

助成研究成果報告

(2024年4月～2025年3月完了分)

2025年8月

公益財団法人 みずほ学術振興財団

第 66 回贈呈分（2023 年度）

1. 分子状金属酸化物の酸素－硫黄置換反応の開発を基盤とする金属－硫黄クラスターの精密合成… 1
東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 助教 米里 健太郎
2. 新機能制振デバイスの実現のためのトポロジカルフォノンニック構造の最適設計法の開発…………… 3
東京大学 工学部 助教 松島 慶
3. 局在表面プラズモンが駆動する二酸化炭素光還元触媒の構造最適化…………… 5
東京大学 大学院工学系研究科 講師 豊島 遼
4. 周縁部非計画市街地における現代風景の真正評価に向けた<跡形>アプローチの開発・汎用による実践研究… 7
京都大学大学院 工学研究科 建築学専攻 助教 清山 陽平
5. 垂直振動粉体ポンプシステムを使用した月レゴリス粒子の分級…………… 9
京都大学大学院 工学研究科 助教 安達 眞聡
6. 色素量マップ推定のための正則化関数設計に関する検討…………… 11
東京科学大学 工学院 助教 武山 彩織
7. メソポーラスAu基板を用いた高感度キラル識別法の開発…………… 13
早稲田大学 総合研究機構 主任研究員（研究院講師） 中川 鉄馬

第 67 回贈呈分（2024 年度）

8. 力覚フィードバックを通じた高次元空間認知理論に関する研究…………… 15
早稲田大学 理工学術院先進理工学研究科 博士後期課程・助手 五十嵐 治雄
9. 全誘電体磁気カイラルメタ表面による光通信波長帯の非相反光透過特性の研究…………… 17
慶應義塾大学 理工学研究科 特任助教 高 思源
10. ニトロアレーンの光励起を利用した革新的変換法の開発と応用…………… 21
慶應義塾大学 理工学部 助教 岡村 俊孝

第 6 6 回 贈 呈 分 (2 0 2 3 年 度)

1. 分子状金属酸化物の酸素-硫黄置換反応の開発を基盤とする金属-硫黄クラスターの精密合成

東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 助教 米里 健太郎

(研究結果報告)

酸素と硫黄は、どちらも16族に属する元素であるが、金属酸化物と金属硫化物は大きく異なる構造や物理化学特性を示す。そのため、金属酸化物を構成する酸素原子の一部を硫黄原子に置換することで、金属酸化物に新たな機能や特性を付与した材料を開発することが可能であり、光学材料、触媒材料、センシング、エレクトロニクス、エネルギー変換など幅広い応用が期待される。

5族・6族に属する金属元素 (V, Nb, Ta, Mo, W) では、数個～数百個の金属原子が酸素原子を介して集合した、アニオン性の分子状金属酸化物 (ポリオキシメタレート) 構造をとることができる。ポリオキシメタレートは、その構成元素や原子数、配列に強く依存する特異な酸・塩基特性や酸化還元特性、光学特性などを示し、触媒・光触媒材料や電気化学材料、バッテリー、医薬など、幅広い応用が可能な材料である。さらに、ポリオキシメタレートを構成する金属原子 (例; Mo, W) を、異種金属原子に置換することで、ポリオキシメタレートに新奇特性・機能を付与することが可能であり、これまでに様々な金属原子を原子数や配列、電子状態を原子レベルで精密に制御しながら導入した多様なポリオキシメタレートが開発されてきた。しかし、ポリオキシメタレートの酸素原子を異種原子に置換したポリオキシメタレートの合成例は著しく限られていた。

一般的に、ポリオキシメタレートは、水溶液中で金属原子1-3個のイオンを縮合することで合成される。しかし、水溶液中では、pHや温度に依存してポリオキシメタレートの構造が変化することや、カルコゲン原子の導入サイトの制御が難しいことが課題である。そこで、本申請課題では、有機溶媒中でポリオキシメタレートの酸素原子の一部をカルコゲン原子 (硫黄原子、セレン原子) に置換することで、ポリオキシメタレートの金属原子の配列を保持しながら、一部の酸素原子を硫黄原子に置換したポリオキシメタレートを合成し、その構造と物理化学特性を解明することを目的とした。

まず、ケギン型ポリオキシメタレート $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (**I^{Si}**) と硫黄化試薬の酸素-硫黄交換反応を検討した。^[1] **I^{Si}**は、12個のタングステン (W) 原子と、中心の1個 (ヘテロ原子) のケイ素 (Si) 原子が、28個の酸素 (O) 原子を介して結合した構造であり、さらに12個のタングステン原子はそれぞれ1個の末端酸素原子 (W=O二重結合) を有する構造である。有機溶媒中で、**I^{Si}**のテトラ-*n*-ブチルアンモニウム ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$; TBA) 塩と、種々の硫黄化試薬を反応させ、硫黄化試薬の選択と反応条件を検討した。反応溶液の質量分析から、**I^{Si}**とローソン試薬を反応させることで、**I^{Si}**の12個の酸素原子が硫黄 (S) 原子に置換した新奇アニオン構造 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_{12}]^{4-}$ (**II^{Si}**) が合成できたことを明らかにした。合成した**II^{Si}**のTBA塩のラマン分光分析では、**I^{Si}**のW=O結合に由来する950-1000 cm^{-1} のピークが消失し、W=S結合に由来するピークが500-600 cm^{-1} に観測された。さらに、単結晶X線構造解析によって、**II^{Si}**は、**I^{Si}**のケイ素原子・タングステン原子の配列を保持しながら、分子表面の12個の末端酸素原子 (W=O二重結合) が硫黄原子 (W=S二重結合) に変換された構造であり、他の28個の酸素原子は硫黄原子に交換されなかったことが分かった。また、同様に**I^{Si}**のTBA塩とウーリンス試薬の反応によって、12個の末端酸素原子をセレン (Se) 原子に置換したポリオキシメタレート $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{28}\text{Se}_{12}]^{4-}$ (**III^{Si}**) の合成に成功した。^[2] 単結晶X線構造解析では、W=E (E = O, S, Se) 結合距離は、W=O結合 (**I^{Si}**) が

1.71 Å、W=S結合 (**II**^{Si}) が2.15 Å、またW=Se結合 (**III**^{Si}) が2.28 Åであり、E²⁻のイオン半径と良い一致を示した。さらに、**II**^{Si}、**III**^{Si}の¹⁸³W 核磁気共鳴分光法 (NMR) では、それぞれ単一のピークが $\delta = 1239$ ppm、1805 ppmにそれぞれ観測され、これらのアニオン種が純度良く合成されたことが分かった。さらに、化学シフト (δ) は**I**^{Si} ($\delta = -91.8$ ppm) に比して、大きく低磁場側にシフトしたことが分かった。¹⁸³W NMRの化学シフトは、占有軌道と非占有軌道間のエネルギー差に大きく依存することが知られており、この結果は、電気陰性度の序列 (酸素 (3.44) > 硫黄 (2.58) > セレン (2.55)) に従って、末端原子とタングステン原子の相互作用が変化し、占有軌道と非占有軌道のエネルギー差が変化したことを示した。実際に、量子化学計算から、合成した**II**^{Si}と**III**^{Si}では、導入した硫黄原子やセレン原子のp軌道や、W=E (E = S, Se) 結合に由来する分子軌道が形成しており、最低非占有分子軌道 (LUMO) と最高占有分子軌道 (HOMO) 間のエネルギー差は、**I**^{Si} (6.85 eV) に比して**II**^{Si} (5.86 eV) と**III**^{Si} (5.73 eV) では小さくなっていることが分かった。また、**I**^{Si}のTBA塩のアセトニトリル溶液は無色であるが、**II**^{Si}、**III**^{Si}はそれぞれ黄色、オレンジ色に呈色した。可視紫外吸収スペクトルでは、**I**^{Si}の吸収帯が $\lambda < 370$ nm に観測される一方で、**II**^{Si}、**III**^{Si}の吸収帯はそれぞれ $\lambda = 470$ nm、580 nm付近まで広がっていた。これらの結果は、本申請課題で達成されたポリオキシメタレートのサイト選択的な酸素-カルコゲン置換反応によって、ポリオキシメタレートの構造を保持しながら、導入するカルコゲン原子の選択に依存してその光学特性と電子状態を大きく変化させることが可能であることを示した。また、**II**^{Si}、**III**^{Si}は、**I**^{Si}のサイト選択的な酸素-カルコゲン置換反応によって初めて見出された分子構造であり、本手法が新しい分子設計の実現にも極めて有用であることを示した。

ケギン型ポリオキシメタレート構造 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ のヘテロ原子 (X) の選択は、ポリオキシメタレートの酸・塩基特性や酸化還元特性、安定性、物理化学特性はその構成元素と組成に大きく寄与する。そこで、ヘテロ原子を Si^{4+} ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$; **I**^{Si}) から、 Al^{3+} ($[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$; **I**^{Al})、 P^{5+} ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; **I**^P) に変更し、サイト選択的な酸素-硫黄交換反応によって、末端酸素原子を硫黄原子に交換したポリオキシメタレート $[\text{AlW}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_{12}]^{5-}$ (**II**^{Al}) と $[\text{PW}_{12}\text{O}_{28}\text{S}_{12}]^{3-}$ (**II**^P) の合成を検討した。^[3]反応溶液の質量分析、ラマン分光分析から、**I**^{Al}は良好にローソン試薬と反応し、3時間以内にサイト選択的な酸素-硫黄交換反応が完了し、**II**^{Al}が得られることが分かった。同条件では、**I**^{Si}の酸素-硫黄交換反応は3時間で反応途中にあった。これに対して、**I**^Pはローソン試薬と反応せず、酸素-硫黄交換反応に対する反応性が低いことが分かった。量子化学計算から、ポリオキシメタレートの酸素原子が、ローソン試薬に由来する活性種のリン原子に対して求核的に反応し、タングステン原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子から構成される四員環構造を経ることを推定した。そのため、ポリオキシメタレートの負電荷がヘテロ原子が Al^{3+} ($[\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$; **I**^{Al}) > Si^{4+} ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$; **I**^{Si}) > P^{5+} ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; **I**^P) の順に大きくなるため、この順にリン原子に対する末端酸素原子の求核性が大きく、反応性が高いことが良く説明できた、さらに、より反応性が高いデービー試薬を硫黄化試薬として用いて、**II**^Pの合成に成功し、**II**^Xの第一酸化還元電位が、ヘテロ原子の選択によって制御できることを示した。

これらの成果は、幅広い構造のポリオキシメタレートへの自在なカルコゲン原子の導入と、その新奇物理化学特性の付与・制御の萌芽的知見を創出したものであり、分子状金属酸化物を基盤として、特異な分子機能性材料の開発に繋がり、幅広い分野への応用に貢献するものである。

【論文発表】 [1] K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.*, **15**, 11267–11271 (2024). [2] K. Yonesato, Y. Watanabe, M. Pascual-Borràs, R. J. Errington, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.*, **16**, 13183–13188 (2025). [3] Y. Watanabe, K. Yonesato, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.*, **63**, 23388–23395 (2024).

