


CAMT Newsletter


2022年1月31日 No.25

目次

- 1. 受賞・採択のお知らせ 1
- 2. シンポジウム・研究会等のお知らせ 2
- 3. 新論文のご紹介 2

1. 受賞・採択のお知らせ

 荒木 秀樹 教授が、軽金属学会の70周年記念功労賞を受賞しました。
この賞は、70周年を迎えた軽金属学会において、永年にわたり軽金属学の発展ならびに本学会の活動に顕著に貢献した者に授与されるものです。
詳細は、[こちら](#)をご覧ください。


 浜口 智志 教授が、第23回プラズマ材料科学賞の基礎部門賞を受賞しました。
この賞は、プラズマ材料科学の研究・開発において貢献し、顕著な業績をあげている者を顕彰するもので、基礎部門賞は、基礎分野の確立に関する業績・貢献に対し授与されます。

 芝原 正彦 教授が、「ASCHT2021 best poster award」を受賞しました。

「Molecular dynamics study on influences of water models on thermal resistance at the solid-water interface」

Zhiwen Jiang, Masahiko Shibahara

この賞は、The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flowにおいて、優秀なポスター発表した者に授与されるものです。

 藤原 邦夫 助教の研究提案が、宮田若手研究者研究支援制度の研究課題として採択されました。
宮田若手研究者研究支援制度は、宮田 彰久 株式会社中北製作所代表取締役社長のご寄付によって設立された大阪大学未来基金（宮田若手研究者研究支援事業）を財源とするものです。

1月12日（水）には、表彰式が開催され、宮田社長から表彰状が贈呈されました。

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。



工学研究科附属

アトミックデザイン
研究センター
Center for Atomic and Molecular Technologies

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

TEL:06-6879-7917

FAX:06-6879-7916

E-mail: info@camt.eng.osaka-u.ac.jp

http://www.camt.eng.osaka-u.ac.jp



大阪大学工学部 / 大学院工学研究科
School/Graduate School of Engineering, Osaka University

2. シンポジウム・研究会等のお知らせ



PiAI Seminar Series - Physics informed AI in Plasma Science - Winter Season

機械学習を含むデータ駆動科学とAIのプラズマ科学への応用に関するWEBセミナーです。

日時：2021年11月8日(月) から 2022年2月21日(月) 全11回 (残り3回)

主催：Satoshi Hamaguchi (Osaka University), Sadruddin Benkadda (Aix-Marseille University)

詳細は、[こちら](#)をご覧ください。

2022年5月から、Summer Season Seminarも予定されています。

2月7日(月)

“Runge-Kutta Physics Informed Neural Network (RK-PINN) for solving plasma PDEs with transient terms”

2月14日(月)

“Unsupervised classification of simulated data”

2月21日(月)

“Physics-informed neural network for elucidating electron swarm transport in weakly ionized plasmas”

3. 新論文のご紹介



Molecular dynamics study on influences of water models on thermal resistance at the solid-water interface

Zhiwen Jiang, **Masahiko Shibahara**

Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow ASCHT2021-298

🌟「ASCHT2021 best poster award」を受賞しました。

液体と接する固体面における界面熱抵抗は、巨視的な伝熱現象だけでなく、流体を用いた微小機械やマイクロデバイスの熱輸送においても重要となりますが、その理論予測は十分になされていません。本研究では、水分子モデルと圧力条件、さらに表面特性が水と接する固体面の界面熱抵抗に与える影響を示し、その要因について明らかにしました。



Effect of atomic-scale structures on thermal transport across solid-liquid interface: A molecular dynamics study

K. Fujiwara, **M. Shibahara**

Proceedings of The 8th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow ASCHT2021-154


固体と液体の界面において、固体結晶表面の欠陥が界面熱輸送（熱抵抗）に及ぼす影響に関して分子動力学を用いて研究しました。計算モデルとしてLennard-Jonesポテンシャルで相互作用する原子・分子を仮定し、表面欠陥（ステップや吸着原子）を構成する固体原子と流体分子との振動状態に起因するスペクトルに着目し、表面欠陥による熱抵抗低減のメカニズムを明らかにしました。今後、さらに複雑なモデルでの検証が期待されます。

 Defluorination and adsorption of tetrafluoroethylene (TFE) on $\text{TiO}_2(110)$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$

