安定ラジカル of 励起状態ダイナミクスに適用し、特異な磁場効果の機構に関する知見をえたので簡単に紹介する [9]。

参考文献

- [1] a) 手木芳男、電子スピンサイエンス、**Vol. 28**, pp. 4, 2016 年。[電子スピンサイエンス学会賞受賞講演記事] b) Y. Teki and K. Itoh, *Magnetic Properties of Organic Materials*, (Ed. P. M. Lahti), Marcel-Dekker, New York, Chap. 12, pp. 237 (1999). c) 手木芳男、「月刊 機能材料」、シーエムシー出版、**Vol. 28-7**, pp. 21-29, 2008 年。d) Yoshio Teki, *Chem Eur. J.*, **26**, 980 (2000).
- [2] a) Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000). b) Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 294 (2001).
- [3] Y. Teki, T. Toichi, and S. Nakajima, *Chem. Eur. J.*, **12**, 2329 (2006).
- [4] a) Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006). b) Y. Teki, H. Tamekuni, K. Haruta, J. Takeuchi, and Y. Miura, *J. Mater. Chem.*, **18**, 381 (2008).
- [5] a) Y. Teki and T. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5728 (2011). b) T. Matsumoto and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 10178 (2012).
- [6] a) Y. Kawanaka, A. Shimizu, T. Shinada, R. Tanaka, and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6643 (2013). b) A. Ito, A. Shimizu, N. Kishida, Y. Kawanaka, D. Kosumi, H. Hashimoto, and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 6715 (2014) [**Inside Back Cover**]. c) A. Shimizu, A. Ito, and Y. Teki, *Chem Commun* **52**, 2889 (2016) [**Inside Front Cover**].
- [7] a) K. Kato, S. Hagi, M. Hinoshita, E. Shikoh and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 18845 (2017) [**Inside Back Cover**]. b) S. Hagi, K. Kato, M. Hinoshita, H. Yoshino, E. Shikoh and Y. Teki, *J. Chem. Phys.*, **151**, 244704/1–11 (2019).
- [8] K. Kato and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 6361–6369 (2021) [**Back Cover**].
- [9] a) K. Kato, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Nishihara, and Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 2606 (2019) [**Hot Paper**]. b) S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara and T. Kusamoto, *Chem. Sci.*, **12**, 2025 (2021). [**Inside Front Cover**]

発光性有機ラジカルに基づく磁気・光機能開拓

分子科学研究所 草本 哲郎

1. はじめに

ラジカルは不対電子を有する開殻電子系分子であり、一般に化学反応中に過渡的に生成する高活性化学種（不安定化学種）として知られている。一方で、室温大気下においても安定に存在できるラジカル（安定ラジカル）は、不対電子に基づき、強磁性、量子スピン液体、金属的電気伝導、超伝導、など、多彩な磁気・電気物性を示す機能性物質として注目を集めている。我々のグループでは、ラジカルや磁性金属錯体を基盤とする新物質合成、磁気・電気・光協奏機能の開拓、ならびにそのメカニズムの解明を通して、物性科学に潜む新しい理や概念を見出すことを目指して研究を進めている。本講演では、我々が近年特に注力しているラジカルの発光特性に関する研究を中心として、以下の内容を紹介する。

2. ラジカルに期待される発光過程の特徴¹

不対電子を一つ有し二重項基底状態を有するラジカルは、通常の開殻分子とは異なる発光過程ならびに特徴を示し得る。通常の開殻分子は、 S_1 から S_0 の蛍光あるいは T_1 から S_0 のへりん光を示す (Fig. 1)。蛍光では S_1 から T_1 への項間交差を抑制することで発光効

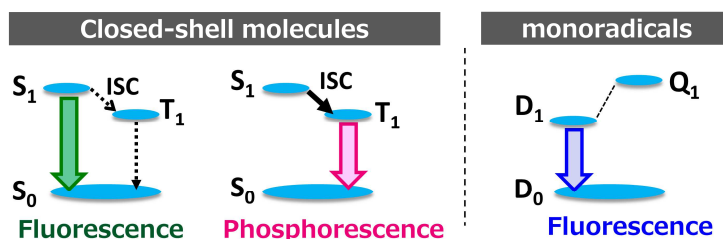


Fig. 1. Radiative transition processes. S_0 : singlet ground state, S_1 : lowest singlet excited state, T_1 : lowest triplet excited state, ISC: intersystem crossing, D_0 : doublet ground state, D_1 : lowest doublet excited state, Q_1 : lowest quartet excited state.

率が向上する。近年では T_1 から S_1 への逆項間交差による蛍光の高効率化も大きな注目を集めている。他方、二重項基底状態を有するラジカルでは、 D_1 から D_0 への蛍光が期待できる。ここで、 D_1 と D_0 の間にスピン多重度の異なる他の励起状態が無い点が、閉殻分子との大きな違いとなる。この違いが、ラジカルならではの発光特性（例えば電界発光における高効率な電子→光子変換や重原子効果が見られない等）を生み出す源になると考えられる。

3. 光安定な発光ラジカルの創製

ラジカルではユニークな発光特性が期待できるものの、その研究例は極めて乏しい。その主な理由は、(1)一般にラジカルは有意な発光を示さない、(2) 光照射下（＝励起状態）で分解する、という2点にある。我々は光安定な発光性ラジカルの実現を目的として PyBTM を新規開発した (Fig. 2)²。PyBTM は CH_2Cl_2 中において $\lambda = 585 \text{ nm}$ を極大とする蛍光を示し、その発光量子収率 (ϕ_{em}) および寿命は 0.022 および 6.4 ns である。PyBTM を固体マトリックス中にドーブすると試料の ϕ_{em} は 0.89 まで向上する³。また PyBTM の窒素原子に基

づく酸応答性および金属イオンへの配位能を利用して、プロトン、ルイス酸、金属イオン等の化学刺激により PyBTM の発光特性を制御することが可能である⁴。PyBTM の特筆すべき特徴はその高い光安定性であり、アセトン中、紫外光照射下における PyBTM の半減期は、既報の発光ラジカル TTM の半減期の 100 倍以上である。PyBTM は二重項あるいは多重項に基づく発光機能の開拓と解明を可能とする有力物質である。

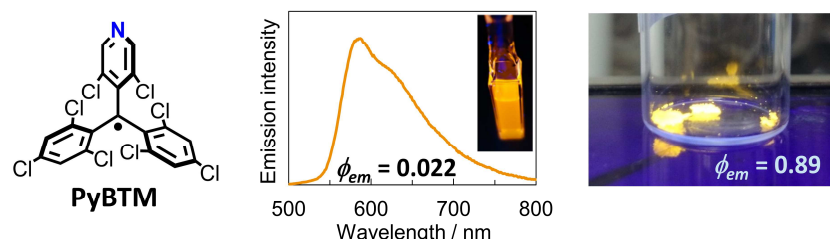


Fig. 2. PyBTM: Chemical structure and photoluminescence in CH_2Cl_2 and in solid matrix.

