

## 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) 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
- b) 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
- c) X線吸収分光，X線磁気円二色性などを用いた磁性材料等の構造・物性解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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(PEFC)電極触媒のin situ測定を継続して行っている。発電中のPEFCカソードにおける濡れたPt/C電極が印加電圧に依存して白金の酸化状態をどのように変えるか、詳細な変化を検出することに成功した。
- b) 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ダイナミクスを、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線自由電子レーザー)の時間領域での変化を追跡している。X線自由電子レーザーSACLAを用いた酸化タングステン(VI)のサブピコ秒光励起過程追跡に成功し、プレスリリースを行った。
- c) メタ磁性転移(反強磁性-強磁性)を示すFeRh規則合金薄膜の格子揺らぎ・局所熱膨張をX線吸収分光法により解析し、転移機構モデルを提唱した。また、分子研シンクロトロン放射光施設UVSOR-III BL4Bを用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法(XMCD)を共同利用公開し、様々な磁性薄膜の磁気特性検討について国内外との共同研究を広く実施している。

B-1) 学術論文

**Y. WAKISAKA, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, H. ASAKURA, H. MORIMOTO, M. TABUCHI, D. OHSHIMA, T. KATO and S. IWATA**, "Anomalous Structural Behavior in the Metamagnetic Transition of FeRh Thin Films from a Local Viewpoint," *Phys. Rev. B* **92**, 184408 (7 pages) (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.184408

**Y. F. WANG, S. B. SINGH, M. V. LIMAYE, Y. C. SHAO, S. H. HSIEH, L. Y. CHEN, H. C. HSUEH, H. T. WANG, J. W. CHIOU, Y. C. YEH, C. W. CHEN, C. H. CHEN, S. C. RAY, J. WANG, W. F. PONG, Y. TAKAGI, T. OHGASHI, T. YOKOYAMA and N. KOSUGI**, "Visualizing Chemical States and Defects Induced Magnetism of Graphene Oxide by Spatially Resolved-X-Ray Microscopy and Spectroscopy," *Sci. Rep.* **5**, 15439 (2015).

**J. OKABAYASHI, S. MIYASAKA, K. HEMMI, K. TANAKA, S. TAJIMA, H. WADATI, A. TANAKA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA**, "Investigating Orbital Magnetic Moments in Spinel-Type  $MnV_2O_4$  Using X-Ray Magnetic Circular Dichroism," *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 104703 (5 pages) (2015).

**K. EGUCHI, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA**, “Direct Synthesis of Vanadium Phthalocyanine and its Electronic and Magnetic States in Monolayer and Multilayer on Ag(111),” *J. Phys. Chem. C* **119**, 9805–9815 (2015).

**M. KATO, K. KIMIJIMA, M. SHIBATA, H. NOTSU, K. OGINO, K. INOKUMA, N. OHTA, H. UEHARA, Y. UEMURA, N. OYAIZU, T. OHBA, S. TAKAKUSAGI, K. ASAKURA and I. YAGI**, “Deprotonation of a Dinuclear Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole for High Oxygen Reduction Activity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8638–8641 (2015).

B-3) 総説, 著書

**Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “*In situ* observation of fuel cells by ambient-pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy,” *Spring-8 Research Frontiers 2014*, 64–65 (2015).

高木康多, 横山利彦, 「燃料電池電極の即時観察法」*エネルギーデバイス* **2**, 58–64 (2015).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「X線吸収微細構造分光の将来展望」第56回高圧討論会シンポジウム「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧力科学III」広島, 2015年11月.

横山利彦, 「XAFSの解釈」日本XAFS研究会夏の学校, 八王子, 2015年9月.

横山利彦, 「XAFS関連研究の現状と今後の展望: 光源検討委員会での将来光源に関する議論」第18回日本XAFS討論会(JXAFS18)つくば, 2015年7月.

**T. YOKOYAMA and Y. TAKAGI**, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions,” *New Trends in X-Ray Absorption and Photoelectron Spectroscopy and Multiple Scattering Theory (MSNano)*, Chiba, July 2015.