Jessiel Saron Gueriba, Nur Ellina Annisa Salehuddin, **Wilson Agerico Dino**, Kiminori Washika, Hiroshi Nakamura, Tatsumi Kawafuchi

Scientific Reports, Volume 11 (2021) 21551


Being able to join dissimilar materials allows design engineers to create new structures or parts with tailor-engineered properties, e.g., exhibiting high temperature resistance in one area and good corrosion resistance in another. Notable examples include polymer-metal composites used in various specialized applications. All these applications fundamentally start with polymer adhesion on metal surfaces. Here, we showed that metal oxide surfaces catalyze the formation of intermediate defluorinated tetrafluoroethylene (TFE) radicals, resulting in enhanced binding on the corresponding metal oxide surfaces. As expected, reactivity of the corresponding metal oxide surfaces depends on the oxygen coordination of metal surface atoms. Thus, introducing oxygen vacancies and non-ionizing radiations to form intermediate radicals could promote binding of polymers to metals and metal-oxide surfaces, allowing for better materials design.

 Defect interaction summary between edge dislocation and $\langle 112 \rangle$ -axis symmetric tilt grain boundaries in copper on activation barriers and critical stresses

Li Li, Lijun Liu, **Yoji Shibutani**

International Journal of Plasticity, Vol.149, 103153(January, 2022)


The interactions between edge dislocations and $\langle 112 \rangle$ -axis symmetric tilt grain boundaries (GBs) in copper have been investigated by atomistic simulations. Molecular dynamics simulations and the nudged elastic band method were implemented to investigate the atomistic reaction between the two defects and the activation energy required to trigger such an event in various stress or strain states. The results showed that although different GBs were introduced, the most common scenarios were dislocation absorption into the GB and transmission through the GB. In most cases, the leading partial dislocation was absorbed into the GB once these two crystallographic defects impacted. In contrast, the trailing partial dislocation played a crucial role in determination of the threshold reaction stress. From transition state theory, the reaction energy barriers showed a linear relationship with the resolved shear stress or strain state. The constant activation volume was in the range $22-53b^3$, where b is the Burgers vector. Furthermore, the corresponding strain rate sensitivities obtained through the activation volumes showed good agreement with the experiment data.

 Micro-compression of high oxygen doped single-crystal titanium along different orientations

X.Wang, S.Lu, B.Chen, J.Umeda, **Y.Shibutani**, K.Kondoh, J.Shen

Materials Science & Engineering A, Vol. 832, 142449 (2022)


To explore the deformation mechanism of α -Ti with high oxygen doping, micro-pillars of single crystal with orientations of near 0° , 45° , and 90° inclined to c-axis were fabricated via focused ion beam (FIB) milling from a high oxygen content commercial purity Ti (CP-Ti). The micro-pillars were loaded under quasi-static compression. Post-mortem analysis reveals that only prismatic slip activated for 45° and 90° oriented samples with their critical resolved shear stress (CRSS) values of about 457 MPa and 596 MPa, and only $\{10-11\}\langle c+a \rangle$ the first order pyramidal slip activated on the 0° sample with a CRSS of around 1019 MPa. The results suggest that the oxygen addition remarkably reduces the CRSS ratio between non-prismatic and prismatic slips of α -Ti. In addition, the results indicate that the Schmid law may not be applicable for α -Ti single crystal at micro-size level.

 Creep trajectory transition of a nonstationary viscoelastic model onto a single rate parameter

H. Tanaka, G. Yamanokuchi, **Y. Shibutani**

Physical Review E, Vol.104, 045001 (2021)

A system of three-variable differential equations, which has a nonstationary trajectory transition through the control of a single rate parameter, is formulated. For the nondimensional system, the critical trajectory creeps before a transition in a long-lasting plateau region in which the velocity vector of the system hardly changes and then diverges positively or negatively in finite time. The mathematical model well represents the compressive viscoelasticity of a spring-damper structure simulated by the multibody dynamics analysis. In the simulation, the post-transition behaviors realize a tangent stiffness of the self-contacted structure that is polarized after transition. The mathematical model is reduced not only to concisely express the abnormal compression problem, but also to elucidate the intrinsic mechanism of creep-to-transition trajectories in a general system.

