



文部科学省科学研究費補助金「学術変革領域研究(A)」(令和2~6年度)

# 超秩序構造科学

## NewsLetter No. 3 (3号)

URL: <http://www.hyperordered.org/>

### ◆領域代表より◆

「超秩序構造科学」も今年度で3年目を迎えます。初年度の開始時期が遅かったために、若干、違和感はありますが、プロジェクトは既に半ばに差し掛かったということになります。この中盤期の活動は領域の成否を握る要となるため、我々としては、これまで以上に研究に邁進し、良い成果をどんどん上げていきたいと考えています。特に、来年度は中間評価を控えているため、世界に強くアピールできる成果も期待しています。この3月までに、論文135本、プレスリリース14回行ってきました。昨年の9月から公募研究班も加入したため、今後は、さらにこれらの数値が充実したものになると期待しています。また、これまでに国際シンポジウムは2回行い、海外拠点となるフランス・グルノーブルの国立研究所 SIMaP に、長期滞在の若手研究員を派遣できました。ここが欧州に向けた領域成果の発信源となるように、引き続き、注力していきます。また、9月には国際ワークショップをハイブリッド形式で行う予定です。今年度から海外渡航や大人数での会合などコロナで制限されていたものが緩和していくと思われれます。国際会議への対面参加やより活発な交流なども可能となりますので、領域の柱でもある「連携」をより強化していきたいと思ひます。



領域代表 林好一  
(名古屋工業大学)

### ◆計画班紹介：A01-1 試料（創製）班◆

A01-1 試料（創製）班では、エマージェント物性を「局所構造とバルク物性の協奏効果によって生じる「超秩序構造」に起因した、従来の基礎学理による理解の範疇を超えた驚異的な物性」と位置付けて、エマージェント物性を生み出す超秩序構造の創製に精力的に取り組んでいます。具体的には、

- ① 「超秩序構造」による誘電体マルチチューナビリティの創出
- ② 「超秩序構造」による超伝導未来エネルギー材料の創製
- ③ 「超秩序構造」による高活性電子伝達複合体の創製



A01-1 班代表 谷口博基  
(名古屋大学)

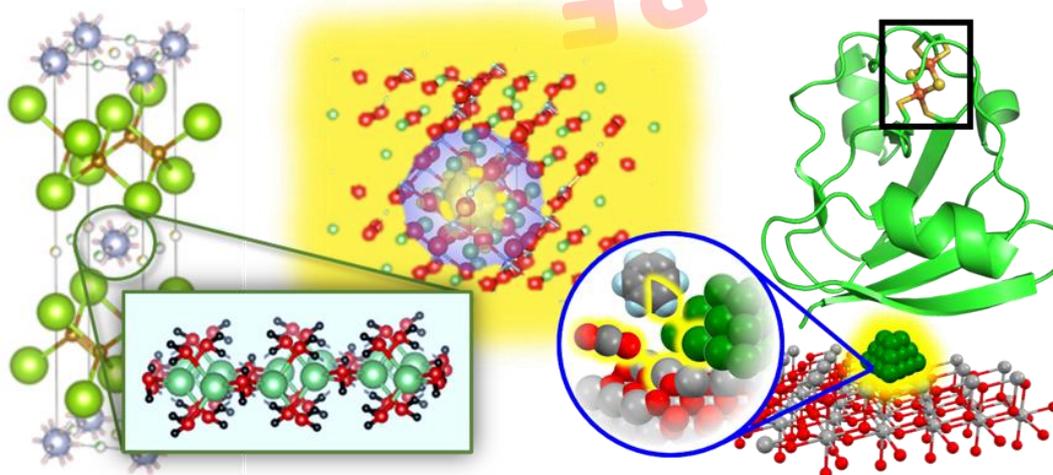


図1：物質中の様々な超秩序構造

これらの3つの課題を主な課題として設定し、誘電体（谷口博基：名古屋大学）、量子物性（久保園芳博：岡山大学）、触媒（中島清隆：北海道大学）、タンパク質（田中秀明：大阪大学）、そして単結晶育成（武田博明：埼玉大学）、高圧実験（佐藤友子：広島大学）を専門とする計画班メンバーが中心となり、計画研究内外の有機的な連携の下で、物質中に生じる様々な超秩序構造の研究を進めています