3. 発光ラジカルが示す磁場応答発光 (magnetoluminescence)

ラジカルにおけるスピンと発光の協奏に基づく物性の開拓は、閉殻分子では実現困難な機能の創出につながるため重要であるが、これまで実現されてこなかった。我々は非発光性閉殻分子である $\alpha\text{H-PyBTM}$ の結晶中に PyBTM をドーブした試料を作製し、ドーブ量を変えることで発光特性がどのように変化するかを調べた³。その結果、0.05wt% ドープ量の結晶試料は、孤立したラジカルに由来する発光を示す一方、10wt% ドープ量の結晶試料では、孤立したラジカルに由来する発光帯に加えエキシマーに由来する発光帯が観測された (Fig. 3a, 緑点線)。また 4.2 K において、これらの二つの発光帯の強度比が磁場印加により変化する (=発光スペクトルの形状が大きく変化する) 事を見出した (Fig. 3b)。これはラジカルの発光の磁場効果 (magnetoluminescence) の初観測である。発光スペクトル測定に加えて、発光減衰曲線の発光波長、磁場、温度依存性の調査、ならびに量子力学シミュレーションを進め、magnetoluminescence 挙動のメカニズムを検討した。その結果、ラジカル二量体のスピン状態が、基底状態および励起状態の両方において磁場変調を受けること、なかでも基底状態における静的な磁場効果が本現象発現の鍵要因であることを見出した⁵。本研究ではラジカルにおけるスピンと発光が協奏した物性を初めて実現することができた。

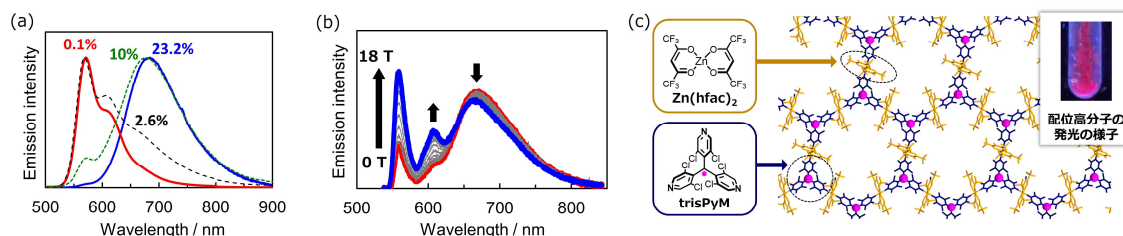


Fig. 3. (a) Emission spectra of PyBTM doped into $\alpha\text{H-PyBTM}$ crystals at room temperature. (b) Magnetoluminescence of 10wt%-doped sample at 4.2 K. (c) 2D honeycomb lattice composed of luminescent radical trisPyM and $\text{Zn}(\text{hfac})_2$ in the crystal.

上記のラジカルドーブ系物質に加えて、三角形型発光ラジカル trisPyM と亜鉛イオンからなるハニカム格子構造を有する配位高分子の結晶を作成し (Fig. 3c)⁶、これが 4.2 K におい

て magnetoluminescence を示すことを明らかにした⁷。この研究結果は、「配位高分子化」がスピン-発光協奏物性を実現するための手法となり得ることを示している。

参考文献

- [1] T. Kusamoto, S. Kimura, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1445–1459.
- [2] Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11845–11848.
- [3] S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 12711–12715.
- [4] 一例として以下を挙げる。T. Kusamoto, S. Kimura, Y. Ogino, C. Ohde, H. Nishihara, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 17725–17733.
- [5] S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, T. Kusamoto, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 2025–2029.
- [6] S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4329–4338.
- [7] S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 5610–5615.

磁場と金属ナノ粒子を活用した光機能ナノ材料の創製

崇城大学工学部ナノサイエンス学科 米村 弘明

1. はじめに

光反応において磁場に影響を受けるスピン多重度を持つ中間状態（ラジカル対や三重項-三重項対等）を経る場合、磁場によって反応速度や収量が変化できる。これらの研究を含む学術領域はスピン化学と知られ、基礎研究や応用研究が展開されている [1-3]。我々は光反応、特に光誘起電子移動反応に対する磁場効果に関する基礎研究や応用研究を行ってきた [4]。

一方、金ナノ粒子（AuNP）や銀ナノ粒子（AgNP）や銀ナノプレート（AgPL）や金ナノロッドを含む金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）という光学特性を持つことが知られ、光反応に及ぼす金属ナノ粒子の効果が活発に研究されている [5,6]。

そこで、最近我々が行った磁場と金属ナノ粒子を活用した光誘起電子移動と三重項-三重項消滅に基づく光アップコンバージョン（PUC-TTA）と一重項励起子分裂（SF）を用いた光機能ナノ材料に関する研究について紹介する。

