

6-4 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

横山 利彦 (教授) (2002年1月1日着任)

A-1) 専門領域：表面磁性，X線分光学，磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性などの分光学的手法を用いた磁性薄膜の表面磁性解析
- b) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発と固体高分子形燃料電池への応用
- c) 時間分解X線吸収分光による光触媒のダイナミクス解明と固体の熱的性質の検討

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し，基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。当研究室では，実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 法に加え，分子研シンクロトロン放射光源 UVSOR-III BL4B を用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法 (XMCD) を用いて，様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行い，合わせて国内外との共同研究を広く実施してきた。今年度は，有機金属分子ニッケロセン薄膜の強磁性基板上の磁性の検討を始めた。
- b) SPring-8 の BL36XU で新しく開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置により固体高分子形燃料電池電極触媒の in situ 測定に成功し，電圧に依存して変化する白金の酸化状態を検出した。この結果はプレスリリースを行った。
- c) シンクロトロン放射光とX線自由電子レーザーを用い，光触媒材料の光励起過程での電子状態及び構造変化を，X線吸収微細構造 (XAFS) 分光を用いて明らかにする目的で，ナノ秒 (シンクロトロン放射光) あるいはピコ秒 (X線線自由電子レーザー) の時間領域での変化を追跡している。

B-1) 学術論文

J. OKABAYASHI, J. W. KOO, H. SUKEGAWA, S. MITANI, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, "Perpendicular Magnetic Anisotropy at the Interface between Ultrathin Fe Film and MgO Studied by Angular-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism," *Appl. Phys. Lett.* **105**, 122408 (5 pages) (2014).

Y. TAKAGI, H. WANG, Y. UEMURA, E. IKENAGA, O. SEKIZAWA, T. URUGA, H. OHASHI, Y. SENBA, H. YUMOTO, H. YAMAZAKI, S. GOTO, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA, "In Situ Study of an Oxidation Reaction on a Pt/C Electrode by Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.* **105**, 131602 (5 pages) (2014).

M. DABROWSKI, T. R. F. PEIXOTO, M. PAZGAN, A. WINKELMANN, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA, U. BAUER, F. YILDIZ, F. BISIO, M. PRZYBYLSKI and J. KIRSCHNER, "Oscillations of the Orbital Magnetic Moment due to d-Band Quantum Well States," *Phys. Rev. Lett.* **113**, 067203 (5 pages) (2014).

K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Magnetic Interactions of Vanadyl Phthalocyanine with Ferromagnetic Iron, Cobalt, and Nickel Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **118**, 17633–17637 (2014).

N. ISHIGURO, S. KITAYAKARN, O. SEKIZAWA, T. URUGA, T. SASABE, K. NAGASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Rate Enhancements in Structural Transformations of Pt–Co and Pt–Ni Bimetallic Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by in Situ Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 15874–15883 (2014).

N. ISHIGURO, T. URUGA, O. SEKIZAWA, T. TSUJI, M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, K. NITTA, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Visualization of the Heterogeneity of Cerium Oxidation States in Single Pt/Ce₂Zr₂O₈ Catalyst Particles by Nano-XAFS,” *ChemPhysChem* **15**, 1563–1568 (2014).

S. KITAYAKARN, T. SAIDA, A. SODE, N. ISHIGURO, O. SEKIZAWA, T. URUGA, K. NAGASAWA, T. YAMAMOTO, T. YOKOYAMA and M. TADA, “In Situ Time-Resolved XAFS of Transitional States of Pt/C Cathode Electrocatalyst in an MEA During PEFC Loading with Transient Voltages,” *Top Catal.* **57**, 903–910 (2014).

H. UEHARA, Y. UEMURA, T. OGAWA, K. KONO, R. UENO, Y. NIWA, H. NITANI, H. ABE, S. TAKAKUSAKI, M. NOMURA, Y. IWASAWA and K. ASAKURA, “In Situ Back-Side Illumination Fluorescence XAFS (BI-FXAFS) Studies on Platinum Nanoparticles Deposited on a HOPG Surface as a Model Fuel Cell: A New Approach to the Pt-HOPG Electrode/Electrolyte Interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13748–13754 (2014).