 Auxetic vibration behaviours of periodic tetrahedral units with a shared edge

H.Tanaka, S.Asao, **Y.Shibutani**

Royal Society Open Science, Vol.8, 210768(2021)

A very low-frequency mode supported within an auxetic structure is presented. We propose a constrained periodic framework with corner-to-corner and edge-to-edge sharing of tetrahedra and develop a kinematic model incorporating two types of linear springs to calculate the momentum term under infinitesimal transformations. The modal analysis shows that the microstructure with its two degrees of freedom has both low- and high-frequency modes under auxetic transformations. The low-frequency mode approaches zero frequency when the corresponding spring constant tends to zero. With regard to coupled eigenmodes, the stress-strain relationship of the uniaxial forced vibration covers a wide range. When excited, a very slow motion is clearly observed along with a structural expansion for almost zero values of the linear elastic modulus.

 Blue Phase Liquid Crystals with Tailored Crystal Orientation for Photonic Applications

SeongYong Cho, **Masanori Ozaki**


Symmetry 13(9) 1584-1-1584-14

ディスプレイに應用されている液晶は、棒状の分子が一様に方向をそろえて自己組織的に配列していますが、その他にも多様な分子配列構造を作る液晶相が多く存在します。中でも、コレステリックブルー相（BP）液晶は、200～300nm程度の格子定数を持ち三次元的に結晶様に分子が配列すると同時に電場等に応答することから、次世代の光デバイスへの應用が期待されています。本論文では、このBP液晶の分子ならびに格子配列制御技術について紹介しています。特に、光配向技術を駆使して微細パターン配向構造を実現することにより、ボリュームホログラム素子などへの應用について紹介しています。

 Direction-Selectable Ultra-Highly Oriented State of Donor-Acceptor Conjugated Polymer Induced by Slow Bar Coating ProcessYuta Yabuuchi, Yu Minowa, Hirotake Kajii, Shusaku Nagano, Akihiko Fujii, **Masanori Ozaki**

Advanced Electronic Materials 7(9) 2100313-1-2100313-8

π 共役系高分子は、印刷法でトランジスタや太陽電池を作製することが可能な有機半導体ですが、その優れた特性を十分に引き出すためには、分子主鎖を所望の方向に高度に配向させる必要があります。本研究では、分子内にドナー部とアクセプター部をもつ π 共役系高分子を、印刷法の一つであるバーコート法により塗布配向させることにより、従来類似の方法で得られたものに比べて遙かに高い配向秩序を有する分子配向膜を得ることに成功しています。さらに、塗布速度や溶液濃度などの条件により、分子配向方向が異なるなど興味深い現象を見出しており、その配向機構を微小角入射小角X線散乱法などを駆使して解析しています。

 Orientation Control of 2D Perovskite in 2D/3D Heterostructure by Templated Growth on 3D PerovskiteGenya Uzurano, Nao Kuwahara, Tomoki Saito, Akihiko Fujii, **Masanori Ozaki**

ACS Materials Letters, 4 (2022) 378-384


doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00709

ペロブスカイト太陽電池は、印刷法で作製可能でありかつ高いエネルギー変換効率を得られることから、次世代の低コスト太陽電池として注目されています。しかしながら、最も重要な課題は安定性です。安定性向上のアプローチの一つとして、2次元配列ペロブスカイトの利用が検討されていますが、2D構造がキャリア輸送を阻害することから変換効率を犠牲にするデメリットがあります。本研究では、そのトレードオフを克服するために、3Dペロブスカイトの上に2Dペロブスカイトを積層するヘテロ構造を採用し、高効率を実現する下地3Dペロブスカイトの結晶方位を制御することにより、上部2Dペロブスカイトの面配列方位を制御することに成功し、高効率化と安定性との両立の可能性を報告しています。

 Growth of Acetaminophen Polymorphic Crystals and Solution-Mediated Phase Transition from Trihydrate to Form II in Agarose GelAkari Nishigaki, Mihoko Maruyama, Shun-ichi Tanaka, Hiroshi Y. Yoshikawa, **Masayuki Imanishi**, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Kazufumi Takano


Crystals 11(9) 1069-1-1069-12

アセトアミノフェン結晶について、アガロースの作用によって三水和物からII型への溶媒媒介転移が遅れることがわかりました。当該成果は、アセトアミノフェン結晶の結晶多形制御につながると期待されています。