2 - 1. 磁場と金属ナノ粒子の効果を活用した光電変換ナノ材料

我々はこれまで、様々なドナー（D）-アクセプター（A）連結化合物を用いて光誘起電子移動反応を研究し、光生成ビラジカルの減衰速度に対する磁場効果を検討してきた [7]。また、光機能ナノ材料への応用として、D-A 連結化合物 [8]や導電性ポリマー [9]を用いた光電気化学反応に対する磁場効果も報告してきた。一方、AuNP や AgNP は局在表面プラズモン共鳴（LSPR）という光学特性を持つことが知られているので、我々はポルフィリン-AgNP 複合膜の光電流に及ぼす AgNP の影響について報告してきた [10,11]。さらに、ポルフィリン-ビオローゲン連結化合物（ZnP(6)V : Fig. 1）-金属ナノ粒子（AuNP 及び AgNP）複合膜において、分子内電子移動と LSPR の共同効果によって、ポルフィリン膜よりも大きな光電流が観測できることを報告している [12,13]。そこで、我々は layer-by-layer 吸着法と Langmuir-Blodgett 法を組み合わせる ZnP(6)V-AgNP 複合膜を作製し、アノード光電流に及ぼす磁場と金属ナノ粒子（AgNP 等）の効果を検討したので紹介する[14]。

layer-by-layer 吸着法と Langmuir-Blodgett 法を組み合わせる ZnP(6)V-AgNP 複合膜を作製した。以前に、layer-by-layer 吸着法とスピコートで作製した ZnP(6)V-AuNP 及び AgNP 複合膜における結果 [10,11]と同様に、分子内電子移動と LSPR の共同効果による光電流の増大を観測した（Fig. 1、Table 1）。次に、磁場と金属ナノ粒子の効果を検討するために、ZnP(6)V-AgNP における光電流に対する磁場効果を検討した。AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO と PEI/ZnP(6)V/ITO では磁場を印加すると光電流が増加する磁場効果を観測できた（Fig. 2）。これらの磁場効果は以前の ZnP(6)V/ITO 修飾電極の結果と一致した。これに対して、AgNP/PEI/ZnP(6)AB/ITO と PEI/ZnP(6)AB/ITO では光電流に対する磁場効果は観測できな

った。以上の結果より、本研究の磁場効果は光生成ビラジカルによって起こっていると考えられ、磁場効果はラジカル対機構によって説明できた (Fig. 3) [1-4]。

次に、磁場効果は光電流値の磁場による変化率 $Q = [(I(B) - I(0)) / I(0)] \times 100$ [%] 値で評価した。PEI/ZnP(6)V/ITO では Q 値は磁場の増加に伴って徐々に増加し、約 0.3 T でほぼ一定になった。これに対して、AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO では Q 値は磁場の増加に伴って急に増加し、約 0.15 T でほぼ一定になった。磁場効果の大きさを示す最大の Q 値 ($Q_{\max}$) は AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO の方 ($Q_{\max} \sim 40\%$) が PEI/ZnP(6)V/ITO ($Q_{\max} \sim 25\%$) より大きくなった (Fig. 2)。言い換えれば、金属ナノ粒子の効果によって、光電流に対する磁場効果 (ラジカル対) が増大した。

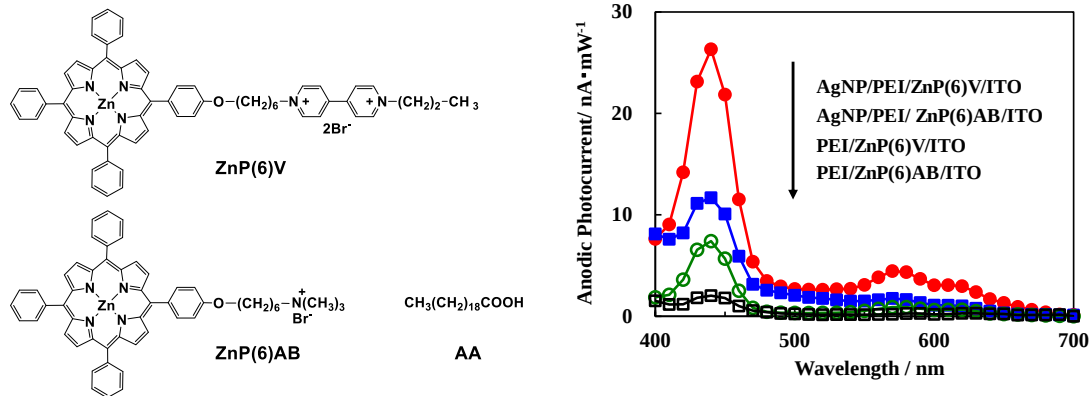


Fig. 1. Photocurrent action spectra of AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO (●), AgNP/PEI/ZnP(6)AB/ITO (■), PEI/ZnP(6)V/ITO (○), and PEI/ZnP(6)AB/ITO (□).

Table 1. Photocurrent ratios of the Soret band (430 nm) and the Q-band (560 nm)

Photocurrent ratio	Soret band (430 nm)	Q-band (560 nm)
ZnP(6)V / ZnP(6)AB	3.6	4.2
AgNP-ZnP(6)AB / ZnP(6)AB	6.1	9.3
AgNP-ZnP(6)V / ZnP(6)AB	13	22

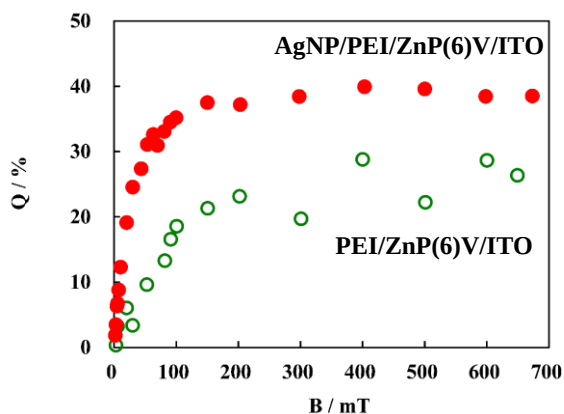


Fig. 2. Magnetic field dependence of the Q values in AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO (ZnP(6)V-AgNP composite film) (●) and PEI/ZnP(6)V/ITO (ZnP(6)V film) (○).