(研究結果報告)

【研究の目的】

本研究の目的は、数理的な最適化理論に基づき構造物の形状の自動的に設計する手法であるトポロジ最適化を用いて、革新的な制振特性を示すフォノンニック結晶の設計法を確立することである。さらに、本研究は従来のバンドギャップに起因する制振技術のみならず、トポロジカル絶縁性などの新規な物理に着目した革新的制振特性の実現を目的とする。

【研究結果】

本年度実施した研究は以下である。

(1) 時間変調するフォノンニック系の非エルミート現象の解析

系のパラメータが時間で変動する振動系は、その変調周波数や振幅に応じて静的システムと異なる物理現象を引き起こすことが知られている。その代表としてパラメータ共振が知られており、身近な例としてブランコの励振が挙げられる。本研究はこの現象が、近年物理学分野にて盛んに議論されている非エルミート表皮効果に関係していることを明らかにし、それを定量的に評価するための理論を構築した。この結果は振動工学に関する著名な国際誌である *Journal of Sound and Vibration* に掲載され、またその論文に対して Elsevier から論文賞である Doak Award が授与された。

(2) 例外点と非エルミート縮退に関する研究

非エルミート縮退とは、系の固有振動数と対応する固有モードが同時に縮退する現象であり、通常対称性に起因する縮退と異なる特性を示す。例えば非エルミート縮退している固有振動数は系の摂動に対して鋭敏に変動し、またそのようなパラメータはあるパラメータ空間中に孤立した点、あるいは線や面を構成する。それらは例外点と呼ばれ、近年盛んに研究が行われている。本研究はこの現象が弾性波と音波の散乱系において存在することを数値的に検証する研究を行った。これらの結果は国際誌に投稿され、現在査読中である。

(3) 音響散乱の周波数応答解析の効率化に関する研究

フォトンニック構造の加振に対する周波数応答解析はその物理特性を明らかにするための基本的な解析であるが、特に上記のような特異な現象を詳細に分析するためには高精度かつ計算効率の高い数値計算スキームが必要になる。本研究は境界積分方程式法と呼ばれる手法について、新たな離散化法を提案した。これは特異積分を高精度に近似する求積法と Nystrom 法を組み合わせることにより得られ、特に周波数応答の変化率を見積もる数値計算に適していることを明らかにした。提案法は十分滑らかな形状のフォトンニック構造について指数関数的に誤差が収束するスキームであることを数値的に検証した。本成果は数値計算に関する国内誌である計算数理工学論文集に掲載された。

(研究経過並びに成果報告)

【研究成果】

本年度の研究成果を以下に記す。

– 国内会議発表

1. 松島慶, “A numerical study on defective scattering resonances in acoustics”, 形状設計数学シンポジウム, 東京大学, 2024年9月3-4日
2. 松島慶, 山田崇恭, “時間変調するバネ・マス系における波動伝搬の非相反性”, 第67回理論応用力学講演会, 神奈川大学みなとみらいキャンパス, 2024年9月3-6日
3. 松島慶, “境界積分方程式に基づく数値計算による音波の散乱と共鳴の解析”, 第4回 数理解析若手交流会, 信州大学 長野 (工学) キャンパス, 2024年12月20-22日

– 国際会議発表

1. Kei Matsushima, Takayuki Yamada, “A numerical method for shape optimization based on the Hilbertian regularization with boundary integral formulation”, the Asian Congress of Structural and Multidisciplinary Optimization 2024 (ACSMO 2024), Zhengzhou, China, 2024年5月19-5月23日
2. Kei Matsushima, Takayuki Yamada, “Non-Hermitian degeneracy in two-dimensional open elastic systems with higher-order exceptional points”, the 16th World Congress on Computational Mechanics and 4th Pan American Congress on Computational Mechanics (WCCM-PANACM 2024), Vancouver Convention Centre, Vancouver, Canada, 2024年7月21-7月26日
3. Kei Matsushima, Luke Bennetts, Malte Peter, “Rayleigh-Bloch waves supported by sound-hard non-circular obstacles above the cut-off”, the 16th International Conference on Mathematical and Numerical Aspects of Wave Propagation (WAVES 2024), Harnack house, Berlin, Germany, 2024年6月30-7月5日
4. Kei Matsushima, Takayuki Yamada, “Wave tailoring in non-Hermitian systems with structural optimization”, IWACOM-IV, Kitakyushu International Conference Center, 2024年9月18-20日 (招待講演)
5. Kei Matsushima, Takayuki Yamada, “Identification of non-Hermitian degeneracy in acoustic scattering systems using boundary integral equations”, Symposium of the International Association for Boundary Element Methods (IABEM 2024), The Hong Kong University of Science & Technology, Hong Kong, 2024年12月4-6日

– 査読有論文

1. Kei Matsushima, Luke G. Bennetts, Malte A. Peter, “Tracking Rayleigh-Bloch waves swapping between Riemann sheets”, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 480 (2301), p. 20240211, 2024
2. 松島慶, 山田崇恭, 飯盛浩司, “Nystrom法による境界積分方程式の離散化に基づくHelmholtz方程式の解の周波数微分の数値計算”, 計算数理工学論文集, 第24巻, pp. 107-113, 計算数理工学会, 2024
3. Kei Matsushima, Takayuki Yamada, “Non-Bloch band theory for time-modulated discrete mechanical systems”, Journal of Sound and Vibration 595, p. 118757, 2025

3. 局在表面プラズモンが駆動する二酸化炭素光還元触媒の構造最適化

東京大学 大学院工学系研究科 講師 豊島 遼

(研究結果報告)

本研究では、二酸化炭素(CO_2)の資源化に向けた「 CO_2 光還元触媒」を対象として、その表面構造の最適化を通じて、触媒活性の向上の実現を目標とした。液相合成を利用した触媒構造の精密制御と「オペランド」と呼ばれる動作中の触媒表面の分析が可能な放射光X線分析、振動分析を駆使した表面吸着 CO_2 の直接定量によって効率的な触媒構造の最適化を行った。

本研究で対象とする金(Au)とp型窒化ガリウム(p-GaN)を組み合わせたAu/p-GaN系の CO_2 光還元触媒は、Auナノ粒子に可視光を照射してプラズモン励起を誘起することで CO_2 を一酸化炭素やメタノールへと変換する。米国のAtwaterグループを筆頭に開発が進んでいるが(Nano Lett., 18, 2545 (2018); Nat. Materials 19, 1312 (2020)など)、これまでの多くの研究では真空蒸着法を用いてAuナノ粒子をGaN基板表面に修飾している。この方法はAuとGaNの密着性の点で有利だが、Auナノ粒子のサイズや形状の制御は困難である。本研究では、プラズモン吸収特性に強く影響するAuナノ粒子の粒径・分布に着目して、粒子サイズを精密に制御できる液相合成プロセスを利用して作製したAuナノ粒子を用いることで CO_2 光還元触媒の活性向上を目指した。

初年度は、一般的な真空蒸着法を利用してp-GaN基板表面にAuナノ粒子を担持して作製した触媒を利用して、電気化学(CV)条件下、可視光照射による CO_2 還元反応の進行を確認した。光照射ありの場合に-0.8 V付近に CO_2 の還元に伴う電流値の増大が観測され、これは先行研究の傾向と一致していた。走査電子顕微鏡(SEM)像からも直径が10~30 nm程度のAuナノ粒子が表面に形成されているものの粒子サイズや形状にはバラツキが大きく、粒子間の間隔も整っていないことを確認した。

真空蒸着法では粒子サイズや形状を自由に制御することが困難であることを確認した後、液相における光還元法を使ったナノ粒子合成に取り組んだ。ここでは塩化白金酸(HAuCl_4)を前駆体として、光還元によるAuナノ粒子の形成、p-GaN表面への担持を試行した。一般に、液相合成では溶液濃度、光照射時間、温度を調整することで、粒径が一様に揃ったナノ粒子を合成することが可能である(RSC Adv., 7, 6187 (2017)など)。液相合成で作製したナノ粒子を担持した触媒について、CV条件下、可視光照射による CO_2 還元反応を観測した。しかしながら、得られたCV波形はAuを担持する前のp-GaN基板のものとほぼ同じであり、これはAuナノ粒子が基板表面に安定に結合できずに表面から脱離してしまったことを意味する。今年度は、Auナノ粒子を表面に効果的に担持すべく、前駆体溶液中での電着や密着層の導入による表面吸着特性の改善を狙って、前駆体溶液の濃度やアルミナ密着層の導入などを検討した。その結果、安定してAuが表面に吸着する条件を見出すことができ、さらにコアシェルの二元合金ナノ粒子を作製する条件も見出すことができた。

(研究経過並びに成果報告)

放射光X線を使ったCO₂吸着量の評価は放射光施設(高エネ研PF)にて行った。真空蒸着法を用いて作製した触媒試料を用いて可視光照射に伴うCO₂吸着量の定量を行った。測定の結果、光照射によってCO₂の吸着に由来するC 1s領域の信号強度が増加する挙動が観測された。ただし、C 1s領域は空気中からの炭化水素による表面汚染が同時に観測されていることから、表面汚染を低減する、または清浄化する手段の確立が求められる。具体的には真空装置内での試料作製、真空中加熱などによる表面汚染物質の除去が有効と考えられる。

別の表面分析としてAuナノ粒子の特徴を活かして表面増強ラマン分光(SERS)を利用したIn-situ測定を実施した。ラマン分光は溶液中の光電気化学条件下でのオペランド分析が可能であり、これによって表面吸着分子の振る舞いを把握することができる。In-situ SERS測定ではAuのプラズモン励起波長に合わせて532 nmのレーザーを用いた。定電位で反応中に測定を行い、電位ごとのスペクトルを得た。電位に依存した表面吸着分子のスペクトル強度を比較した結果から、作製したAu/p-GaN触媒上で光に応答してCO₂還元が進行することを確認した。また、反応によって生じたガスをガスクロマトグラフィーにより評価して、COをはじめとした還元分子の生成を確認できた。SERSスペクトルと生成分子の関係から、電位に応じた表面状態の変化を捉えることに成功し、反応メカニズムの一端を明らかにすることができた (Manabe et al., JPCC, 2025, 129, 5140.)。

【学会発表】

- **Ryo Toyoshima**, “In situ / operando spectroscopic measurements for understanding surface reactions under realistic conditions” 2023年度日本表面真空学会学術講演会 名古屋 2023年11月 講演奨励賞 (若手研究者部門) 受賞
- Tatsunosuke Manabe, **Ryo Toyoshima** and Hiroshi Kondoh, “Direct observation of proton donor in CO₂ photoreduction electrocatalyst by in-situ surface-enhanced Raman spectroscopy” 2023年度日本表面真空学会学術講演会 名古屋 2023年11月
- **Ryo Toyoshima** and Hiroshi Kondoh, “In situ/operando APXPS studies for hydrogen related surface functional materials” 10th annual APXPS workshop Taiwan-Taipei 2023年12月
- 眞鍋竜之介, **豊島遼**, 近藤寛 “表面増強ラマン分光法によるCO₂光還元電極触媒のオペランド観察” 日本表面真空学会関東支部講演大会 東京 2024年4月
- **Ryo Toyoshima**, “In situ / operando observation of surface reactions under realistic conditions by synchrotron-based X-ray spectroscopies,” The 5th Materials Research Society of Thailand International Conference in conjunction with the 1st ECS Thailand Meeting (MRS-Thailand 2025), Bangkok, Thailand, May 14 – 16, 2025. (招待講演)

【論文発表】

- Tatsunosuke Manabe, Kazumi Akai, Yasuaki Einaga, **Ryo Toyoshima***, and Hiroshi Kondoh* In Situ Vibrational Spectroscopic Study for Photoelectrochemical CO₂ Reduction over the Au/p-GaN Catalyst: The Role of HCO₃⁻ for Selective Reaction, *J. Phys. Chem. C* **2025**, 129, 10, 5140–5147.