 Propagation of threading dislocations and effects of Burgers vectors in HVPE-grown GaN bulk crystals on Na-flux-grown GaN substratesT. Hamachi, T. Tohei, Y. Hayashi, **M. Imanishi**, S. Usami, Y. Mori, N. Ikarashi, A. Sakai

Journal of Applied Physics 129(22) 225701-1-225701-19


Naフラックス法で作製したGaN結晶を種結晶として、HVPE法で厚膜した結晶中に存在する転位について、その伝播モルフォロジーと成分を多光子励起フォトルミネッセンス顕微鏡や透過型顕微鏡により詳細に分析しました。

 Low-energy Ar⁺ and N⁺ ion beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisilazane for the formation of nitrogen containing SiC and carbon containing SiN films

S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi

PLOS ONE, 16 (2021) e0259216.


イオンビーム誘起CVD(IBCVD)技術は、各種金属の酸化膜の成膜、ナノスケールの立体構造形成、磁気媒体の開発、などの多方面で利用されています。近年、ヘキサメチルジシランまたはヘキサメチルジシロキサンを原料にしてIBCVD技術を用いると、それぞれ炭化ケイ素または酸化ケイ素が成膜できることが報告されました。一方、ヘキサメチルジシラザンは、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルジシロキサンとよく似た分子構造を持っています。しかしながら、ヘキサメチルジシラザンを原料に用いたIBCVD実験は、これまでは行われておりませんでした。本研究では、基板にヘキサメチルジシラザンを吹き付けつつ、そこに100eVの窒素イオンビームを照射することによりIBCVD反応を誘起すれば、窒化ケイ素の成膜が可能であることを実証しました。

 Low-energy O⁺ ion beam induced chemical vapor deposition using tetraethyl orthosilicate for silicon dioxide film formation

S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, K. Murai, M. Kiuchi

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 511 (2022) 113-117.


前述の論文のように、さまざまな原料を用いたIBCVD技術による成膜実験が行われています。一方、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)は、可燃性が低く、比較的安全に取り扱うことができるため、酸化ケイ素の成膜の原料として用いられています。しかしながら、TEOSを原料に用いたIBCVD実験は、これまでは全く行われておりませんでした。我々は、0.6sccmの流量でTEOSを基板に吹き付けつつ、そこに100eVの酸素イオンビームを照射することによりIBCVD反応を誘起すれば、炭素をほとんど含有しない酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証しました。

 Low-energy O⁺ ion beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisilane or hexamethyldisilazane for silicon dioxide film formation

S. Yoshimura, S. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Kiuchi

AIP Advances, 11 (2021) 125328.


ヘキサメチルジシランとヘキサメチルジシラザンは、プラズマCVDなどによる炭化ケイ素と窒化ケイ素の成膜の際の原料として利用されています。我々は、0.5sccmの流量で、ヘキサメチルジシランを基板に吹き付けつつ、そこに100eVの酸素イオンビームを照射することによりIBCVD反応を誘起すれば、炭素を含有しない酸化ケイ素の成膜が可能であることを実証しました。一方、ヘキサメチルジシラザンを原料として同様の実験を行った場合にも、やはり酸化ケイ素の成膜は可能であることが分かりましたが、この場合には膜に微量の炭素が含まれることが分かりました。

-  Photochemical hydrogen production based on the HCOOH/CO₂ cycle promoted by a pentanuclear cobalt complex

Takuya Akai, Mio Kondo, Yutaka Saga, and **Shigeyuki Masaoka**

Chem. Commun., 2022, in press.


近年のエネルギー問題に対して、ギ酸は水素キャリアとして注目されています。そのため、ギ酸の生成及び水素への変換を促進する触媒の開発は重要です。本研究において、我々は五つのコバルトイオンから成るコバルト五核錯体が二酸化炭素の還元によるギ酸生成とギ酸の脱水素化による水素生成を共に光照射下で触媒する初めての例を見出しました。また、その水素生成効率と同様の条件で行われた反応の中で最も高い値を示しました。本成果はギ酸を水素のキャリアとして利用する新しいカーボンニュートラルなエネルギーサイクルの開発に寄与すると期待できます。

-  Copper(II) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin: Highly Active Copper-based Molecular Catalyst for Electrochemical CO₂ Reduction

Kento Kosugi, Hina Kashima, Mio Kondo, and **Shigeyuki Masaoka**

Chem. Commun., 2022, in press.