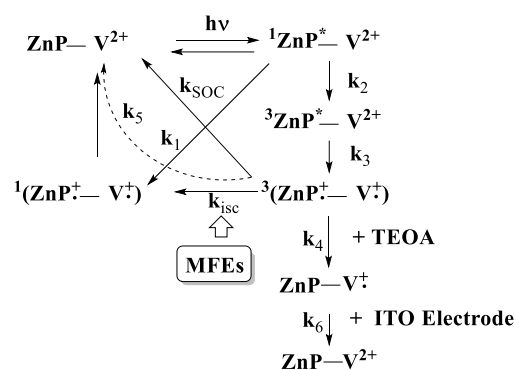
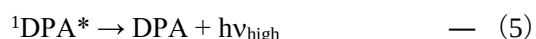


Fig. 3. Reaction mechanism of photoelectrochemical reaction of AgNP/PEI/ZnP(6)V/ITO and PEI/ZnP(6)V/ITO and magnetic field effects on the photoelectrochemical reaction

2 - 2. 磁場と金属ナノ粒子の効果を活用した光アップコンバージョンナノ材料

光アップコンバージョン(PUC)とは、長波長光を短波長光に変換する技術のことである。PUCには非線形光学現象や多光子吸収に基づく機構など、様々な機構に基づく現象が報告されている。しかし、これらの機構に基づくPUCでは、レーザーのような高強度かつコヒーレントな光が必要であるという問題点がある。近年、三重項-三重項消滅(TTA)に基づくPUC(PUC-TTA)が注目されている。この機構では太陽光のような低強度でインコヒーレントな光を励起光として利用可能であるため、太陽電池や光触媒反応の効率の向上、生体イメージングや医療治療への応用などが期待されるため最近活発な研究が行われている [15,16]。

PUC-TTAとしてよく知られている光増感剤(Sensitizer)としてPtOEPを用い、発光体(Emitter)としてDPAを用いたPtOEP-DPA系を例にPUC-TTAの反応機構(Fig. 4)について以下に説明する。PUC-TTAは、下記に示す三重項-三重項エネルギー移動(TTET, triplet-triplet energy transfer)過程と、TTA過程が組み合わさることによって起こる。



可視光($h\nu_{\text{low}}$)によって、PtOEPが光励起され、PtOEPの励起一重項状態(${}^1\text{PtOEP}^*$)が生成する(式 (1))。 ${}^1\text{PtOEP}^*$ が項間交差(ISC, intersystem crossing)することで、PtOEPの励起三重項状態(${}^3\text{PtOEP}^*$)が生成する(式 (2))。 ${}^3\text{PtOEP}^*$ からDPAにTTETが起こって(式 (3))、DPAの励起三重項状態(${}^3\text{DPA}^*$)が生成する。2つの ${}^3\text{DPA}^*$ が衝突し、TTAが起こり(式 (4))、1つのDPAの励起一重項状態(${}^1\text{DPA}^*$)と基底状態のDPAが生成する。結果として、 ${}^1\text{DPA}^*$ が蛍光を放射するので、入射光がより短波長の光($h\nu_{\text{high}}$)を放出することができる(式 (5))。TTA過程(式 (5))はFig. 4における一重項・三重項・五重項のスピンの状態が縮退して存在するT-T対の中間状態(${}^l\text{(TT)}$: $l = 1, 3, 5$)を経るため、TTA過程に対して磁場が影響を及ぼすことが知られている [17]。

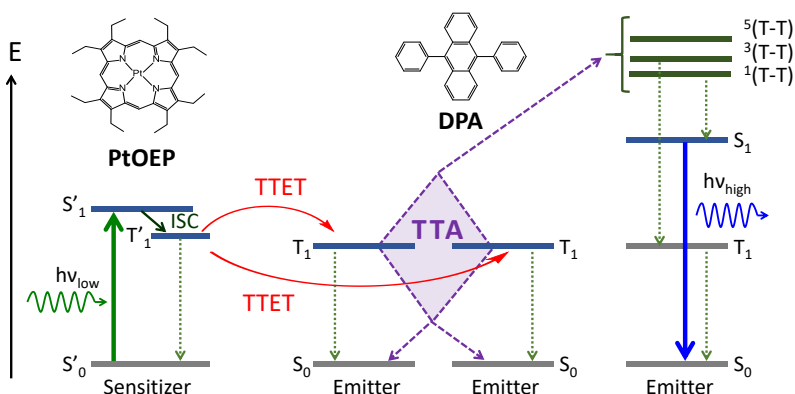


Fig. 4. Reaction mechanism of photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation (PUC-TTA) of PtOEP-DPA system.

我々はまず PtOEP-DPA 系のトルエン溶液における PUC-TTA で生じる PUC 発光に対する磁場効果に及ぼすレーザー光強度と DPA 濃度の効果について検討した [18]。

PtOEP の濃度を 150 μM 、DPA の濃度を 1、50 mM とした PtOEP-DPA 系のトルエン溶液を脱気セルに入れ脱気後、Ar 置換して PUC 溶液を作製した。電磁石に PUC 溶液が入った脱気セルを置き、温度 298K で、DPSS CW レーザー(532 nm)を用いて、外部磁場強度を変化させながら PUC 発光の測定を行った。磁場効果は前節で表される Q 値によって評価した。

PUC 発光強度に及ぼすレーザー強度依存性を 2 種類の DPA 濃度(1, 50 mM)で測定すると、レーザー強度の増加に伴い、低強度領域では 2 次の依存性、高強度領域では 1 次の依存性が観測できた (Fig. 5)。この結果は、2 つの溶液において共に低強度領域では TTA 過程が PUC 発光を支配していることを示し、一方高強度領域では $^3\text{DPA}^*$ の失活過程が支配していることを示している。

次に、低レーザー強度領域 (13.6 mW cm^{-2}) において磁場効果を測定すると、DPA 低濃度(1 mM)では PUC 発光は外部磁場強度の増加に伴って減少した(負の磁場効果) (Fig. 6)。この結果は TTA 過程で生じる T-T 対に対する磁場効果で説明でき、TTA 過程が磁場によって抑制されることに対応する。一方、高レーザー強度領域 (1136 mW cm^{-2}) では、磁場効果の大きさが低レーザー強度領域での結果に比較して、小さくなった (Fig. 6)。この結果は、高レーザー強度領域では PUC 発光を支配する律速過程が TTA 過程から $^3\text{DPA}^*$ の失活過程に変化し、磁場の影響が観測されにくくなったためだと考えられる。