4. 周縁部非計画市街地における現代風景の真正評価に向けた〈跡形〉アプローチの開発・汎用による実践研究

京都大学大学院 工学研究科 建築学専攻 助教 清山 陽平

(研究結果報告)

本研究は京都市南部、とくに巨椋池干拓跡周辺に形成された複数の非計画市街地を対象とする。一見雑然と映る現代風景について、その形成履歴を形態と経緯を合わせて細やかに捉えることで、日々作り変えられ続ける生活環境の系として捉える〈跡形〉アプローチの開発・汎用を目指す。

巨椋池干拓地下段流域では、資料調査により干拓以前からの微地形と水路等の干拓施設、市街化の進行を地図で明らかにした(図1)。そこに土地改良区職員を含む現地農家へのインタビューで明らかとなった特色を重ねることで、現在の都市計画と農業文化・実践との反目を明らかにした。

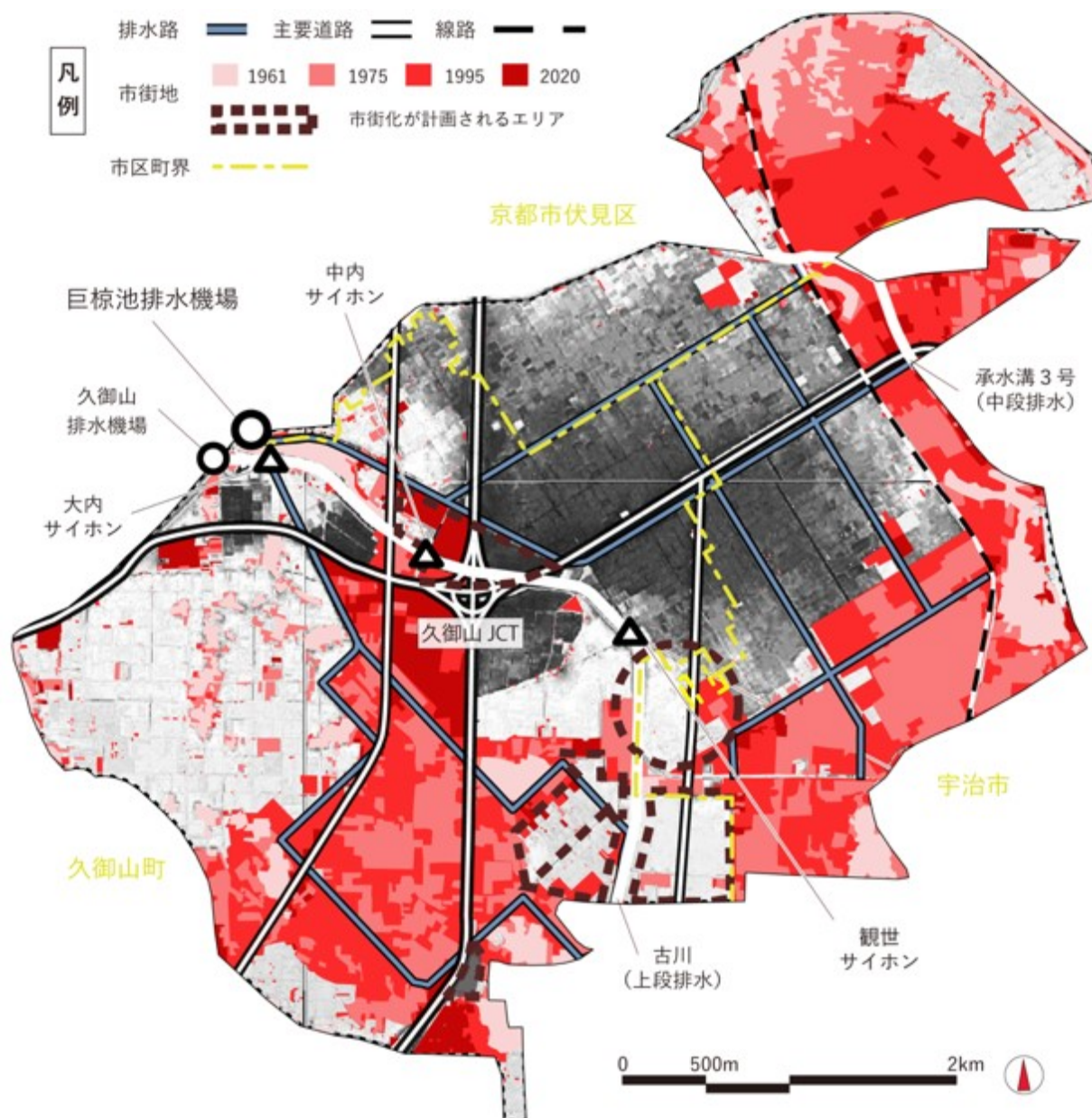


図1 下段流域における排水施設と市街化(微地形は国土地理院基盤地図情報数値標高モデル5mメッシュから作成。濃色ほど標高が低い)

（研究経過並びに成果報告）

具体的には、肉眼で感知できない微地形や干拓事業での排水施設といった農地環境に基づく内水災害のリスクを考慮せず、バブル期ですら市街化しなかった最低地付近において、とりわけ久御山町内で市街化（多くが物流施設）が進行している。またこれら近年の市街化は干拓前あるいは干拓事業に由来する優良農地でもあった。結果、公平性の観点から土地改良区を含む地元農家が不利益を被っていることが空間的にも示された。

京都市伏見区中書島は、コロナ禍も経て衰退期に差し掛かりつつも地元客を中心に経営を継続する歓楽街である。ここで地域内に点在するスナック店舗に着目し、訪問によるインタビュー調査や実測調査を行うことで、その形成と現在を明らかにした(図2)。独立経営の飲食店であるスナックの形成においては、木造長屋から鉄骨造ビルまでの様々な建設年代・形式の建物に入り込む形で、カウンター数席からの非常に小規模な店舗空間がつくられる。こうしたスナックがバブル期をピークに地域内に広がったことが、中世からの中書島遊郭と、それに付属する歓楽街として昭和期に形成された南新地という明確な地域的区分を崩し、一体的な昭和の歓楽街・中書島としての風景をつくり出した。平成期以降店舗数を大きく減じ当時の隆盛はないものの、小さな灯りが断続する現在の風景は、開口部をほとんどもたず小さな看板等の灯りだけで営業を示すスナックらしい特色のあるものである。またすべてのスナックでは、そうした空間的特色による入りづらさを減じるための工夫（二重扉の外側を開ける、看板を駅前通りに向けて傾ける等）、あるいは逆に入店を断るための工夫（二重扉の外側の開け方で客の酩酊具合を判断する、入口内にのれんを付け視線を切る）といった、経営者による店舗内外の境界部分の操作が、細かい空間的設えと合わせて確認できた。

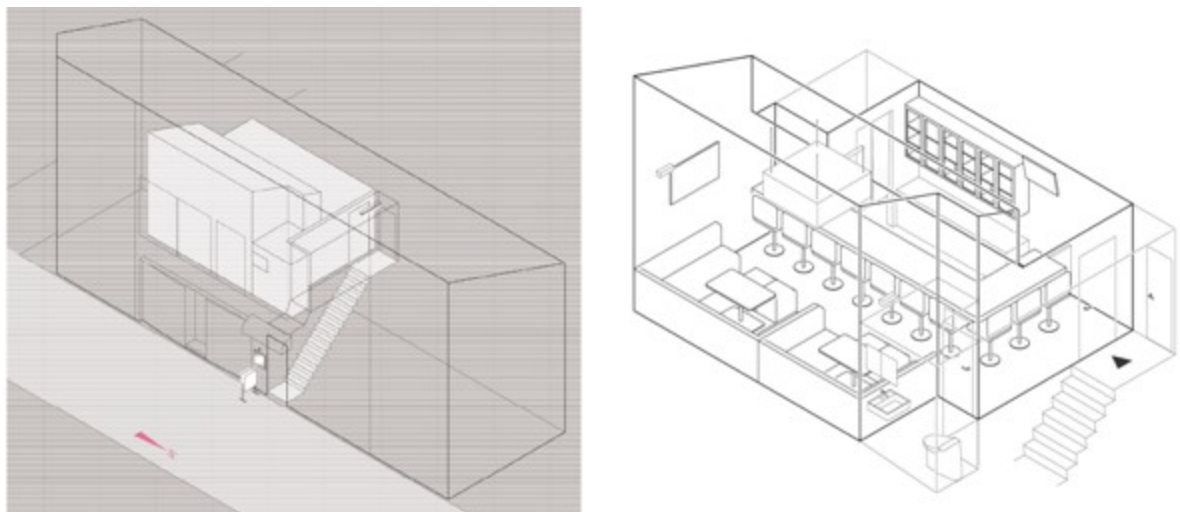


図2 中書島のとあるスナックにおけるアイソメトリック図（左：夜の外観イメージ、右：内観）

以上、巨椋池干拓跡周辺という歴史的市街地周縁部における、全く異なる範囲や環境を持つ対象地群であるが、いずれも雑然とし一見には特色が明らかではない現代風景について、形成履歴に着目する〈跡形〉アプローチによって、その真正性に迫る評価を行うことができた。当該地域の風景において保全されるべき特色の候補、あるいは懸念される課題点について、具体的な空間性に基づいて明らかにできるという点で、本アプローチは都市・地域計画上の有効な方法論足り得ると考えられる。なお、本研究の具体的な発表・報告等の成果は以下であり、これ以外に現在までに成果の一部を日本建築学会大会報告として提出済み、また別の成果の一部を査読論文として執筆中である。

（研究成果）

清山陽平「売春防止法全面施行(1958年)以降の京都市伏見区中書島におけるスナックに着目した景観変化」, 日本生活学会大会発表梗概集, 第51巻, pp.50-51, 2024

5. 垂直振動粉体ポンプシステムを使用した月レゴリス粒子の分級

京都大学大学院 工学研究科 助教 安達 眞聡

(研究結果報告)