（図1）。また、2021年度より公募班メンバーを拡充し、研究体制がさらに充実しました。

私たちはこれまで、異価数元素の複合置換によるルチル型  $\text{TiO}_2$  の誘電率の大幅な向上やユニークな光機能性を備えた誘電体中の局所構造デザイン、 $\text{PdBi}_2$  への Pt ドーピングによる新規な超伝導相の創出やトポロジカル絶縁体  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  の圧力下での超伝導相実現と構造相転移の機構解明、さらにアモルファス金属錯体法による  $\alpha$ -アルミナ表面での結晶性  $\text{BaNb}_2\text{O}_5$  微粒子の簡便な合成法の開発や担持型  $\text{BaNb}_2\text{O}_5$  触媒の配位不飽和サイトを利用したキシロースからの高選択性フルフラール合成などに成功し、また高温用圧電材料である  $(\text{Ca,Sr})_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  や Li イオン電池負極材候補材料である  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  などのバルク結晶化を達成してきました。さらに他の計画研究グループとの連携によって、光合成タンパク質の一つであるフェレドキシンの精密な局所構造解析や、高圧下その場蛍光 X 線ホログラフィー測定を実現する高開口ダイヤモンドアンビル装置の新規開発などを進めてきました。これらは、局所構造とバルク物性のシナジーによる新奇物性の基礎学理の礎となる成果であり、「超秩序構造」による機能性設計・新材料開発の新概念創製を力強く推し進めるものです。

### ◆論文・受賞など◆

後述の研究ピックアップで紹介する成果も含め、2021年度には73報の論文発表、また3件の受賞がありました。詳細は領域ホームページ（研究成果ページは右QRコード）をご覧ください。



### ◆新メンバー紹介（領域発足以降、敬称略）◆

Sekhar Halubai	（総括班）名古屋工業大学（Spring8 領域研究拠点）・博士研究員
紅野 安彦	（A02-1）岡山大学・准教授 <b>研究分担者</b>
正井 博和	（A02-2）産業技術総合研究所・主任研究員 <b>研究分担者</b> （変更）
森 龍也	（A02-2）筑波大学・助教 <b>研究協力者</b>
手跡 雄太	（A02-1）物質・材料研究機構・博士研究員
Augustin Lu	（A03-1）物質・材料研究機構・博士研究員
Van An DINH	（A03-1）大阪大学・特任教授
仲吉 朝希	（A03-1）広島市立大学・特任助教
中島 健	（A03-2）岡山大学・特任助教
森田 秀利	（A03-2）東北大学・研究員

上記の心強いメンバーと力を合わせ、より一層の研究の発展を目指してまいります。

### ◆イベント報告◆

#### 1. 報告会

第3回成果報告会（2022年3月5、6日）が、現地（JAXA 筑波宇宙センター）とオンラインでのハイブリッド形式により行われました。前回よりも学生の参加者が増え合計で約90名が参加しました。計画



班及び公募班の口頭発表、REMO によるポスター発表、カナダに滞在中の鈴木藍さん（岡山大学修士2年）の海外派遣報告など、密度の濃い内容になりました。共同研究のきっかけになるような議論も多く見られ、評価者の先生方からも前向きなコメントを頂きました。学理創生や大きな成果の創出につながるようメンバー一同アクティビティを高めていきたいと思えます。

若手研究者の優れたポスター発表に対する「Forest Award」には長尾正昭氏（岡山大学）が選ばれました。今回のポスター発表は全体的にレベルが高く、若手の皆様の今後の活躍が期待されます。

## 2. 研究会・ワークショップ・チュートリアル

- ・ NAIST データ駆動型サイエンス実習【原子分解能ホログラフィによるドーパントの立体原子像再構築入門】（2021年9月29、30日）
- ・ SPring-8 ユーザー共同体(SPRUC)【原子分解能ホログラフィー・不規則系機能性材料合同研究会】（2021年12月18日）
- ・ 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム の企画講演セッション【放射光を用いたガラス研究の最前線と未来】（2022年1月9日）

## 3. その他

### JASRI 超秩序構造解析グループが発足しました

2021年11月1日に高輝度光科学研究センター(JASRI)に超秩序構造解析グループが発足いたしました。林好一先生、木下豊彦先生、田尻寛男先生がメンバーとなり、放射光先端計測技術の R&D で超秩序構造科学をけん引します。

### 海外派遣報告 鈴木 藍 氏（岡山大学修士2年）

領域の若手海外派遣制度により、鈴木さんが2021年12月から2022年3月にかけてカナダのサスカチュワン大学物理学科の John Tse 教授の研究室に滞在しました。放射光 X 線回折パターンのマキシマムエントロピー法によるトポロジカル絶縁体の精密構造解析に取り組みました。



## ◆今後の予定◆

### 0. 公募班（後期：2023～2024年度）の募集が行われます

説明会などの詳細は領域ホームページをご参照ください。

#### 1. 第2回若手の学校

日時： 2022年5月21日(土)～5月22日(日)、オンライン開催

超秩序構造科学に関連した講演に加え、光電子ホログラフィー、分子動力学シミュレーション、機械学習のチュートリアルが行われます。ポスター発表（ポスター賞）も企画されています。

#### 2. 第4回成果報告会

日時： 2022年10月1日(土)～10月2日(日)

会場： 物質・材料研究機構（予定）

## ◆ニュースレター担当より◆

本ニュースレターでは本領域での活動をできるだけ発信していきたいと考えております。重要な研究成果、関係する研究会の開催予定や活動報告などありましたら、ニュースレター担当までお知らせください。