これに対して、DPA 高濃度(50 mM)では、低レーザー強度領域 (13.6 mW cm^{-2}) において、PUC 発光が外部磁場強度の増加に伴って増加した挙動(正の磁場効果)を初めて観測した (Fig. 6)。これは DPA の T_2 と S_1 の準位がほぼ等しく、TTA 過程から T_2 から S_1 への逆項間項差を経て PUC 発光を放出したため、高濃度では通常とは異なる磁場効果が観測されたと考えられる。また、高レーザー強度領域 (1136 mW cm^{-2}) では、DPA 低濃度(1 mM)の場合と同様に磁場効果の大きさが低レーザー強度領域での結果に比較して、小さくなった (Fig. 6)。理由は DPA 低濃度(1 mM)の場合と同様に律速過程が TTA 過程から $^3\text{DPA}^*$ の失活過程に変化したためである。

上記の様に、PUC 発光に対する磁場効果において、正負の効果を制御でき、かつ効果をなくすことができる事を明らかにした。

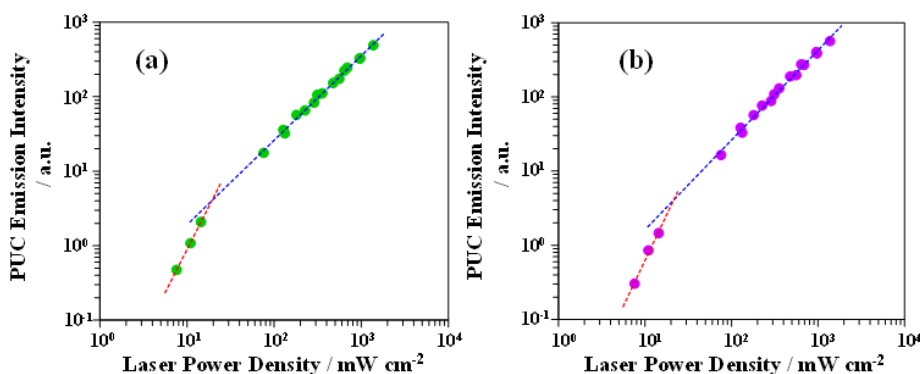


Fig. 5. Dependence of PUC-TTA intensity on the incident laser power density for PtOEP-DPA ((a):1 mM and (b) 50 mM) in toluene.

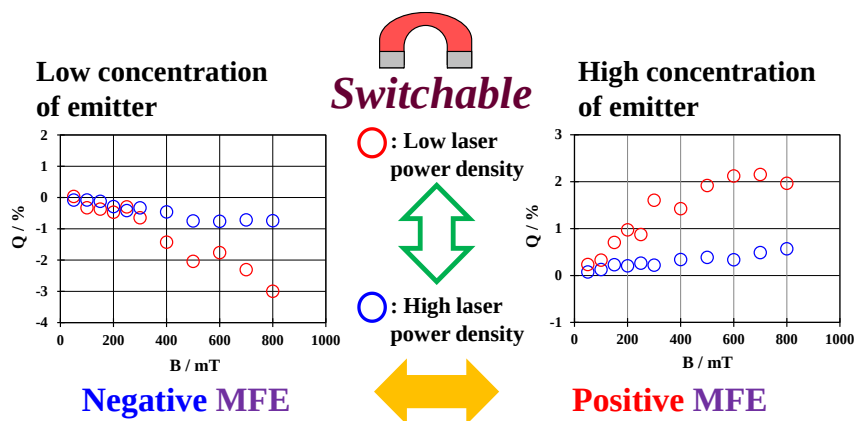


Fig. 6. Effects of concentration of DPA and laser power density on magnetic field effects on PUC-TTA emission in PtOEP-DPA system.

PUC-TTA過程から生ずるPtOEP-DPAのPUC発光に対する金属ナノ粒子 (AuNP及びAgNP) によるLSPRの影響について固-液界面 [19]および固体 (ポリマー) [20]において検討を行った。固-液界面および固体 (ポリマー) においてPUC発光は金属ナノ粒子 (AuNP及びAgNP) によるLSPRによって増大する事を明らかにした。

次に、金または銀ナノ粒子は球状である。金属ナノ粒子は形状によって LSPR 特性が異なることが知られている。また、異方性金属ナノ粒子の 1 つである銀ナノプレート (AgPL) は球状である AgNP より長波長側に LSPR による吸収を持ち、大きな増強電場が発生することが知られている[21,22]。そこで、AgPL が PUC 発光に及ぼす影響について検討を行った。さらに、PUC 発光に対する AgPL と磁場の相乗効果についても検討を行った [23]。

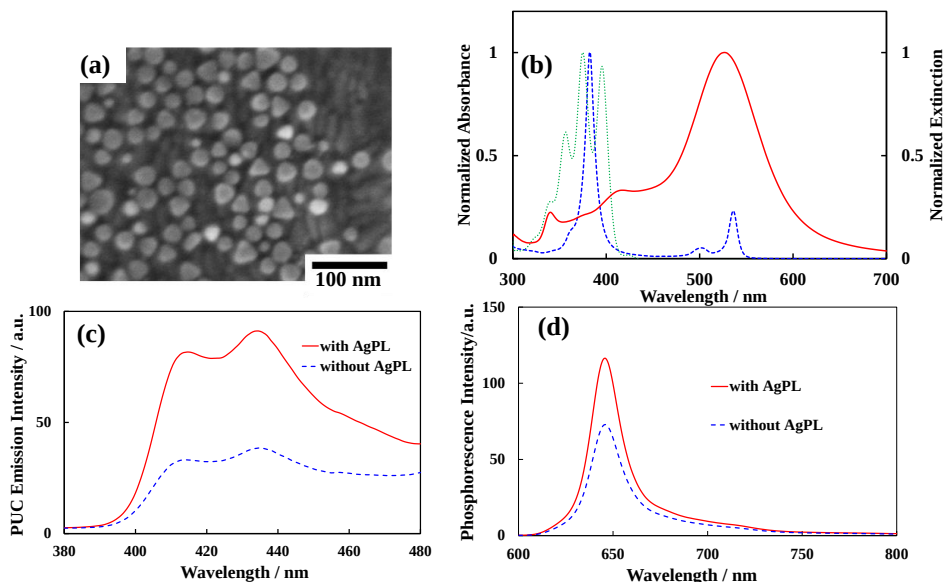


Fig. 7. (a) A TEM image of AgPL. (b) Absorption spectrum of PtOEP (blue broken line), fluorescence spectrum of DPA (green dotted line), and extinction spectrum of AgPL (red solid line). Effects of AgPL on (c) PUC-TTA emission and (d) phosphorescence of PtOEP in PtOEP-DPA polymer system.