本研究では、振動するパイプを粉体層に垂直挿入することで、その中を粉体が液体の毛細管現象のように上昇することを利用した新しい粉体搬送技術である垂直振動粉体ポンプシステムについて、搬送中の粒子を粒径毎に分ける分級性能についての基礎特性を明らかにすることを目的とする。具体的には ①球形・非球形粒子の各粒径に対する搬送性能の確認と、②搬送高さの違いを利用した球形粒子の分級性能測定について実施した。

まず①の項目について、振幅や周波数が簡易かつ個別に調整可能なクランクスライダー機構を用いた垂直振動粉体ポンプシステムの実験装置を構築・使用して、ガラス球形粒子と月の模擬砂FJS-1を使用して実験を行った。小粒径粒子も扱うことから、その挙動に大きな影響を及ぼす静電気の状態を極力一定にできるよう実験装置を構築した。先行研究でも使用されている基準となる粒径の粒子 (100-250 μm)、凝集性の強い小粒径粒子 (25-100 μm)、大粒径粒子 (250-1000 μm) について、各種振動条件やパイプ条件 (e.g. 振動振幅、振動周波数、パイプ径、パイプ入口形状など)を変化させた際の粒子搬送高さを測定し、その際の粒子挙動を観察した。図1に各粒径のガラス粒子と月模擬砂の搬送特性の違いを示す。

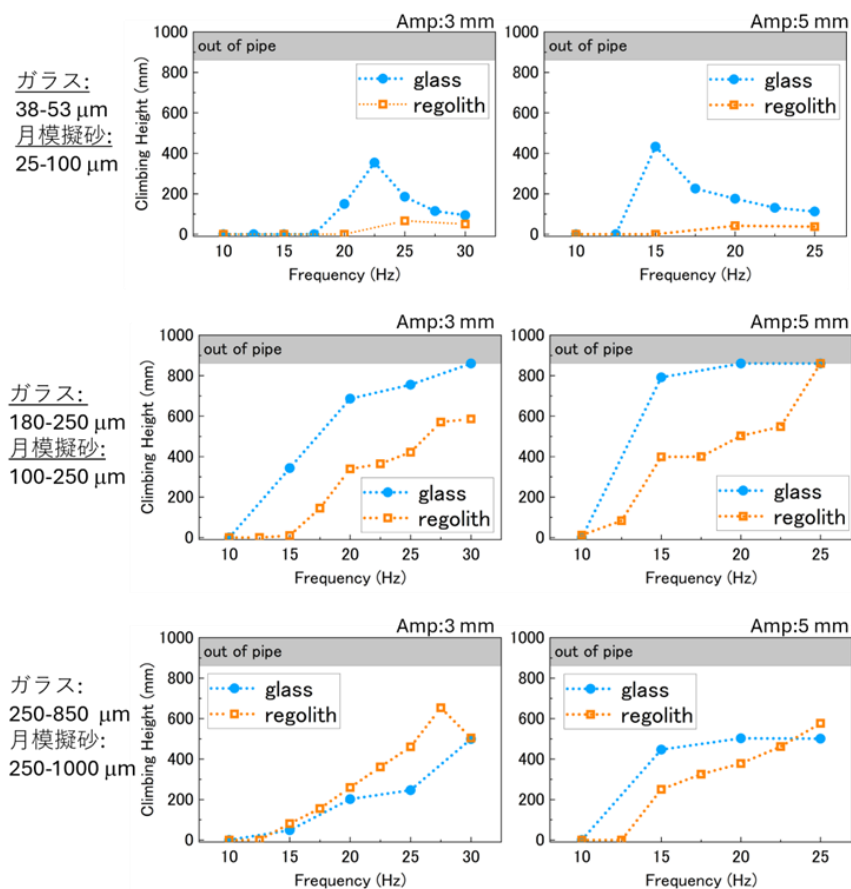


図1 各粒径のガラス粒子と月模擬砂の搬送高さ

(研究経過並びに成果報告)

図1より粒径毎に搬送高さが大きく異なることが確認できた。特に、小粒径粒子では付着力の影響が強く、粒子同士が凝集したり、パイプ内で粒子同士のjammingを起こしたりするなどの影響により、全体的に搬送高さが低下した。非球形の月模擬砂についてはその影響はさらに大きく、その小粒径粒子は殆ど上昇しないことが確認できた。一方、大粒径粒子についても、中粒径の粒子と比較すると搬送性能が低下することが確認でき、これは相対的に重力の影響が大きくなったためと考えられる。また、大粒径粒子では、ガラス粒子と月模擬砂で同様の搬送高さが得られた。粒径が大きくなることで、粒子形状の効果が相対的に小さくなったためと考えられる。このように、粒径が変化することで粒子に作用する力のバランスが変化し、その搬送特性に差が生じることが確認できた。この差を利用することで粒子の分級が可能であると考えられる。

次にレーザ散乱式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル(株) MT3300II）を使用して、搬送高さの違いによる分級の効果について測定を行った。中粒径の粒子（100-250 μm ）と大粒径の粒子（510-700 μm ）を1:1の体積割合で混合した粒子サンプルを使用して搬送試験を行い、回収された粒子の粒度分布を測定した。図2に示すように、400 mmという比較的低い搬送高さの場合は、中粒径でも大粒径でも十分に搬送できるため、搬送・回収された粒子の粒度分布は初期分布から殆ど変化はなかった。しかし、より長いパイプを使用して試験を行ったところ、大粒径側のピークのみを持つ粒度分布の粒子が回収されることが確認できた。また、搬送開始直後は2つのピークを持つ分布となっているが、十分な時間が経過した後では中粒径側のピークが減少して、大粒径側のピークが大きくなっていることが分かる。大粒径側のピークが大きくなった理由として、振動場中で小さい粒径をもつ粒子が大きい粒径の粒子下方へ移動するBrazil nut effectが働いたものと考えられる。このように、搬送特性の違いを利用して分級が可能であることが分かった。

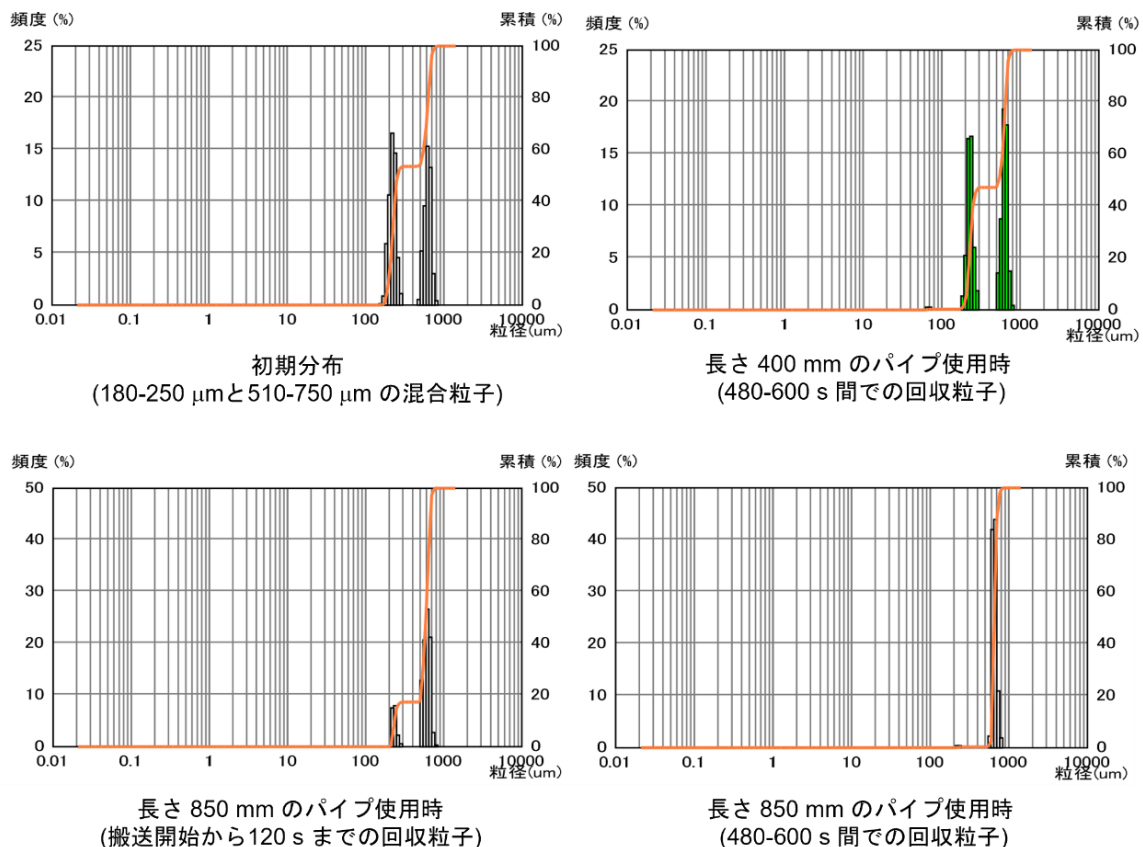


図2 100-250 μm と510-700 μm の粒度分布をもつ粒子を混合させたサンプルの粒度分布と、各条件で搬送・回収されたサンプルの粒度分布（パイプ長さを400 mmと850 mmで変更）

(研究結果報告)

本研究では、パパニコロウ染色された標本を撮影したRGB画像から、4種類の色素のそれぞれの色素量を推定する手法の確立とそれを用いて推定された色素量が子宮頸癌の前癌病変である子宮頸部多発嚢胞性病変 (LEGH) 細胞と正常頸管腺 (EC) 細胞の分類に有用であることを検証することを目的としている。RGB値から4種類の色素を推定する本問題は劣決定問題であるため、解が一意に決まらない。数理最適化技術では、推定画像の事前知識を効果的に用いることで、適切な解を求めることができるため、画像復元などに対して高い性能を達成することが知られており、本研究では数理最適化に基づく色素量推定手法の構築を行った。

色素量マップは通常の画像と同様の区分的に滑らかであるという特性を持つが、それに加えて色素間にも相関を持つ。具体的には、細胞核に作用するヘマトキシリン (H) 色素と細胞質に作用するエオシン (EY), ライトグリーン (LG), オレンジG (OG) では異なる領域に値を持つ傾向がある。また、細胞核は標本内の微小領域にのみ存在するため、H色素量マップはスパースである。

