結果を例に示す。置換基の位置を2位とした場合には$E_{11}$**発光の選択性が大きく向上し（図2c）、一方、3位や4位に置換基を配した場合には$E_{11}$*発光の選択性が向上した。また、3,5-ジメチルヨードベンゼンにより合成した付加体は、高い$E_{11}$*発光の選択性を示した（図2d）。発光効率について着目すると、2位に置換基を配した付加体の発光効率は他に比較して高く、ベンゼン環の反応点近傍に配した置換基の立体効果で化学修飾率が低下し、結果としてπ電子系が適度に保持されて高い発光効率になったことが示唆される。なお、過剰量化学修飾されたアルキル化CNTについては、熱処理による脱離反応を施すことで発光効率を向上できることを見出している。理論計算によって、CNT付加体のベンゼン環とメトキシ基の回転に伴う相対安定性の変化について評価したところ、2位の置換基はCNT上に対として導入される付加基（水素原子／アリール基）と近接し、立体的に相互作用することが認められた。

以上のように、CNTのアリール化反応においては、アリール化剤の置換基効果によって、近赤外発光の波長と効率を制御できることが明らかとなった。これらの現象の理解には、高度な理論計算が不可欠である。CNTの発光波長や効率を、化学修飾により自在に制御できるようになれば、バイオイメージングや光通信等に活用し得る近赤外発光材料としての価値が高まると考えている。

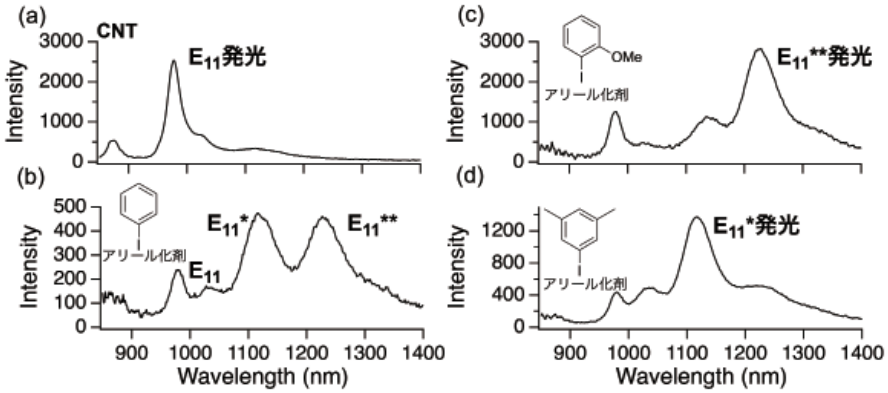



図2 (a) CNTと(b-d)アリール化CNTの発光スペクトルと用いたアリール化剤（実験）。

本研究を遂行するにあたり、高度な理論計算と活発な討論をしていただきました江原正博教授とPei Zhao助教、共同研究をしてくださった先生方、研究室のメンバーの皆様に心よりの感謝の意を表します。

まえだ・ゆたか
2001年新潟大学大学院博士後期課程修了、博士（理学）。2001年筑波大学博士研究員。東京学芸大学助手、助教、准教授を経て、2020年から現職。研究テーマは、フラーレン・カーボンナノチューブ等、炭素物質の有機化学研究。趣味：フットサル、読書、ドラマ・映画鑑賞。

**参考文献**

[1] Y. Maeda, P. Zhao, M. Ehara, *Chem. Commun.* **59**, 14497 (2023).
[2] Y. Maeda, Y. Iguchi, P. Zhao, A. Suwa, Y. Taki, K. Kawada, M. Yamada, M. Ehara, M. Kako, *Chem. Eur. J.* **31**, e202404529 (2025).