AgPLは疎水化したAgPLを用いた。AgPLの形状は、AgPLを固定したSEM像より一辺が約30 nmである事がわかった (Fig. 7(a))。疎水化AgPLを分散したクロロホルムの消光スペクトルより、AgPLのin-plane dipole modeのLSPRによる527 nmをピークとするブロードな吸収 (450–600 nm) が観測された (Fig. 7(b))。このLSPRの吸収は同じ大きさの球状であるAgNPより長波長側にLSPRによる吸収があることがわかった。このAgPLのLSPRの吸収はPtOEPのQバンドと重なりがあり (Fig. 7(b))、532 nmのレーザーでPtOEPのQバンドを光励起する時に、PtOEPの光励起過程にAgPLのLSPR効果が期待できる。

AgPL添加ポリマー複合膜では、AgPL無添加のポリマー複合膜に比較して、PUC発光強度が2.4倍増加した (Fig. 7(c))。加えて、AgPL添加ポリマー複合膜では、AgPL無添加のポリマー複合膜に比較して、PtOEPのりん光強度が1.6倍増加した (Fig. 7(d))。PUC発光強度の増加率がりん光強度の増加率の2乗に近い値になったので、PUC-TTAの2光子過程の現象とも一致した。従って、AgPLのLSPRによる吸収とPtOEPのQ帯の吸収が重なることより、これらのPUC発光及びPtOEPのりん光の増強はAgPLのLSPRによる増強電場による光増感剤であるPtOEPの励起過程の促進効果と考えられる。

次に、PUC発光強度に及ぼすレーザー強度依存性をAgPLの有無で比較を行った。両対数プロットを行うと、傾きが共に1.8になり、PUC発光がTTAの2光子過程で起こっている事がわかった。従って、TTA過程がPUC発光過程の律速段階になっていることもわかった。この結果より、PUC発光に対する磁場効果が観測できることが期待できた。そこで、これらのサンプルについてPUC発光とPtOEPのりん光に対する磁場効果の測定を行った。

AgPL無添加のポリマー複合膜では、磁場を印加するとPUC発光は減少した。すなわち、Q値は負の値を示した。また、PUC発光に対する磁場効果に対応して、PtOEPのりん光は磁場を印加すると減少した。すなわち、Q値は正の値を示した (Fig. 8(a)) この磁場効果 ($Q < 0$) は1.1で記述したDPA低濃度の場合と同様にTTA過程で生じるT-T対に対する磁場効果で説明でき、TTA過程が磁場によって抑制されることに対応する。

これに対して、AgPL添加ポリマー複合膜では、磁場を印加するとPUC発光は増加した。すなわち、Q値は正の値を示し、磁場強度の増加に伴って増加した。また、PtOEPのりん光は磁場を印加すると同様に増加した (Fig. 8(b))。AgPLと磁場の相乗効果によって、大きな磁場効果が観測できた事は非常に興味深い (Fig. 8(a))。しかしながら、これらの磁場効果の反応機構は明らかにはなっていないので、更なる検討が必要である。

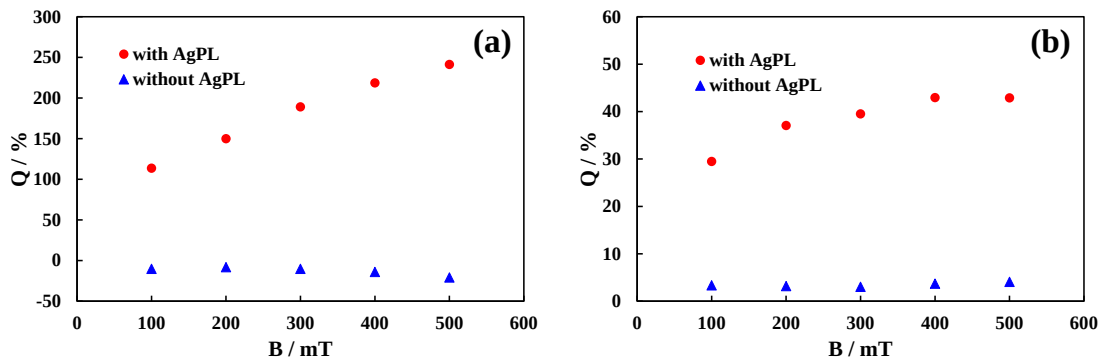
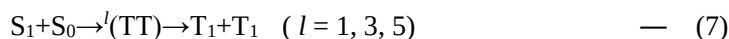


Fig. 8. Magnetic field dependence of the Q values for (a) the PUC-TTA emission and (b) the phosphorescence intensities of PtOEP in PtOEP-DPA polymer system with and without AgPL.

2 - 3. 磁場と金属ナノ粒子の効果を活用した一重項励起子分裂ナノ材料

一重項励起子分裂 (Singlet exciton fission; SF) とは、一重項励起子 (S_1) とその基底状態 (S_0) から2つの三重項励起子 (T_1) を生成する現象のことをいう [24]。Fig. 9にルブレン (Rubrene: Rub) を例に示すように、SFでは S_1 と S_0 が衝突し、T-T対という中間状態を経由してエネルギー移動を起こし、 S_1 のエネルギーの半分程度のエネルギーを持つ T_1 を2つ生成する反応である (式 (7))。



T-T対の中間状態 (${}^l(TT)$: $l = 1, 3, 5$) を経るため、TTA過程と同様にSFに対して磁場が影響を及ぼすことが知られている [17]。近年、SFに基づく有機薄膜太陽電池において100%を超える109%の外部量子効率が報告されており、有用性が確かめられている [25]。また、有機ELにおいてもSFを用いて100%を超える励起子生成効率が報告されている [26]。そこで、我々はSFの活性分子であるRubを膜にしたRub膜におけるAgNPとAgPLの効果を検討した [27,28]。