横山利彦, 田淵雅夫, 朝倉清高, 「XAFS関連研究の現状と今後の展望」日本放射光学会年会(JSR2015)「趣旨説明・光源検討委員会での将来光源に関する議論」立命館大, 草津, 2015年1月.

高木康多, 「光電子分光によるオペランド計測」2015年真空・表面科学合同講演会, つくば, 2015年12月.

高木康多, 「硬X線分光法を用いたPt/C電極の酸化反応のその場観察」第8回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー, 三島, 2015年10月.

高木康多, 「雰囲気制御型光電子分光装置による燃料電池電極触媒のin situ測定」第7回岩澤コンファレンス, 千葉, 2015年9月.

高木康多, 「雰囲気光電子分光実験～表面化学の改革! 反応ガス中での触媒反応の進行を原子・分子レベルで直接視る!～」日本表面科学会関東支部第1回関東支部セミナー表面・薄膜分析シリーズVol.1, 東京都文京区, 2015年5月.

**Y. TAKAGI**, “In Situ Observation of Fuel Cell Electrodes by Near Ambient Pressure HAXPES,” The 6<sup>th</sup> International Conference on Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy HAXPES 2015, Hsinchu (Taiwan), March 2015.

上村洋平, 「時分割XAFSによる光触媒の構造・キャリアダイナミクス」第35回表面科学学術講演会, つくば, 2015年12月.

上村洋平, 「放射光及びXFELでの時間分解XAFSによる構造ダイナミクス」第7回岩澤コンファレンス, 千葉, 2015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 研究会会長 (2015-).

日本 XAFS 研究会幹事 (2001-2007, 2010-2014).

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 (1998-2015).

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).

名古屋工業大学人事部会外部委員 (2015).

本多記念会本多記念研究奨励賞選考委員 (2012, 2013, 2015).

#### B-8) 大学での講義, 客員

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

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業「普及拡大化基盤技術開発」触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に達成した解析, セル評価 / MEA における性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立 / MEA 劣化機構解明, 「雰囲気制御型硬X線光電子分光法を用いた燃料電池触媒の in-situ 状態解析」, 横山利彦 (2015年-2017年).

科研費基盤研究(A)(一般)「微量元素高速時間分解X線吸収分光の開発と機能性材料への展開」横山利彦 (2015年-2017年).

科研費若手研究(A), 「大気圧硬X線光電子分光装置の開発と燃料電池電極触媒のオペランド測定」高木康多 (2015年-2016年).

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ド分布マッピング」高木康多 (2012年-2014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).

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).

## 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 second 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きた。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された。現在, 薄膜・表面磁性研究は UVSOR-III での X 線磁気円二色性を用いた共同研究のみを継続しており, 装置が安定に順調に運転さ

れているため次年度以降も精力的に共同研究を進める。

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、既にプレスリリース2件を含めて十分な成果が挙げられている。今年度もFeRh薄膜で論文を発表した。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、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きたが、2015年度は、開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光システムを用いた燃料電池動作下(湿った酸素中)での電圧依存硬X線光電子分光測定を行った。現状では4000 Pa程度が測定最大圧力であるが、100,000 Pa (= 大気圧)まで測定できるシステムに改良中であり、次年度中に完成させる。

2013年7月に着任した上村洋平助教は、シンクロトロン放射光やX線自由電子レーザーを用いたナノ・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っている。これまでの高速時間分解X線吸収分光測定は、ポンプレーザーとプローブX線の繰返し周波数の大きな相違に基づくパルスピッキングの必要性から、高速で低エネルギー分解能のX線検出器の利用を余儀なくされており、そのため測定試料が高濃度に限られていた。現在、Photon Factory Advanced Ringのシングルバンチ運転と高繰返しレーザーを完全同期させ、高エネルギー分解能X線検出器を用いた超微量元素の高速時間分解X線吸収分光法を開発中である。