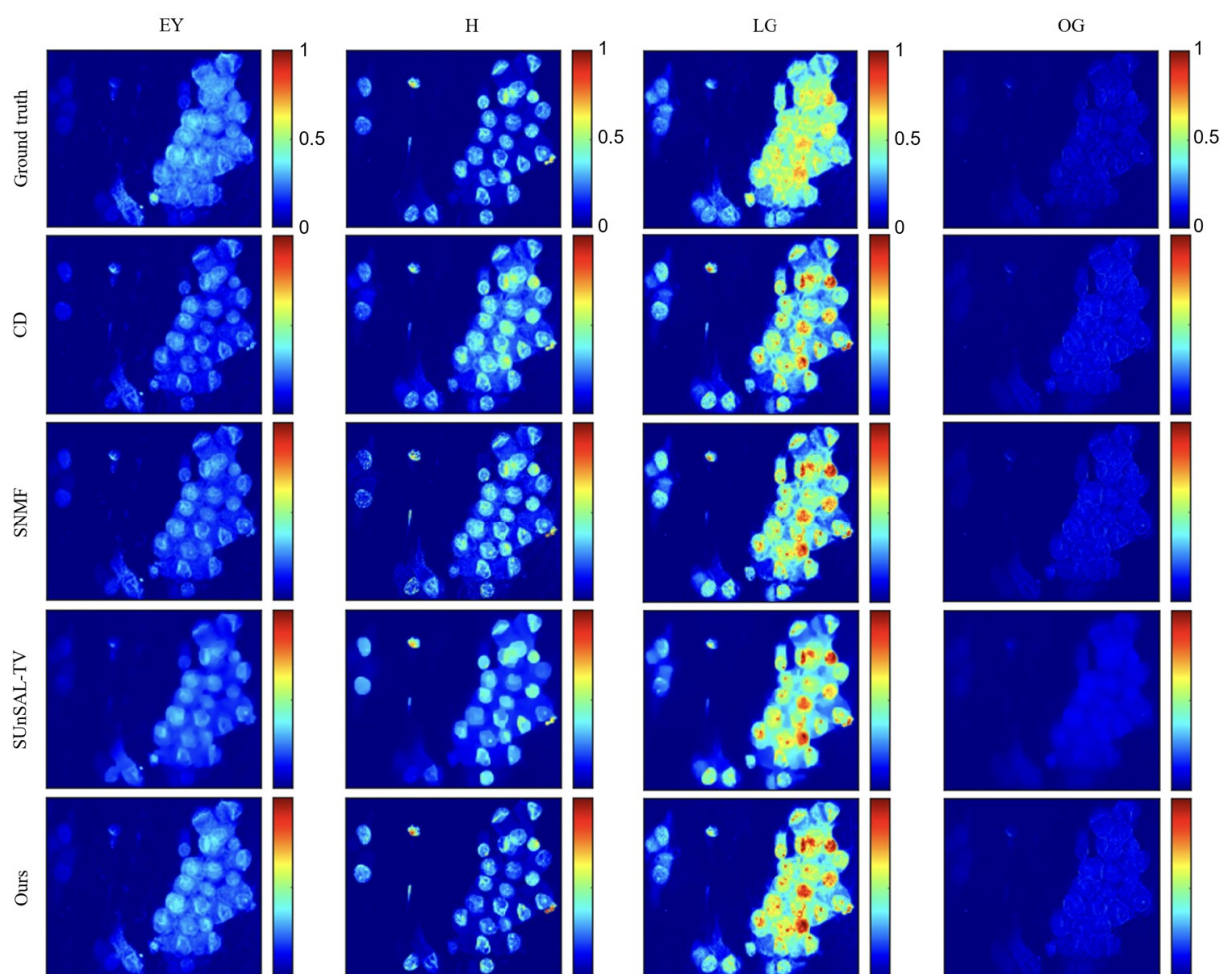


図1. 色素量マップ推定結果

(研究経過並びに成果報告)

この特徴を効果的に評価するために、まず本研究ではH色素量マップのみに対して重み付きL1ノルムを最小化する正則化関数を設計した。その後、RGB画像から効果的な色素量マップを推定する手法の構築を行った。この手法では、提案正則化関数に加えて画像内の区分的滑らかさを評価可能な正則化関数であるTotal Variation (TV) 正則化関数を用いることで、色素量マップの事前知識を効果的に利用した推定を達成できる。提案色素量マップ推定手法の性能評価実験では、図1のように既存手法と比べて特にH色素量マップの推定性能が高いことが確認された。これは、提案正則化関数によってH色素量マップのスパース性を独立して評価しているためであるといえる。

次に、パパニコロウ染色の色素量がLEGH細胞の識別に対して有用であるか、について確認し、推定色素量からEC細胞とLEGH細胞の識別を行う手法を構築した。まず、サンプル画像から推定された色素量を用いてEC/LEGH細胞の細胞質粘液に含まれる各色素量に対してマンホイットニーU検定を行った。これより、図2のように、推定されたEY, OG色素量がEC/LEGH細胞の識別に対して統計的有意差があることが確認された。その後、Fischerの線形判別によりEC/LEGH細胞間の決定境界を学習し、それに基づき画像内の各画素がEC/LEGH細胞かまたはそれ以外の領域かを出力するシステムを開発した。本システムは細胞質を効果的ECまたはLEGHに分類可能であり、今後、実際の病理診断現場での利用が期待される。

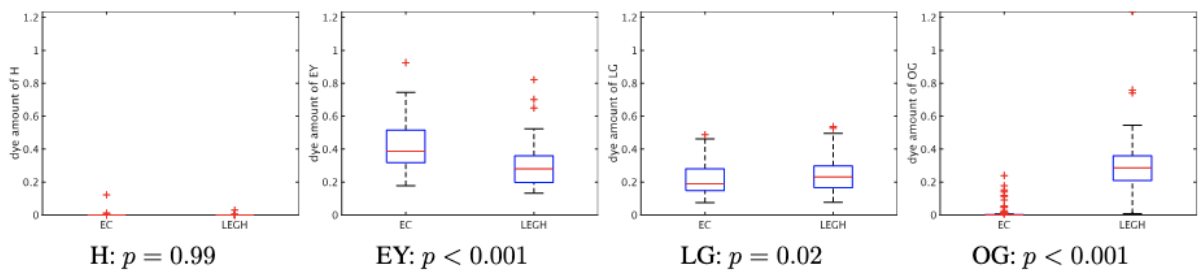


図2. マンホイットニーU検定によるp値と箱ひげ図。ここで、各サンプルは標本画像内の5×5の細胞質領域パッチに含まれる平均色素量である。

【研究業績】

1. **S. Takeyama**, T. Watanabe, N. Gong, M. Yamaguchi, T. Urata, F. Kimura, and K. Ishii, “Dye amount quantification of Papanicolaou-stained cytological images by multispectral unmixing: spectral analysis of cytoplasmic mucin,” *Journal of Medical Imaging*, Vol. 12, Issue 1, 017501, Dec. 2024.
2. N. Gong, **S. Takeyama**, F. Kimura, and M. Yamaguchi, “Stain Unmixing for Papanicolaou RGB Image Using Sparsity and Total Variation Regularization,” 情報フォトンクス研究討論会2024, July 2024.
3. N. Gong, **S. Takeyama**, F. Kimura, M. Yamaguchi, “Papanicolaou stain unmixing for RGB image using sparsity and total variation regularized optimization,” *Optics & Photonics Japan*, Nov. 2023.

7. メソポーラスAu基板を用いた高感度キラル識別法の開発

早稲田大学 総合研究機構 主任研究員（研究院講師） 中川 鉄馬

（研究結果報告）

医薬品などの分子において重要な「キラリティ」（左右非対称性）は、一方のキラリティに偏っている生体（例えば、生体内のアミノ酸はL体、糖はD体のみが存在）に対して作用することからその薬理作用を理解する上で鍵となる。例えば、キラリティを持つ医薬品であるサリドマイドは、R体のサリドマイドが鎮痛・催眠作用、S体のサリドマイドが催奇形性を示し、同じ分子であってもキラリティにより毒にもなれば薬にもなる為、安全性の観点からそのキラリティを識別することは重要である。

キラリティの識別は、円二色性分散計や旋光計を用いてキラル光学的性質（円二色性・光学活性）を測定することにより行うことができる。しかしながら、円二色性分散計や旋光計を用いたキラル光学測定の実感度は低く、測定のためには多量の試料が必要となる。

本研究では、分子程度の大きさの細孔を多数持つ「メソポーラスAu基板」を作製し、この基板にレーザー光を照射することにより、そのナノ細孔内に分子程度の大きさの高強度電場を励起する（表面増強）。また、ナノ細孔表面のAuの結晶面をキラルな結晶面が露出するように精密にデザインすることにより、ナノ細孔内に形成される高強度電場にキラリティを付与する。これにより、キラルな高強度電場を用いた表面増強ラマン散乱（SERS）によるキラル識別を実現する。2024年度は、分子のキラリティを識別するキラルセンサへの応用を見据え、作製したメソポーラスAu薄膜の物性及び、光学的・電気化学的なキラル識別の実証を検討した。これまでの検討の中で、キラルな有機化合物であるシステインを添加したAuイオンの電解質溶液から、キラルな構造を有するAuナノ構造をメソポーラスAu基板上に電解析出することに成功した。この膜の円二色性を円二色性分散計により測定した所、L-システインとD-システインを添加した場合で、鏡像関係にあるピークを示す円二色性が観測された。より大きな円二色性を示すAuナノ構造を得るためには、システインを添加したAuイオンの電解質溶液を用いた電解析出において、温度、濃度や成膜ポテンシャルといった単純なパラメータに加え、キラルなシステインとAuイオンの相互作用が重要であることが示唆された。電解質溶液中におけるシステインとAuイオンの相互作用を評価するために、電解質溶液のUV-Vis、円二色性を測定した（図1）。これらの検討により、キラル識別能が高いと予想される、より大きな円二色性を示すAuナノ構造を得るための条件を明らかにすることに成功した。

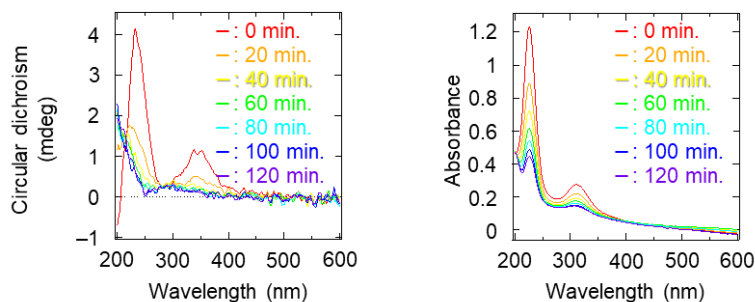


図1 電解質溶液のUV-Vis、円二色性

(研究経過並びに成果報告)

また、2024年度は、合成したメソポーラスAu基板上において、測定物質であるキラルなアミノ酸のSERSを測定した (図2)。図2に示すように、DIWに溶解したフェニルアラニン溶液を用いてSERS信号を測定した。L-システインを用いてメソポーラスAu基板上に合成されたキラルなAuナノ構造体において、フェニルアラニンのキラリティに応じてSERS強度が明確に異なることが観察された。これらの結果は、分析対象分子とキラルAuナノ構造体との相互作用がエナンチオ選択的であり、異なるキラル認識挙動を示す (キラル識別に成功している) ことを示唆している。