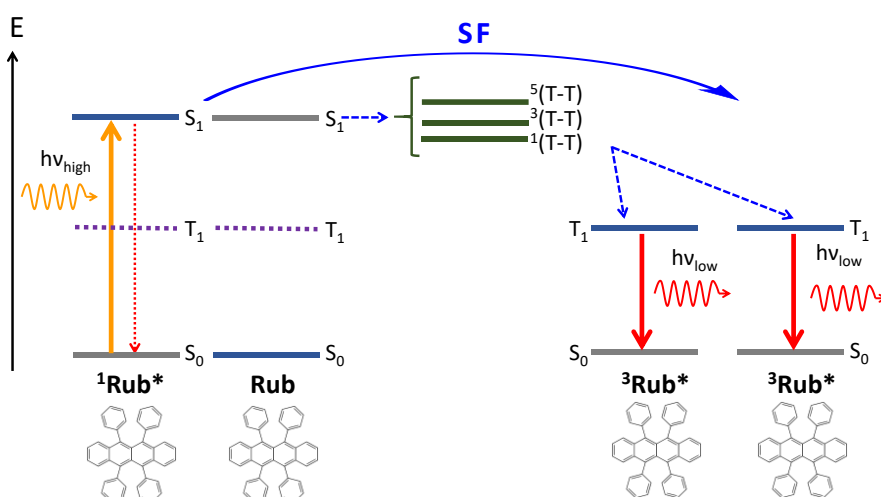


Fig. 9. Reaction mechanism of singlet exciton fission (SF) of rubrene (Rub).

クエン酸を保護剤としたアニオン性の AgNP (50 nm) を静電吸着法によってガラス基板に固定した。この基板に Rub の THF 溶液をスピコートすることで、Rub 薄膜を基板上に形成させた。そこで、Rub-AgNP 基板と Rub 基板の Rub の蛍光スペクトルの比較を行った。Rub-AgNP 基板の Rub の蛍光強度は参照系の Rub 基板に比較して2.7倍増大した (Fig. 10(a))。凝集した AgNP の LSPR と Rub の吸収スペクトルに重なりがあるため、この蛍光増大は AgNP の LSPR による増強電場によって Rub の $S_0 \rightarrow S_1$ 励起過程が促進由来と考えられる。

Rub の蛍光スペクトルに及ぼす磁場効果について、Rub-AgNP 基板と Rub 基板の比較を行うことで検討した。前節の PUC-TTA の場合と同様に、Q 値によって SF に対する磁場効果を評価した。印加する磁場強度の増加に伴って、Rub の蛍光強度が強くなった (Fig. 10(b))。言い換えれば、Q 値は正になり、Q 値は磁場強度の増加に伴って増加した。この磁場効果は、SF過程の中間体である T-T 対の多重項のエネルギー準位がゼーマン分裂することによって、SF過程が抑制されたため Rub 蛍光が増大する事で説明できる。言い換えれば、Rub 蛍光に

対する磁場効果が観測できたという事は、Rub-AgNP 基板と Rub 基板では確実に SF が起きている証明になる。加えて、Rub-AgNP 基板と Rub 基板の Q 値はほとんど変わらなかった (Fig. 10(b))。従って、AgNP は SF に対する磁場効果に影響を及ぼさない事がわかった。

以上の結果より、AgNPのLSPRによる増強電場によって、Rubの励起過程が促進しFig. 9におけるRubの一重項励起子(S_1)が増加できた。AgNPの有無によってSF過程は変化しないので、結果として、AgNP添加によってSF過程により生成する三重項励起子(T_1)の生成量を増加させることに成功した (Fig. 9)。言い換えれば、AgNP添加によってSF効率を増加させることを達成した。

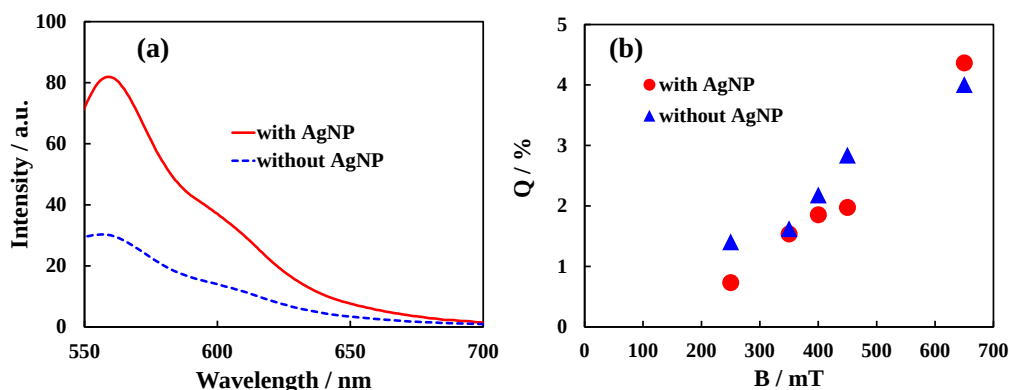


Fig. 10. (a) Effect of AgNP on fluorescence spectra of Rub in Rub films. (b) Magnetic field dependences of the Q value of fluorescence intensities of Rub in Rub films with and without AgNP.

上記の結果により、AgNPの凝集体のLSPR によってRubのSF効率が增加することを明らかにした。そこで、前節と同様に、異方性金属ナノ粒子として用いたAgPLと磁場がRubのSFに及ぼす影響について検討を行った。

AgPL の LSPR 効果を効果的に活用するために Rub-AgPL ポリマー複合膜を作製し、Rub の SF に対する AgPL の効果を検討した。Rub-AgPL ポリマー基板と Rub ポリマー基板の Rub の蛍光スペクトルの比較を行った。Rub-AgPL 基板における Rub 蛍光強度が Rub 基板より増大した (Fig. 11(a))。Rub-AgPL 基板における Rub の相対蛍光強度は Rub 基板に対して 1.4 であった。Rub の吸収スペクトルと AgPL の消光スペクトルは大部分が重なるので、この蛍光増大は AgPL の LSPR による増強電場によって Rub の $S_0 \rightarrow S_1$ 励起過程が促進されたためと考えられる。次に、Rub-AgPL 基板と Rub 基板を用いて Rub の蛍光強度に対する磁場効果を測定した。どちらの基板においても、Rub の蛍光強度が増加する正の磁場効果 ($Q > 0$) が観測された。上記で記述した AgNP の場合と同様に、SF 過程の中間体である T-T 対 Q 値の磁場依存性は AgPL の有無によって変化しなかった (Fig. 11(b))。

