

由エネルギーの解析的微分が知られていないような任意の溶媒和自由エネルギー表式を利用可能な点も挙げられる。近年、3D-RISMの溶媒和自由エネルギーを高精度化する手法がさまざま提案されているが多くは解析的微分が知

られておらずMD/3D-RISM法の適用が難しい。^[8-10] HMC/3D-RISM法を用いることでこの困難も解決可能である。現在は、MD/3D-RISMをMD計算部分に採用した新しい方法の開発に取り組んでいる。



よしだ・のりお

2003年京都大学大学院理学研究科化学専攻にて学位取得後、株式会社富士総合研究所研究員、分子科学研究所博士研究員、同助教、九州大学大学院理学研究院准教授を経て、2022年3月より現所属。

参考文献

- [1] K. Naka, A. Morita, S. Kato, *J. Chem. Phys.* **111**, 481 (1999).
- [2] N. Yoshida, T. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **152**, 114108 (2020).
- [3] T. Yamaguchi, N. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **153**, 034502 (2020).
- [4] T. Yamaguchi, N. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **154**, 044504 (2021).
- [5] N. Yoshida, T. Yamaguchi, H. Nakano, *Chem. Phys. Lett.* **797**, 139579 (2022).
- [6] T. Miyata, F. Hirata, *J. Comput. Chem.* **29**, 871 (2008).
- [7] N. Yoshida, T. Yamaguchi, *J. Mol. Liquids* **385**, 122418 (2023).
- [8] D.S. Palmer, A.I. Frolov, E.L. Ratkova, M.V. Fedorov, *J Phys-Condens Mat* **22**, 492101 (2010).
- [9] V. Sergiievskiy, G. Jeanmairet, M. Levesque, D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **143**, 184116 (2015).
- [10] S. Tanimoto, N. Yoshida, T. Yamaguchi, S.L. Ten-No, H. Nakano, *J. Chem. Info. Model* **59**, 3770 (2019).

共同利用研究ハイライト

層状物質の放射光角度分解光電子分光 (ARPES)

田中 慎一郎 大阪大学産業科学研究所 准教授

放射光は物質研究者にとって様々な点で優れており、まさに「夢の光」である。現在仙台に次世代高輝度放射光施設 Nanoterasu が建築中であり、分子研では UVSOR が VUV 領域での世界屈指の高性能光源としての地位を築いている。放射光利用研究分野は多岐に渡り、分解能やエミッタンスなどの高性能化が進むとともに、測定自動化など使い勝手を向上させる努力が様々な形で行われている。しかし、例えば筆者が関わる角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体の電子バンド構造を直接検出でき、その有効性は明らかであるものの、実験的な面でも解析の面でも一般の物質科学者にとってはハードルが高い。そこで、物質専門の研究者が、手法に詳しい研究者と共同研究を行うことは、放射光利用研究の発展

にとって大きな意味があると考えられる。後者のタイプの研究者である筆者は最近、熱電物質の専門家である東北大多元研鈴木講師と分子研 UVSOR で共同研究を行う機会を得た^[1-3]。本稿では、この共同研究の成果を紹介する。

本研究でターゲットとなったのは、熱電材料や太陽電池の候補物質として大きな発展性が見込まれている SnS および S を Se に置換した混晶である SnS_{1-x}Se_x である。SnS と SnSe は構造も電子状態も互によく似た半導体である。SnS (SnSe) の結晶構造とブリルアンゾーンを図 1 (a, b) に示す。図 1 (c) で示したように、価電子帯トップ (VBM) が Γ -Z (X-U) 軸上に存在し、 Γ -Y (X-S) 軸上には、VBM よりもエネルギーがやや低い局所的トップ (VBM1) が存在する。熱電物性を考え

る際に最も重要なのは、電荷を運ぶこれらのバンドの性質である (高温では VBM だけではなく VBM1 も重要である)。そこで、放射光 ARPES を用いた研究を行った。

【1】 ARPES による SnS-SnSe 固溶体のホール有効質量の直接決定^[1]

SnS-SnSe 固溶体 (SnS_{1-x}Se_x) は、 $x \sim 0.1$ で元物質の SnS、SnSe よりも高い熱電性能を持つ^[4]。有効質量近似を用いると、ホールの質量を m^* としたとき価電子のエネルギー E は結晶運動量 k の関数として

$$E = E_{VBM} - \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$$

となるので、分散測定により直接ホールの有効質量を求めることができる。SnS において k_y 方向で測定した ARPES の例を図 1 (c) に示した。求めたホール有効質量を固溶体の組成比によってブ

ロットしたものが図 1 (d) である。VBMの有効質量の異方性やVBMとVBM1の大小関係が組成比依存性を強く持つことが明確であり、この結果は熱電素子設計に重要な示唆を与える。