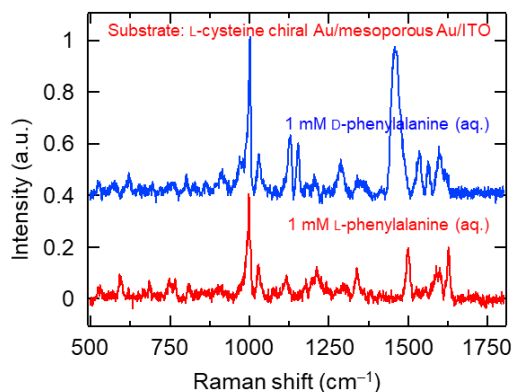


図2 メソポーラスAu基板を用いたSERS測定。

【研究成果一覧】

- [1] 【国際会議・招待講演】 **Kenta Nakagawa**, “Synthesis of chiral Au nanostructures on mesoporous Au substrates for enhanced chiral sensing applications”, 5th International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania 2024), September 2024 (On-line)
- [2] 【国際会議・ポスター発表】 Junhe Wang, **Kenta Nakagawa**, Yuta Shiga, Olga Guselnikova, Takuya Nakanishi, Yusuke Yamauchi, Toru Asahi, “Chiral Discrimination via Raman Spectroscopy on Chiral Gold Nanostructures Combined with Mesoporous Substrates”, 34th International Symposium on Chirality (Chirality 2024), August 2024 (Kyoto, Japan.)
- [3] 【国際会議・ポスター発表】 Yuta Shiga, **Kenta Nakagawa**, Junhe Wang, Olga Guselnikova, Takuya Nakanishi, Yusuke Yamauchi, Toru Asahi, “Optimization of electrodeposition conditions for chiral Au nanostructures on mesoporous Au films”, 34th International Symposium on Chirality (Chirality 2024), August 2024 (Kyoto, Japan.)
- [4] 【国内学会・ポスター発表】 Junhe WANG, **Kenta Nakagawa**, Yuta Shiga, Takuya Nakanishi, Yusuke Yamauchi, Toru Asahi, “Synthesis of Chiral Gold Nanostructures on Mesoporous Gold Substrates for Chiral Discrimination by surface-enhanced Raman Spectroscopy”, 分子研研究会「キラリティが関連する動的現象」, 2025年3月 (岡崎市、日本)
- [5] 【国内学会・ポスター発表】 Junhe WANG, **Kenta Nakagawa**, Yuta Shiga, Takuya Nakanishi, Yusuke Yamauchi, Toru Asahi, “Synthesis of Chiral Gold Nanostructures on Mesoporous Gold Substrates for Chiral Discrimination by surface-enhanced Raman Spectroscopy”, 2025年第72回応用物理学会春季学術講演会, 2025年3月 (野田市、日本)

第67回贈呈分（2024年度）

8. 力覚フィードバックを通じた高次元空間認知理論に関する研究

早稲田大学 理工学術院先進理工学研究科 博士後期課程・助手 五十嵐 治雄

(研究結果報告)

近年、ビッグデータ及び人工知能の普及や測定技術の発展によって、高次元データが至るところに現れるようになった。こうしたデータは次元削減によって可視化されるが、次元削減はデータの欠落やブラックボックス化を伴う。そこで、高次元データをより直接的かつ直感的に提示し観察するためのシステムに関する研究が盛んに進められている。

高次元データを直接提示する標準的な方法が、幾何学的投影による可視化である。3次元空間の情報を2次元の写真や映像に投影するメカニズムを高次元に適用することで、高次元データを、その幾何学的特徴を維持したまま3次元や2次元の映像として可視化できる。こうした投影図に幾何学的回転を加え様々な方向から観察することで、観察者は高次元データの幾何学的特徴を把握することができる。

幾何学的投影による可視化が抱える課題の一つは、投影図を理解することの困難さである。高次元データに幾何学的回転が加わると、投影図は幾何学的投影が定める法則に従って、自然現象や他の可視化手法には見られない変形を見せる。こうした映像をユーザに理解させるために、これまでインタラクティブなインタフェース構築やVR技術の活用といったアプローチが試みられてきた。

本研究では、ユーザが高次元空間に定義されたデータ構造との接触を力覚によって知覚できるマルチモーダルインタラクションシステムを構築し、システムを用いた実験によって人の高次元空間認知能力を検証することを目的とする。人は3次元の物体に対して、触れたり掴んだりして物体の輪郭をなぞり、反力を力覚で知覚することで物体の形状を把握している。そこで本システムでは、左右の手に一つの4次元座標を制御させることで4次元の力覚フィードバックを実現し、4次元データに手で触れるかのようなインタラクションによって4次元形状を知覚することを可能にする。本研究の活用によって、高次元データを扱う様々な分野における研究の加速が期待される。

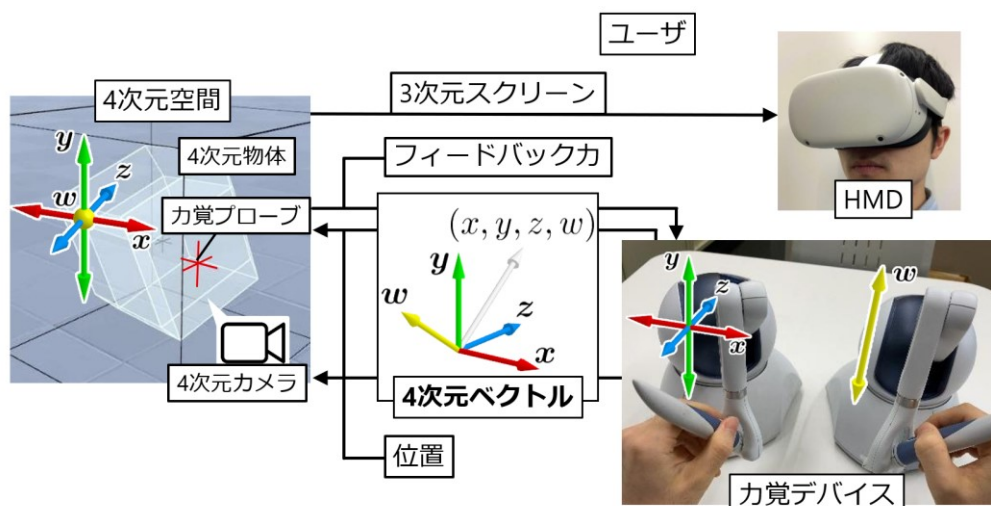


図1. システム構成

(研究経過並びに成果報告)

本システムの構成を図1に示す。ユーザはHMD (Meta Quest 2)を被り両手にハプティックインタフェース (Phantom Omni) のスタイラスを握って3次元VR空間に没入する。システムは4次元空間 (x, y, z, w) をシミュレートし、 w 軸に沿った3次元空間 (x, y, z) への投影によって4次元空間を3次元スクリーンに描画する。ユーザが4次元空間の3次元投影を観察しながら左手のスタイラスを動かすと、4次元空間内の力覚プローブが追従して4次元空間の (x, y, z) 部分空間を移動する。更に、ユーザが右手のスタイラスを上下に動かすと、プローブは投影によって隠れた w 軸方向へ移動する。プローブと4次元オブジェクトとの接触によって生じる4次元フィードバック力 (x, y, z, w) は、 x, y, z 成分と w 成分に分解されそれぞれ左右のスタイラスに反映される。このようにして、ユーザは両手のスタイラスによって4次元プローブを制御する。

4次元オブジェクトとの接触インタラクションは以下のように計算される。触覚プローブの制御に用いる4次元座標は、2本のスタイラスの座標 $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2)$ を統合した座標 (x_1, y_1, z_1, y_2) として得られる。接触インタラクションによって生成される4次元フィードバック力ベクトル (x, y, z, w) は、逆変換によって2本のスタイラスの反力 $(x, y, z), (0, w, 0)$ に反映される。

ユーザの触覚インタフェースによって制御される入力座標は、4次元空間内の仮想カーソルの座標に反映され、これらの座標は触覚プローブによって追跡される。カーソルの座標を p_c 、プローブの座標を p_p とする。カーソルが4次元空間内の多胞体の表面を通過しようとする時、プローブの挙動は多胞体表面に拘束され、フィードバック力が $p_c - p_p$ として計算され、触覚インタフェースに提示される。

力覚フィードバックが物体の形状を適切に表現できることが、評価実験を通して検証された。被験者は図2に示す6種類の正多胞体とのインタラクションを通して、触覚から物体の種類を判別することができるようになった。今後の研究では、より多様な手法で4次元空間を表現するシステムを構築することで、人の高次元空間認知能力をより詳細に調査することを目指す。

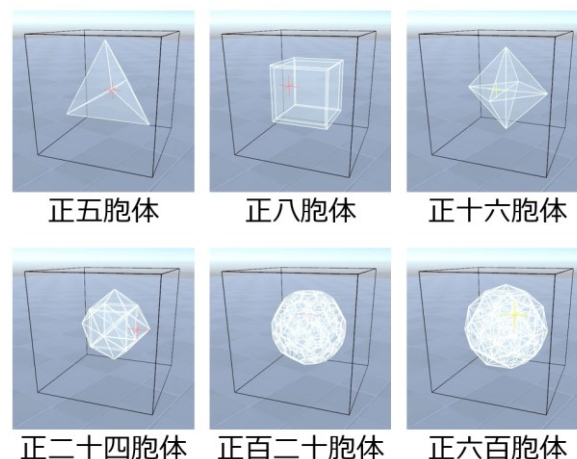


図2. 6種類の正多胞体とのインタラクション

(研究成果)

[1] 五十嵐治雄, 澤田秀之: 力覚による接触感覚提示を伴う4次元空間インタラクションシステムの構築, 情報処理学会 第86回全国大会, Vol. 4, pp. 5-6, 2024.

[2] Haruo Igarashi, Daiki Kido, Yutaka Ishii, Yasuhiro Niwa, Atsushi Okamoto, and Masao Kimura. Visualization of four-dimensional X-ray absorption fine structure data using a virtual reality system. Journal of Synchrotron Radiation, Vol. 32, No. 1, pp. 162-170, Jan 2025.