共同利用研究ハイライト

# 放射光で解明するカゴメ超伝導体の電子状態

**中山 耕輔** 東北大学大学院理学研究科 助教
**加藤 剛臣** 東北大学材料科学高等研究所（AIMR）日本学術振興会特別研究員
**佐藤 宇史** 東北大学材料科学高等研究所（AIMR）教授

物理学の世界では、単純な幾何学が、時に複雑で深遠な現象の源となる。その代表例が、日本の伝統工芸「籠目」に由来する「カゴメ格子」（図1a）である[1]。一般的な金属では電子が空間を比較的自由に動き回り、エネルギーと運動量の関係が放物線で近似できることと対照的に、カゴメ格子はその幾何学的な対称性から、自由電子的な放物線から逸脱する特異点をバンド構造に持つ。一つ目は、電子状態密度の発散を伴い、強相関効果を生み出す「サドルポイント」、二つ目は、電子が実効的に動けなくなる「フラットバンド」、三つ目は、電子が質量を持たない

粒子のように振る舞う「ディラックコーン」である。カゴメ格子はこれら三つの代表的な特異点をすべて内包するユニークな系として理論的に知られ（図1b）、量子現象を研究する舞台として研究者を長年惹きつけてきた。しかし、これまでに発見されていたカゴメ格子物質の多くが絶縁体だったため、その魅力的な物理は長らく理論上の存在に留まっていた。

この状況を一変させたのが、近年発見されたVカゴメ格子を持つ金属$AV_3Sb_5$（$A$ = K, Rb, Cs; 図1c）である[2,3]。この物質では、非従来型の超伝導や電荷密度波（CDW）、時間反転対称性や回転対称性の破れといった興味深い現象が相次いで発見され、「これらの現象は、カゴメ格子の電子状態とどう関係するのか？」という問いに答えることが、物性物理学の重要課題の一つとなっている。我々の研究グループは、この課題に挑むため、分子研UVSORの角度分解光電子分光（ARPES）装置と光電子運動量顕微鏡（PMM）装置を駆使し、$AV_3Sb_5$の電子状態の直接観測に取り組んだ。

理論的には「サドルポイント」がCDW形成の引き金になるという提案がなされていたものの、$AV_3Sb_5$に対する先駆的なARPES研究ではCDW転移温度以下でもCDWギャップが観測されないなど[3]、実験的には電子状態とCDWの関係は謎に包まれていた。そのような中、我々はUVSORの高エネルギー分解能ARPES技術を活かすことで、$KV_3Sb_5$においてCDWに由来するエネルギーギャップの直接観測に成功した（図1d,e）[4]。励起光のエネルギーを変化させて三次元ブリルアンゾーン全体に亘ってCDWギャップの波数依存性を測定した結果、サドルポイントがフェルミ準位に最も近づく$k_z$ = 0のM点近傍で最大となることを初めて突き止め、サドルポイントがCDW状態のエネルギー安定化に重要であることを明らかにした。

このサドルポイント機構を検証するため、我々は次に「サドルポイントの制御」に取り組んだ。具体的にはVサイトをNbで置換した$Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$という物質について、PMM測定によってフェルミ面やバンド分散の精密測定を行った（図1f）[5]。その結果、Nb置換によってサドルポイントがフェルミ準位から遠ざかる変化が生じ、それに伴ってCDWギャップが抑制されることを発見した。これにより、CDWの起源がサドルポイントにあることを裏付けた。さらに、サドルポイントでのCDWギャップの抑制に加え、離れた運動量空間に存在する電子バンドに由来する状態密度の増加が、協調的に超伝導転移温度の上昇をもたらしていることも見出した。

このように、$AV_3Sb_5$の物性とカゴメ格子由来の特異な電子状態の関係を解き明かしたわけであるが、一連の研究の過程で全く予期せぬ発見が待っていた。それは、元素置換以外の方法でサドルポイントの制御を目指し、$AV_3Sb_5$表面にアルカリ金属(Cs)を蒸着したときのことである。興味深いことに、Cs原子が単結晶薄膜として成長し量子井戸状態を形成することを見出した（図2）[6]。驚くべきことに、この薄膜は、通常のCsバルク結晶とは異なり、強い圧縮応力を受けた面心立方構造を持つことを突き止めた。この現象の鍵は、$AV_3Sb_5$の結晶内部に埋め込まれた圧縮状態のCs原子層が、表面で薄膜成長のテンプレートとして機能し、本来は不安定な結晶構造を安定化させていると考えることができる。これは「擬ホモエピタキシャル成長」とでも呼ぶべき新しい薄膜作製手法といえる。また、従来のホモエピタキシャル成長では困難だった「格子歪み」の導入を可能にし、物質の設計自由度を高める新たな道筋を示すものである。本研究で作製したCs量子井戸構造では、二次元極限に向けて電子相関効果が増大する様子も観測されてお