以上の結果から、AgPLを添加すると、AgPLのLSPRによる増強電場によってRubの光励起過程が促進され、一重項励起子(S_1)の生成量を増加させることで、SFにより生成する三重項励起子(T_1)も増加することがわかった (Fig. 9)。金属ナノ粒子 (AgNPおよびAgPL) を添加することで、SF の効率向上を達成する事に成功した。

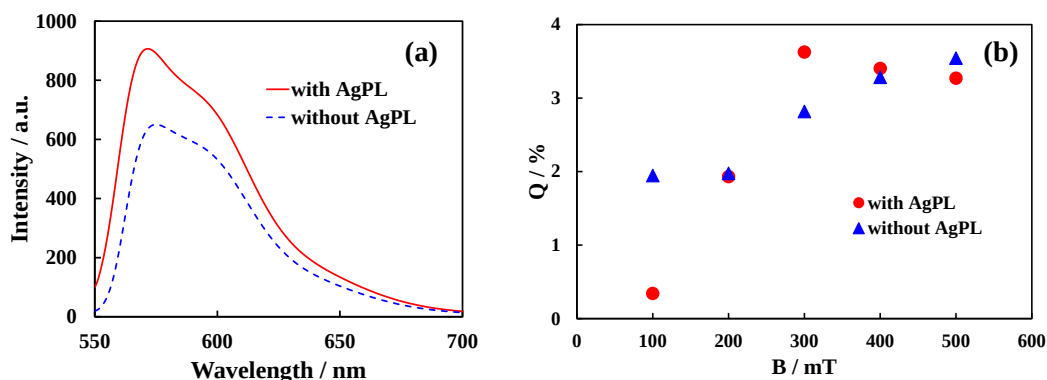


Fig. 11. (a) Effect of AgPL on fluorescence spectra of Rub in Rub polymer films. (b) Magnetic field dependences of the Q value of fluorescence intensities of Rub in Rub polymer films with and without AgPL.

3. おわりに

ラジカル対経路による光誘起電子移動(光電気化学)反応を活用した光電変換、三重項-三重項(T-T)対経路による三重項-三重項消滅に基づく光アップコンバージョン(PUC-TTA)や一重項励起子分裂(SF)に対する磁場効果、金属ナノ粒子の効果、金属ナノ粒子と磁場の相乗効果について紹介した [29,30]。

今後は、上記以外の光反応に対する磁場と金属ナノ粒子の効果を検討する事で、磁場と金属ナノ粒子を活用した光機能ナノ材料の創製について引き続き取り組むつもりである。

謝辞

本稿の研究内容は、崇城大学の大学生および大学院生と、坂口浩司教授(京都大学)との共同研究、山田淳教授(元九州大学、現公益財団法人九州先端科学技術研究所)と九州大学の大学生および大学院生と行ったものです。また、本研究の一部は科学研究費補助金(基盤研究(C):20K05452)の助成を受けて行われました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) U. E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.*, **89**: 51 (1989)
- 2) S. Nagakura, H. Hayashi, T. Azumi, *Dynamic Spin Chemistry*, Kodansha-Wiley: Tokyo/New York, (1998)
- 3) Y. Tanimoto, Y. Fujiwara, *Handbook of Photochemistry and Photobiology*, (ed. H. S. Nalwa), vol. 1, American Scientific Publishers, 413 (2003).
- 4) 米村弘明, *電気化学および工業物理化学*, **78**, 450 (2005)
- 5) A. Genç, J. Patarroyo, J. Sancho-Parramon, N. G. Bastús, V. Puntès, J. Arbiol, *Nanophotonics*, **6**, 193 (2017).
- 6) H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010)
- 7) H. Tahara, H. Yonemura, S. Harada, A. Nakashima, S. Yamada, *Chem. Phys. Lett.*, **524**, 42

(2012)

8) H. Yonemura, H. Tahara, K. Ohishi, S. Iida, S. Yamada, **49**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 01AD04

(2010)

9) H. Yonemura, M. Takata, S. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 01AD06 (2014)

10) R. Matsumoto, H. Yonemura, S. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2486 (2013)

11) R. Matsumoto, S. Yamada, H. Yonemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 04CK07 (2013)

12) R. Matsumoto, S. Yamada, H. Yonemura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **579**, 115 (2013)

13) R. Matsumoto, H. Yonemura, S. Yamada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **598**, 88 (2014)

14) H. Yonemura, T. Niimi, S. Yamada, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **19**, 308 (2015)

15) T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 2560 (2010)

16) A. Monguzzi, R. Tubino, S. Hoseinkhani, M. Campione, F. Meinardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 4322 (2012)

17) R. E. Merrifield, *Pure Appl. Chem.*, **27**, 481 (1971)

18) H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **15**, 1462 (2016)

19) H. Yonemura, Y. Naka, R. Matsumoto, S. Yamada, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **40**, 195 (2015)

20) H. Yonemura, Y. Naka, M. Nishino, H. Sakaguchi, S. Yamada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **654**, 196 (2017)

21) E. Hao, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **120**, 357 (2004)

22) K. Poorkazem, A. V. Hesketh, T. L. Kelly, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 6398 (2014)

23) Y. Noda, F. Shibata, S. Fukuda, G. S. Y. Lee, H. Sakaguchi, H. Yonemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SDDDB04 (2020)

24) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.*, **110**, 6891 (2010)

25) H. Yonemura, Y. Futaoka, T. Taniguchi, H. Sakaguchi, S. Yamada, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **654**, 209 (2017)

26) H. Yonemura, D. Aira, N. Asakura, K. Ezoe, H. Sakaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SDDDB03 (2020)

27) D. N. Congreve, J. Lee, N. J. Thompson, E. Hontz, S. R. Yost, P. D. Reusswig, M. E. Bahlke, S. Reineke, T. V. Voorhis, M. A. Baldo, *Science*, **340**, 334 (2013)

28) R. Nagata, H. Nakanotani, W. J. Potscavage Jr., C. Adachi, *Adv. Mater.*, **30**, 1801484 (2018)

29) 米村弘明、次世代のポリマー・高分子開発、新しい用途展開と将来展望、技術情報協会、分筆、193 (2019).

30) 米村弘明、金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術、分筆 (2021) in press.