(研究結果報告)

1. 研究背景と目標

本研究は、磁性体を用いた光メタ表面構造において、磁気光学効果と高品質係数の光共振モードを融合することで、高効率な非相反光制御を実現することを目的として開始された。「磁性体に光のカイラル構造を与えることで、偏光に依存しない非相反透過（磁気カイラル効果）を増強できる」という仮説のもと、周期構造にミラー対称性を破る摂動を導入し、その光応答を観測・解析することで、実験的に実現することを目指した。この研究は、非相反光学素子の小型・高集積化に資するものであり、光通信やナノフォトニクス分野における応用が期待される。

2. 研究の実施状況と進め方

2.0 研究方針の見直しと意義の再整理

当初の目標としていた「磁気カイラルメタ表面による偏光非依存型の非相反光制御」の最終的な実現には現段階では至っていない。しかしながら、本研究で用いた単層・非カイラルな磁気光学メタ表面においても、BIC構造の共鳴性と磁場制御を組み合わせることで、偏光状態の操作や一方向導波共振の誘導など、極めて興味深い光応答が得られた。これは、カイラル性を持たないシンプルな構造においても、高度な光機能制御が可能であることを示唆するものであり、従来の設計指針とは異なる新たなアプローチとして学術的に意義深い成果である。加えて、本研究で確立されたナノ加工技術や共振特性の解析手法は、将来的により複雑なカイラル構造や多層メタ表面へと展開可能であり、磁気カイラル効果の実証に向けた重要なステップとなることが期待される。

2.1 実験研究

実験面では、磁性体であるガーネット材料（YIG）を用いた高品質な単層ナノ構造の作製に取り組んだ。YIGは非常に硬質かつ化学的に安定であり、従来のナノ加工プロセスでは加工が困難であるが、本研究ではドライエッチング条件を最適化することで、高アスペクト比かつ再現性の高い周期構造の形成に成功した。加工後にはレジスト残渣の除去が課題となったが、複数の除去方法を比較検討し、構造のクリーン化を達成した。得られた構造に対して近赤外域の反射スペクトル測定を行い、BICおよび準BICに由来する共振応答の観測を試みた。

2.2 数値計算

数値解析では、磁気光学効果がメタ表面におけるBICおよび準BICモードに与える影響を詳細に評価した。磁場によって誘電率テンソルが変化することで構造対称性が破れ、遠隔場の偏光分布が運動量空間で制御可能になることを確認した。これにより、トポロジカルチャージの変化や、一方向導波共振（Unidirectional Guided Resonance: UGR）の発現、さらには任意偏光状態の生成といった物理現象の実現可能性が示された。

本研究で得られた知見は、今後より高度なカイラル構造設計や磁気光学機能の高次制御に応用可能であり、磁気カイラル効果のさらなる理解とデバイス応用に向けた理論的基盤を提供するものである。

(研究経過並びに成果報告)

3. 研究結果

本研究では、YIGを用いたメタ表面において、BICと磁気光学効果の融合により、新しい非相反現象や機能の創出を目指した。以下の3つの主要な成果が得られた。

3.1. YIG単層メタ表面の作製と共振応答の観測

まず、図1(a, b)に示すようなデザインに基づき、YIG薄膜を基板とする単層ナノ周期構造を実際に作製した(業績[3-7])。図1(c)は、ドライエッチングにより得られたエアホール構造を示しており、ナノスケールで均一かつ高精度な加工が実現されていることが確認できる。この構造に対して近赤外領域での反射率スペクトルを測定した結果、図1(d)に示すように、明瞭な共振ピークが観測された。これらは設計した構造共振に起因するものであり、YIG単層メタ表面におけるBIC/準BICモードの実験的実証として初めての成果である。

3.2. 準BIC制御による任意偏光状態の生成(業績[1-2])

準BIC構造を有する磁気光学メタ表面において、磁場の印加方向を変化させることで、共振モードの遠隔場偏光分布が劇的に変化することを数値的に示した。特に、偏光状態の変化は運動量空間(k空間)におけるトポロジカルチャージの出現や分裂と密接に関係している。図1(f)は、磁場が無い場合に得られた偏光分布であり、 Γ 点に整数のトポロジカルチャージ(-1)が存在する様子を示している。一方、図1(g)は、x方向(磁場の方位角 $\theta = 0^\circ$ 、磁場の仰角 $\phi = 0^\circ$)に磁場を印加した場合の偏光分布であり、トポロジカルチャージが左円偏光と右円偏光の1/2チャージに分裂していることが確認された。このような現象は、YIGの磁気光学効果によって誘電率テンソルが非対称化することによって起因している。YIGの誘電率テンソルは、外部磁場の方向(θ, ϕ)の方向に依存して以下のように表される：

$$\hat{\epsilon} = (\epsilon, -ig_0\sin\phi, ig_0\sin\theta\cos\phi; ig_0\sin\phi, \epsilon, -ig_0\cos\theta\sin\phi; -ig_0\sin\theta\cos\phi, ig_0\cos\theta\sin\phi, \epsilon)$$

ここで、 ϵ はYIGの実効誘電率、 g_0 は磁気光学効果を示す係数。このテンソルの非対角成分が導入されることで、光の偏光状態を操作する新たな自由度が得られる。実際に図1(h)では、磁場方向を変えることで得られた任意の偏光状態を可視化しており、同様に図1(i)では、その際の共振モードのQ値の変化を示している。

このように、磁場方向の精密な制御により、任意の偏光状態を設計できるだけでなく、共振強度や方向性を空間的に制御可能であることが示された。これらの知見は、将来的に偏光変調器、磁場センサーなど応用へと発展する可能性を示している。

3.3. 準BICモードの導入による一方向導波共振の実現

図1(e)に示したメタ表面構造を用い、周期性を保ちながら磁気光学効果を加えることで、理想的なBICモードを準BICへと変化させている。磁気光学効果により、誘電率テンソルが磁場の方向に依存して変化するため、この構造と組み合わせることで一方向性の光伝搬が可能となる。図1(j)および(k)は、上方向および下方向への放射における偏光分布を示しており、上下方向で異なる偏光成分が励起されること、すなわち非対称な光放射が実現されていることを明示している。さらに、図1(l)は、運動量空間上の特定波数点($k_x = k_y = -0.01 \cdot 2 \cdot \pi/a$)における電場分布を示しており、共振モードがメタ表面の上方向だけ放射する様子が視覚的に確認できる。この部分の結果については、国内学会や国際会議での発表を通じて、順次公表を進めていく予定である。

(研究経過並びに成果報告)

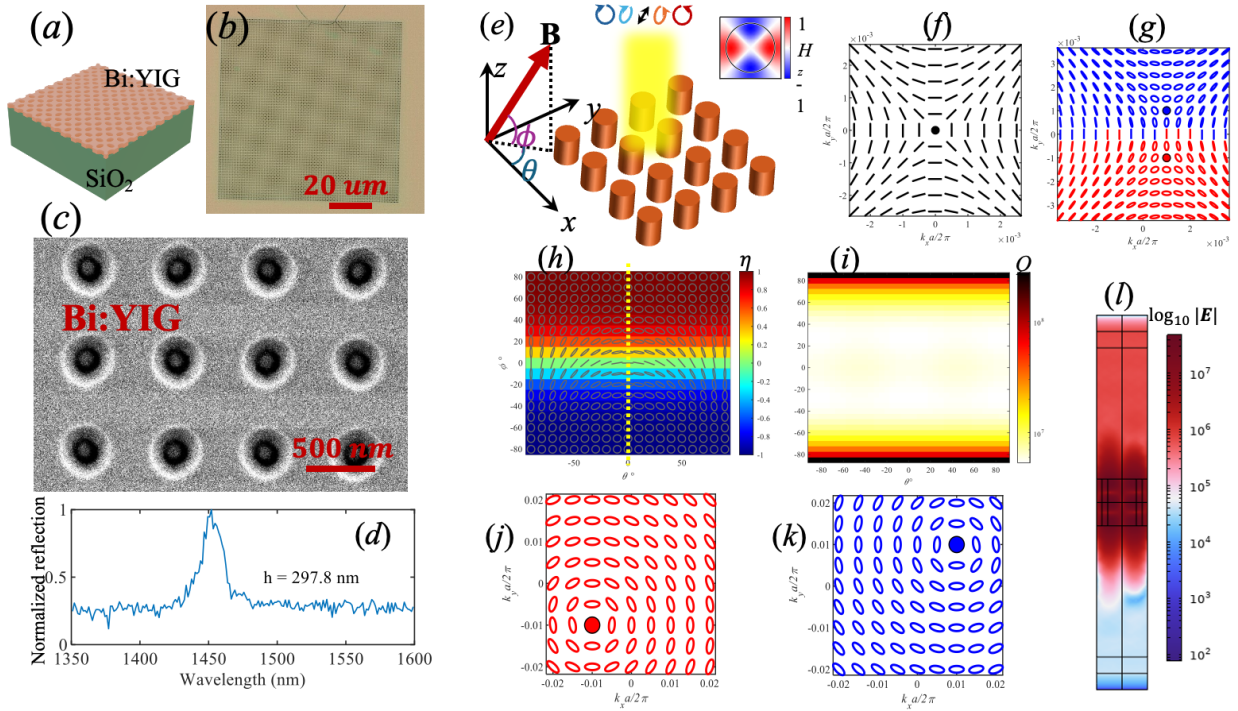


図1. 実験と数値計算結果の概要。ナノファブリケーションおよび光学測定：(a)、(b)：単層メタ表面の設計図および実際に作製された構造。(c)：ファブリケーションにより得られたエアホール構造のナノパターン。(d)：光学測定により取得した反射スペクトル。数値計算・偏光制御：(e)：本研究で検討したメタ表面構造と、対応するBICモードの模式図。(f)：磁場が無い場合のBICモードにおける運動量空間の偏光分布。 Γ 点に整数のトポロジカルチャージが現れる。(g)： x 方向に磁場を印加した場合の偏光分布 ($\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$)。左円偏光(青)と右円偏光(赤)のハーフチャージが分離する様子を示す。(h)：磁場方向に応じた Γ 点での偏光状態の変化。(i)：磁場方向に対するQ値の変化。数値計算・UGR：(j)：上方向への放射における偏光分布。(k)：下方向への放射における偏光分布。(l)：UGRモードの電場強度分布 ($k_x = k_y = -0.01 \cdot 2 \cdot \pi/a$)。

4. これからの展望

今後は、得られた共振構造に対して外部磁場を印加し、ファラデー回転や非相反透過の磁場依存性を詳細に評価することで、磁気カイラル効果の検証を進める。また、構造の二層化や磁気Moiréパターン導入により、さらに高い制御自由度と機能性の向上を目指す。

5. 業績リスト

国内学会

- [1] Siyuan Gao, Satoshi Iwamoto, Yasutomo Ota, Investigation of controllable quasi-BIC modes in magneto-photonic crystals under external magnetic field, 18a-A33-3, 2024年第85回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)
- [2] 高 思源、陸 広泰、岩本 敏、太田 泰友, 外部磁場による磁気光学BICメタ表面の輻射場の偏光制御, 15p-K506-4, 2025年第72回応用物理学会春季学術講演会 (2025)
- [3] 谷口 公太、山家 健、佐藤 大介、高 思源、吉見 拓展、大槻 秀夫、岩本 敏、太田 泰友, 単結晶イットリウム鉄ガーネットを母材としたフォトニック結晶ナノ共振器の作製と光学評価, 10p-N221-6, 2025年第86回応用物理学会秋季学術講演会 (2025)
- [4] Siyuan Gao, Kota Taniguchi, Yambe Takeru, Hironobu Yoshimi, Satoshi Iwamoto, Yasutomo Ota, Fabrication and optical characterization of near infrared metasurfaces based on monocrystalline yttrium iron garnet thin films, 9a-N102-10, 2025年第86回応用物理学会秋季学術講演会 (2025)

(研究経過並びに成果報告)