【2】 ARPESによるSnS価電子帯へのSn 5s軌道の寄与の観察^[2]

価電子帯、特にVBMのバンドの構成電子軌道についての知見は、太陽電池・熱電材料設計にとって重要な指針となる。光イオン化確率の光エネルギー依存性は、原子軌道ごとに異なっている。これを利用し、光エネルギーによるピーク強度の変化を観測して、第一原理計算（計算科学研究センターを利用し筆者が行った）とも比較することでVBM

およびVBM1が主としてSn 5s軌道から構成されていることを示した。

【3】 偏光を利用したSnS価電子帯の原子軌道の同定^[3]

バンドを形成する原子軌道の対称性と励起光の偏光方向に応じて光電子強度は強く変動する。放射光の偏光と結晶軸の組み合わせを変え、ARPESの光電子強度の変化を観測し、バンドを形成する原子軌道の同定を行った。第一原理計算とも比較し、この同定が妥当であることを確認した。

これらは、SnS(SnSe)という応用的に重要な物質について、放射光ARPESの1) バンド分散を直接検出できる、2)

励起エネルギーを自由に制御できる、3) 励起光の偏光を自由に制御できる、という特徴を生かしその基礎物性を詳しく調べた研究である。物質に詳しい研究者と手法に詳しい研究者の共同作業が放射光分野において今後とも発展していくことを期待する。

謝辞：本研究は分子研UVSORのBL5Uおよび7U（課題番号：2020-756）で行われました。田中清尚先生の手厚いサポートに深く感謝いたします。また、第一原理計算は分子研計算科学研究センター（課題番号：21-IMS-C161）で行いました。

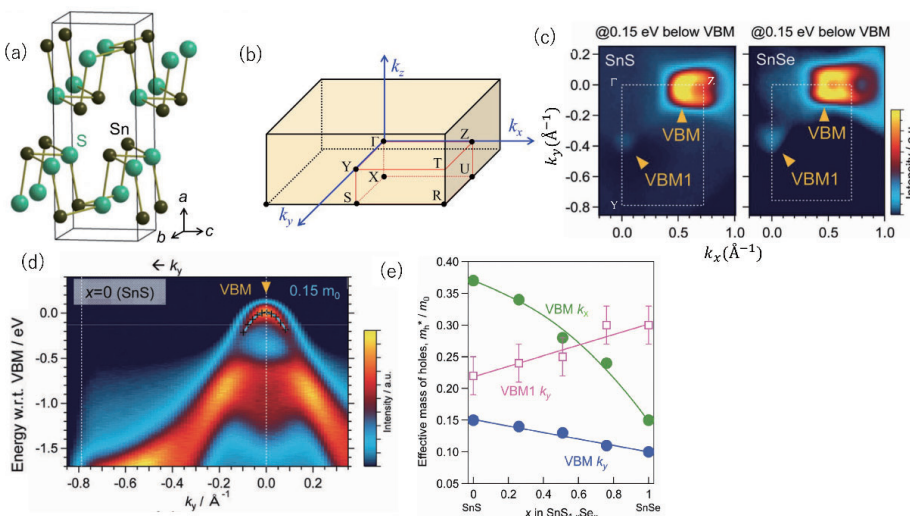


図 1：(a,b) SnSの結晶構造およびブリルアンゾーンの模式図。
(c) SnSおよびSnSeのVBM付近の光電子強度の2次元マップ。
(d) SnSのARPES像。VBM付近に有効質量近似によるプロットを記している。
(e) ARPESで求めたSnS_{1-x}Se_xのホール質量の組成比依存性。



たなか・しんいちろう
京都大学理学部で博士課程を修了後、分子科学研究所UVSOR助手、名古屋大学理学部物理学科助教授を経て大阪大学産業科学研究所准教授。高分解能電子エネルギー光電子分光で学位を取得後、放射光やレーザーを用いた電子分光によって固体表面や低次元系物質の電子物性を研究しています。最近は第一原理計算やPythonによる解析ソフトウェア開発も行っております。研究以外では歌を歌ったり料理をすることが好きです。

参考文献

[1] I. Suzuki, Z. Lin, S. Kawanishi, K. Tanaka, Y. Nose, T. Omata and S. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24** (2022) 634.
 [2] I. Suzuki, S. Kawanishi, K. Tanaka, T. Omata and S. Tanaka, *Electron. Struct.* **4** (2022) 025004.
 [3] I. Suzuki, S. Kawanishi, K. Tanaka, T. Omata and S. Tanaka, *Phys. Status Solidi B* (2023) 2200408.
 [4] H. Wenke et al., *Science*, **365** (2019) 1418.