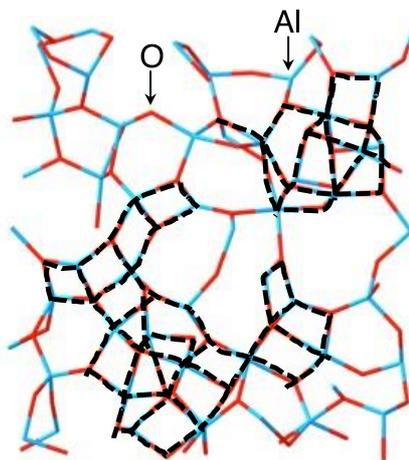
（志賀元紀・東北大学）（中田彩子・物質・材料研究機構）

◆研究ピックアップ◆

1. 単成分ではガラスにならないと考えられていた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  について、電気化学的に合成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (アルミナ) ガラスが  $\text{SiO}_2$  (シリカ) ガラスとは大きく異なるガラス構造を持っていることを発見しました

H. Hashimoto\*, Y. Onodera, S. Tahara, S. Kohara\*, K. Yazawa, H. Segawa, M. Murakami, K. Ohara  
*Sci. Rep.* **12**, 516 (2022).

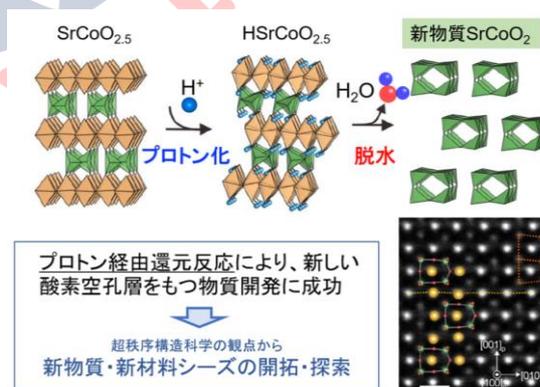
典型的な酸化ガラスは高温の液体を急冷することにより合成されますが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は単成分ではガラスにならないことが知られております。ところが、Al 金属を水溶液中で電気化学的に酸化させるとアモルファス  $\text{Al}_2\text{O}_3$  になり、これがガラス転移することを今回確認しました。さらに、X線回折、中性子回折、NMR によりこのガラスの構造を調べたところ、Al の周りの O の配位数は 4.7 配位となり、また  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$ ,  $\text{AlO}_6$  多面体が頂点のみならず稜で共有していることが明らかになりました。これは  $\text{SiO}_4$  四面体が頂点共有のみでネットワークを作る典型的なガラスである  $\text{SiO}_2$  ガラスとはかけ離れた構造を持つ超秩序構造ガラスであると言えます。回折実験データと NMR から求められた配位数分布を再現するガラス構造を古典分子動力学法と逆モンテカルロ法を組み合わせた方法で構築した構造モデルでは  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{AlO}_5$ ,  $\text{AlO}_6$  が稜共有して格子状の構造を形成し、部分的に結晶のような秩序を持っていることが分かります。



2. 電気化学反応と脱水反応を組み合わせることで新しい機能性材料の開発に成功し、局所的な応力が酸化物から酸素イオンを大量に取り除くのに重要な働きをしている事を見出しました

H.-B. Li, S. Kobayashi, C. Zhong, M. Namba, Y. Cao, D. Kato, Y. Kotani, Q. Lin, M. Wu, W.-H. Wang, M. Kobayashi, K. Fujita, C. Tassel, T. Terashima, A. Kuwabara, Y. Kobayashi, H. Takatsu\*, H. Kageyama\*  
*J. Am. Chem. Soc.* **143**, 17517 (2021).

プロトンを経由した脱水反応は、有機合成や生体反応では当たり前にかかる身近な反応です。一方、無機酸化物の合成では、意外にもそのような反応プロセスが物質を還元し、新しい酸素空孔を創る手法になるとは考えられてきませんでした。今回私達は、酸化物薄膜に電気化学的にプロトンを挿入する研究の中で、プロトン化に続く脱水反応が、水素化物等を用いた従来の還元反応を凌駕する強力な還元反応になることを見出しました。これにより、 $\text{SrCoO}_{2.5}$  から  $\text{HSrCoO}_{2.5}$  を経由し、 $\text{SrCoO}_2$  という新物質の合成に成功しました(図)。この



新しい還元反応の鍵となったのは、プロトン化された中間体  $\text{HSrCoO}_{2.5}$  の存在です(図中央)。 $\text{HSrCoO}_{2.5}$  では、プロトン化に伴って  $\text{CoO}_6$  八面体が歪み、局所的に応力が加わった状態で不安定化しています。このため、安定な水( $\text{H}_2\text{O}$ )を昇温脱水により結晶格子中の酸素と共に引き抜くことが可能になったと考えられます(図右)。私達が新たに見出した酸化物のプロトン経由還元反応は、既存の酸化物材料を持続可能な社会に必要なキーマテリアルに変換し得る可能性を秘めており、超秩序構造の観点から、新しい機能性材料を開発できる可能性があります。