昨今のエネルギー・環境問題の解決に向けて、CO₂還元反応による化学エネルギー源の生産は有用な技術として期待されています。今回我々は、銅錯体を用いた高活性CO₂還元反応の開発に成功しました。銅は安価で毒性が無いため活性中心として魅力的です。しかし、既報の銅錯体によるCO₂還元反応の触媒回転頻度(TOF)は最大で1.15 s⁻¹であり、他の第一遷移金属錯体[マンガン(5.01 × 10³ s⁻¹), 鉄(7.30 × 10⁶ s⁻¹), コバルト(3.30 × 10³ s⁻¹), ニッケル(1.90 × 10² s⁻¹)]と比較して極めて低いものでした。本研究では、強い電子吸引基を有する銅ポルフィリン錯体を触媒として用いることで、電気化学CO₂還元反応において1.46 × 10⁶ s⁻¹という極めて高いTOF値を示すことを見出しました。

-  Revisiting Glycosylations Using Glycosyl Fluoride by BF₃ · Et₂O: Activation of Disarmed Glycosyl Fluorides with High Catalytic Turnover

Yoshiyuki Manabe, Takuya Matsumoto, Yuka Ikinaga, Yuya Tsutsui, Shota Sasaya, Yuichiro Kadonaga, **Akihito Konishi**, Makoto Yasuda, Tomoya Uto, Changhao Dai, Kumpei Yano, Atsushi Shimoyama, Ayana Matsuda, Koichi Fukase

Organic Letters 2022, 24, 1, 6-10


フッ化糖は糖鎖合成に汎用的に用いられる安定な糖供与体です。ところが、安定な炭素-フッ素結合の活性化には、化学量論以上の試剤を用いることが避けては通れないことが知られていました。本論文では従来の通説を覆し、厳密な禁水条件では市販のトリフッ化ボランが極めて高いフッ化糖への触媒活性を示すことを明らかにしました。本成果は、生物活性物質などにみられるより複雑な糖鎖の化学合成へ展開できると期待されます。

-  Synthesis of π -extended non-alternant hydrocarbons based on azulene (5-7), pentalene (5-5) and heptalene (7-7) skeletons and elucidation of their electronic structures

Akihito Konishi, Makoto Yasuda

Advances in Physical Organic Chemistry 55 17-40

我々が最近取り組んできた奇数員環を含む共役炭化水素の合成と物性についてまとめました。特に、アズレン(5-7員環)、ペンタレン(5-5員環)、ヘプタレン(7-7員環)を含む新規な骨格合成とその特異な電子物性について紹介しました。これらの分子は次世代の有機エレクトロニクス材料への展開が期待されています。

 Double 1,2-Migration of Bromine and Silicon in Directed C-H Alkynylation Reactions with Silyl-Substituted Alkynyl Bromides through an Iridium Vinylidene Intermediate

K. Yamazaki, K. M. Sanjit, **Y. Ano**, and N. Chatani

Organometallics, 41(1), 20-28 (2022).

本研究では、われわれが開発したイリジウム触媒を用いた炭素-水素結合のアルキニル化反応に関して量子化学計算による反応機構解析を実施しました。その結果、アルキニル基の導入がこれまで想定していた酸化的付加を経る機構ではなく、アルキンのカルボイリジウム化を経る機構であることが明らかになりました。この機構は、臭素基とケイ素基が順次転位することでアルキニル基が導入される珍しい反応機構であり、ハロゲン化シリルアルキンの反応性に関する新たな知見が得られました。

 An Unusual Perpendicular Metallacycle Intermediate is the Origin of Branch Selectivity in the Rh(II)-Catalyzed C-H Alkylation of Aryl Sulfonamides with Vinylsilanes

K. Yamazaki, S. Rej, **Y. Ano** and N. Chatani

Organometallics, 40(23), 3935-3942 (2021).

われわれが開発したロジウム二核錯体触媒による炭素-水素結合のアルケニル化反応が分岐型で選択的に進行します。その要因を明らかにするために、本研究では量子化学計算による反応機構解析を実施しました。その結果、ロジウム二核錯体触媒とアミド基質の反応により垂直型メタラサイクルが形成され、その特異な構造によってアルケンの配位挿入の立体化学が制御されることが明らかになりました。活性化ひずみモデル解析についても実施し、分子ひずみが遷移状態の安定性に大きく関与することが示されました。