国際学会

[5] Siyuan Gao, Kota Taniguchi, Takeru Yambe, Satoshi Iwamoto, Yasutomo Ota, All-dielectric Magneto-optical Metasurfaces Exhibiting Giant Faraday Rotation Utilizing Bound States in the Continuum, IM4B.1, Optica Advanced Photonics 2025 (2024)

[6] 谷口 公太、北井 達也、山家 健、高 思源、岩本 敏、太田 泰友, イットリウム鉄ガーネットを母材としたH1型フォトニック結晶ナノ共振器の作製, 19a-A33-6, 2024年第85回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)

[7] 山家 健、北井 達也、谷口 公太、高 思源、今村 陸、熊崎 基、藤井 瞬、田邊 孝純、岩本 敏、太田 泰友, イットリウム鉄ガーネットに基づく磁気光学マイクロディスク共振器の作製と評価, 19a-A33-7, 2024年第85回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)

(招待講演)

[8] K Taniguchi, T Kitai, T Yambe, S Gao, S Iwamoto, Y Ota, Fabrication of Photonic Crystal Nanocavities based on Monocrystalline Yttrium Iron Garnet, P2_043, Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim (2024)

[9] T Yambe, T Kitai, K Taniguchi, S Gao, R Imamura, H Kumazaki, Shun Fujii, S Iwamoto, Takasumi Tanabe, Y Ota, Demonstration of Magneto-optical Microdisk Resonators Based on Yttrium Iron Garnet, P2_049, Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim (2024)

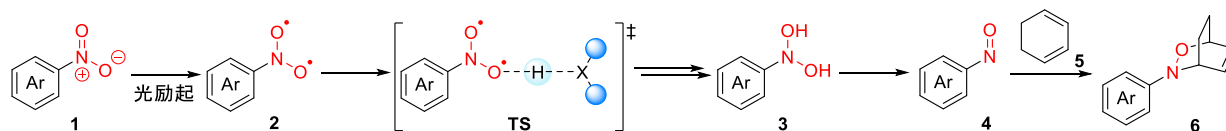
[10] Yasutomo Ota, Siyuan Gao, Tatsuya Kitai, Kota Taniguchi, Takeru Yambe, Satoshi Iwamoto, Giant Faraday rotation in magneto-optical metasurface ~ Si metasurface on a magneto-optical thin film for enhancing nonreciprocal polarization rotation ~, MATA 2024 (2024) (招待講演)

(研究結果報告)

1. ニトロアレーンの光励起を利用したニトロソDiels-Alder反応の開発

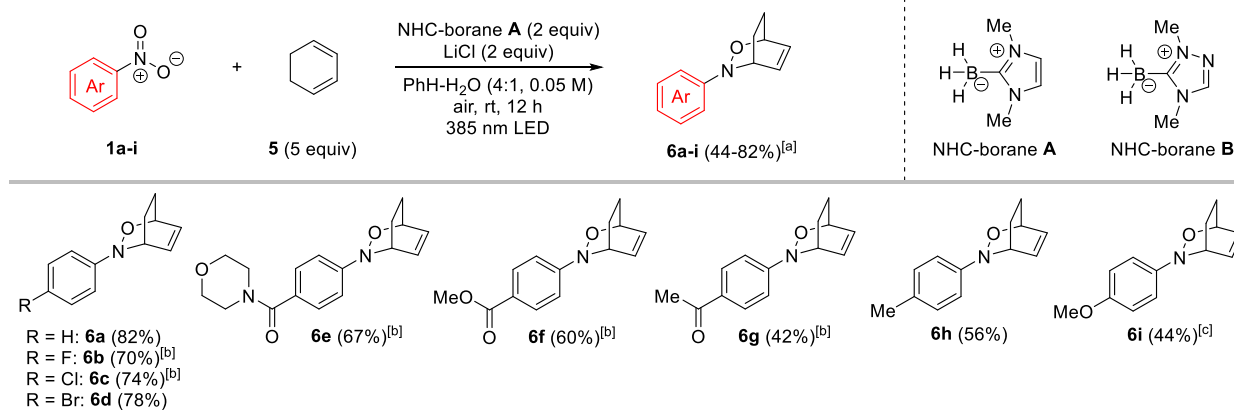
ニトロアレーン**1**は、最も入手容易な出発原料の一つであり、創薬や材料分野などで幅広く利用され、その環境調和的な変換反応の開発は持続可能社会の実現に重要である。しかし、その熱力学的安定性ゆえに、従来の有機合成では高温や有毒な遷移金属を利用する手法に限定されていた。そこで申請者は、ニトロアレーン**1**が、紫外光により光励起しビラジカル**2**へと変換される過程に着目した(図1)。ビラジカル**2**は、高反応性かつ不安定だが、適切な水素供与体により、TSのような遷移状態を介して*N,N*-ジヒドロキシアニリン**3**へと変換される。さらに、**3**より水が脱離すると、制御可能な反応種であるニトロソアレーン**4**へと変換できる。本研究課題では得られたニトロソアレーン**4**に対し、ジエン**5**が反応すれば合成中間体として有用なオキサジン**6**の合成法を開発した。

図1. 本研究課題の作業仮説



本作業仮説の元、様々な水素供与体を検討したところ、NHC-ボラン**A**を用いた際に、望みのオキサジン**6a**を82%の単離収率で得ることに成功した。なお、本反応は、ベンゼン-水の混合溶媒中で収率よく目的物が得られ、空气中で反応させることが重要であった。なお、LiClは、ニトロソDiels-Alder反応の加速に効果があると考えられる。得られた反応は、ハロゲンを含むニトロアレーン**1b-1d**に対し適用可能であり、オキサジン**6b-6d**を与えた。還元条件に弱いカルボニル基を有する基質にも本反応は適用可能であり、アミド、エステル、ケトンを含むオキサジン**6e-6f**を与えた。なお、これら電子求引基を含むニトロアレーンでは、NHC-ボラン**B**を用いた際に良好な収率で目的物が得られた。また、電子供与基であるメチル基を含む基質では、多少収率が低下するものの、目的のオキサジン**6h, 6i**が合成できた。

図2. 最適条件および基質適用性

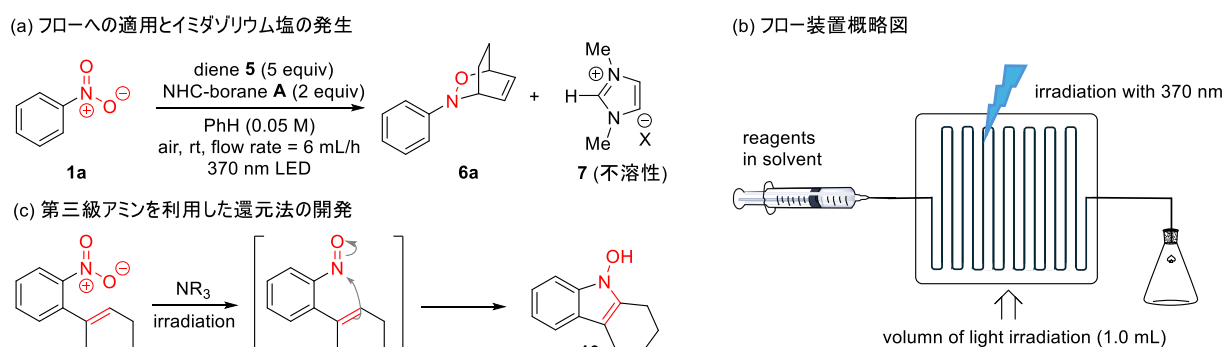


[a] Isolated yields. [b] NHC-borane **B** was used instead of NHC-borane **A**. [c] The concentration was 0.1 M.

(研究経過並びに成果報告)

続いて、フロー反応による大量スケールでの合成を検討した(図3a, b)。しかし、NHC-ボランAの反応後に生じるイミダゾリウム塩7が流路につまり、確立した反応条件ではフロー反応への適用が困難であった。すなわち、フロー反応では、細い流路に反応系を流すため、固体が生じる条件では適応が困難である。そこで新たな水素供与体として、第三級アミンに着目した。第三級アミンの α 位のC-H結合は、比較的弱い結合であり水素供与体として機能し、副生成物も塩とならないため新たな水素供与体として利用可能だと期待される。そこで、ニトロスチレン誘導体8を用いたモデル反応を検討した(図3c)。光照射下、第三級アミンを作用させると還元が進行し、ニトロソアレーン中間体9を経由したと考えられるヒドロキシインドール10が得られた。今後は、最適な第三級アミンを最適化し、ニトロソDiels-Alder反応へと適用する。

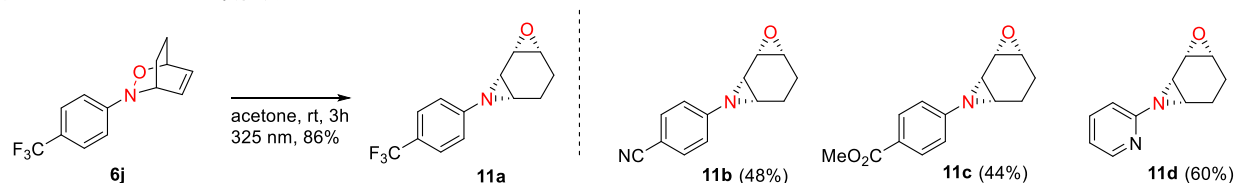
図3. フロー反応への適用と、水素供与体としてアミンの利用



2. オキサジンをを用いたエポキシアジリジン合成法の開発

得られたオキサジンの更なる利用に着目し、光励起によるN-O結合開裂に着目した(図4)。オキサジンのN-O結合は比較的強固であり、N-O結合開裂への開裂に利用された例は少ない。申請者は、トリフルオロメチル基を有するオキサジン6jが330 nm付近の紫外光吸収することに着目し、光エネルギーを用いたN-O結合開裂と光転位反応への応用を試みた。実際に、アセトン溶媒中、325 nmの光を照射すると転位反応が進行し、エポキシアジリジン11aが得られた。本反応は、ニトリル基やエステル基を有する基質でも進行し、目的物11b、11cを与えた。また、ピリジン誘導体11dの合成も可能であった。現在は、更なる基質適用性の拡張や反応機構の解析に向けた実験を行っている。

図4. エポキシアジリジンへの転位反応



以上、ニトロアレーンの光励起を利用したニトロソアレーンへの変換と続くニトロソDiels-Alder反応を開発し有用な合成中間体であるオキサジンの合成法を確立した。さらに、合成したオキサジンの光N-O結合開裂を開発し、ニトロアレーンの新たな利用法の開発に成功した。

成果報告

1. Taiki Kaneko, Rin Ito, Toshitaka Okamura, Takaaki Sato, "Photoinduced Reductive [4+2] Cycloaddition of Nitroarenes" *Org. Lett.* **2025**, 27, 2042-2048.
2. ○岡村俊孝、金子泰己、伊藤凜、佐藤隆章「光励起を用いた環境調和型ニトロアレーン還元法の開発と応用」第124回有機合成シンポジウム(2024年6月北海道札幌市)