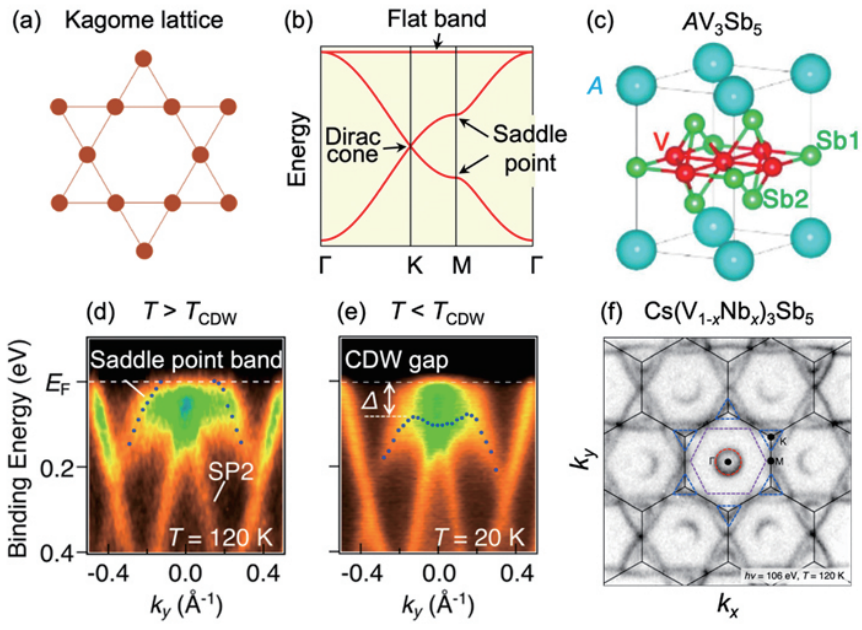



図1 (a)カゴメ格子の模式図。(b)カゴメ格子に対するタイトバインディング模型で期待されるバンド構造。(c)$AV_3Sb_5$の結晶構造。(d),(e)$KV_3Sb_5$においてCDW転移温度($T_{CDW}$)上下でのARPES測定によって決定したサドルポイントバンドの分散形状[4]。$T_{CDW}$以下ではCDWギャップが形成されている。(f)光電子運動量顕微鏡によって決定した$Cs(V_{1-x}Nb_x)_3Sb_5$のフェルミ面[5]。

り、新奇な物性を探索する舞台としても期待される。

以上では、カゴメ超伝導体を舞台に、CDWの起源解明から新物質創製に関するこれまでのARPES結果について記してきた。これらの成果は電子状態の精密測定を通じて得られたものであり、UVSORの多彩かつ高分解能のARPES・PMM装置の利用が重要な役割を果たしている。カゴメ超伝導体では非従来型超伝導や時間反転・回転対称性の破れなどCDW以外にも様々な興味深い物性が報告されており、これらの現象の起源にも迫るためには、よりエネルギースケールの小さな微細電子構造の測定が必要になると考えられる。また、サドルポイントなどによって強相関効果が増強された場合、複数の秩序状態が拮抗し、空間的に不均一な電子状態や物性が実現することが理論的に期待される。BL5Uや6Uでは既に顕微ARPES測定が可能になってきているが、今後はBL7Uのような高分解能測定に特に適した低エネルギー光を活用できるビームラインでの顕微測定や、装置の更なる極低温化が実現し、この分野のさらなる研究発展につながることを期待したい。