Y. UEMURA, H. UEHARA, Y. NIWA, S. NOZAWA, T. SATO, S. ADACHI, B. OHTANI, S. TAKAKUSAKI and K. ASAKURA, “In Situ Picosecond XAFS Study of an Excited State of Tungsten Oxide,” *Chem. Lett.* **43**, 977–979 (2014).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「日本 XAFS 研究会 XAFS 光源検討委員会の活動報告」PF 研究会「次世代放射光源で期待される XAFS を活用したサイエンス」高エネルギー加速器研究機構, 茨城, 2014年7月.

高木康多, 「燃料電池 Pt/C カソード触媒の雰囲気型硬 X 線光電子分光測定」放射光学会第7回若手研究会「最先端オペランド観測で明らかになる物性科学」東京大学, 千葉, 2014年9月.

B-6) 受賞, 表彰

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

高木康多, 日本物理学会第2回若手奨励賞 (2008).

中川剛志, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本 XAFS 研究会幹事 (2001–2007, 2010–).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010, 2011–2012, 2014–2015).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

Executive Committee member of the International X-ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

学会の組織委員等

第14回 XAFS 討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2014).

第15回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011–2012).

日本放射光学会年会組織委員 (2005), プログラム委員 (2005, 2011).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター化学班専門研究員 (2010–2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–2011).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003–2009), 同化学材料分科会主査 (2005–2009).

SPring-8 ユーザー協同体(SPRUC)機関代表者 (2012–).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003–2006).

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012–).

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム分子科学研究所, 実施責任者 (2012–).

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジーネットワーク「中部地区ナノテク総合支援: ナノ材料創製加工と先端機器分析」拠点長 (2007.4–2012.3).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」2014年.

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻, 客員教授, 2012年–.

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費, 「時分割DXAFS-PEEMの開発と固体表面上の光励起 - 電子移動過程の直接観測」上村洋平 (2013年).

科研費基盤研究(C), 「レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピン分布マッピング」高木康多 (2012年–2014年).

科研費若手研究(B), 「レーザー誘起光電子顕微鏡による磁性薄膜のフェムト秒イメージング」中川剛志 (2011年–2012年).

科研費基盤研究(A), 「キラル光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2010年–2012年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」横山利彦 (2008年–2009年).

科研費基盤研究(A), 「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2007年–2009年).

科研費若手研究(A), 「磁性薄膜でのレーザー光電子による偏光可変・多光子磁気二色性と光電子顕微鏡の研究」中川剛志 (2007年–2009年).

科研費若手研究(B), 「半導体表面のドーパントの元素識別——放射光STMを用いて——」高木康多 (2007年–2009年).

科研費若手研究(B),「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡の開発」中川剛志(2003年-2006年).

科研費特定領域計画研究,「ナノスケール薄膜・ワイヤ・クラスターの表面化学的磁化制御と評価」横山利彦(2003年-2006年).

住友財団基礎科学研究費,「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡」中川剛志(2005年).

科研費基盤研究(A)(2),「表面磁気第二高調波発生法による磁性ナノ薄膜・ナノワイヤの表面化学的磁化制御の検討」横山利彦(2003年-2005年).

B-11) 産学連携

共同研究, 富士フィルム株式会社,「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦(2003年-2013年).

受託研究, 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」MEA 材料の構造・反応物質移動解析,「時空間分解X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」横山利彦(2011年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降,磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁気的性質,および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指し,超高真空表面磁気光学Kerr効果法,高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR利用),磁気的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphireレーザー使用),極低温超高真空走査トンネル顕微鏡などの手法を展開している。また,紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し,紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し,さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し,極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。

また,2011年度から,広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法を併用して,磁性合金の熱膨張等の研究を始め,既に成果が挙がっている。今後も,この独自の手法によって,局所構造の見地から固体の熱的性質を検討していきたい。

さらに,2011年度から,唯グループとともに,SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ X線吸収分光による解析を行っているが,今年度は,雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発を行い,燃料電池動作下(湿った酸素中)での硬X線光電子分光測定に世界で初めて成功した。さらなる展開を目指す。

これらに加えて,2013年7月から,上村洋平助教が着任した。ナノ・ピコ秒時間分解X線吸収微細構造分光法の開発的研究を進め,光触媒等の高速時間依存電子状態・幾何構造の変化を追跡する研究を行い始めている。