**謝辞**

本研究は分子研UVSORのBL5U、6U、7Uを用いて得られたものであり、ビームライン担当の田中清尚氏、松井文彦氏をはじめ、UVSORのスタッフの方々のサポートに感謝いたします。

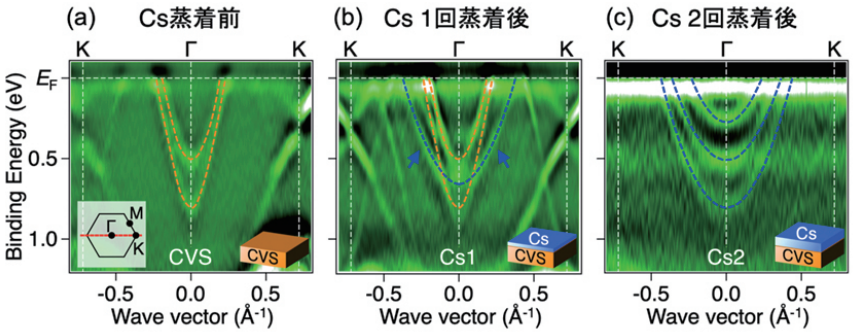
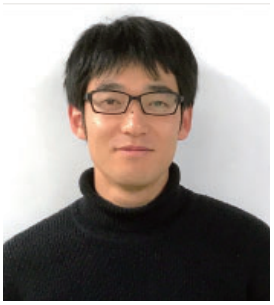



図2(a)-(c) Cs蒸着前(a)および後(b),(c)に測定した$CsV_3Sb_5$（図中ではCVS）のΓKカットのバンド分散[6]。青矢印又は青破線で示したエネルギー／波数領域にCs薄膜由来の量子井戸状態が形成されている。右下挿入図は結晶の模式図。

なかやま・こうすけ
東北大学大学院理学研究科で博士（理学）取得後、同大学院理学研究科・産学官連携研究員を経て助教。最近は超伝導体やトポロジカル物質の電子構造解析を通じた物性研究を行っている。



かとう・たけみ
東北大学大学院理学研究科で博士（理学）取得後、東北大学材料科学高等研究所（AIMR）・日本学術振興会特別研究員（PD）。主に光電子分光・走査トンネル顕微鏡・第一原理計算を用いた物性研究を行っている。

さとう・たかふみ
東北大学大学院理学研究科で博士（理学）取得後、同大学院助教および准教授を経て、現在、東北大学材料科学高等研究所（AMR）・教授。高分解能光電子分光装置の開発に加えてトポロジカル絶縁体や高温超伝導体などの量子物質の研究を行っている。

**参考文献**

[1] I. Syôzi, *Prog. Theor. Phys*. **6**, 306 (1951).
[2] B. R. Ortiz, L. C. Gomes, J. R. Morey, M. Winiarski, M. Bordelon, J. S. Mangum, I. W. H. Oswald, J. A. Rodriguez-Rivera, J. R. Neilson, S. D. Wilson, E. Ertekin, T. M. McQueen, and E. S. Toberer, P*hys. Rev. Mater*. **3**, 094407 (2019).
[3] B. R. Ortiz, S. M. L. Teicher, Y. Hu, J. L. Zuo, P. M. Sarte, E. C. Schueller, A. M. Milinda Abeykoon, M. J. Krogstad, S. Rosenkranz, R. Osborn, R. Seshadri, L. Balents, J. He, and S. D. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 247002 (2020).
[4] T. Kato, Y. Li, T. Kawakami, M. Liu, K. Nakayama, Z. Wang, A. Moriya, K. Tanaka, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, *Commun. Mater*. **3**, 30 (2022).
[5] T. Kato, Y. Li, K. Nakayama, Z. Wang, S. Souma, F. Matsui, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 206402 (2022).
[6] T. Kato, K. Nakayama, Y. Li, Z. Wang, K. Sugawara, K. Tanaka, T. Takahashi, Y. Yao, and T. Sato, *Adv. Sci*. **11**, 2309003 (2024).