

「数学と諸分野の協働によるブレークスルーの探索」  
平成 20 年度採択研究代表者

H23 年度 実績報告
----------------

小 谷 元 子

東北大学大学院理学研究科・教授

離散幾何学から提案する新物質創成と物性発現の解明

## §1. 研究実施体制

### (1)「小谷」グループ

① 研究代表者:小谷元子 (東北大学大学院理学研究科・教授)

#### ② 研究項目

小谷グループは、小谷をリーダーとする「理論グループ」と福村をリーダーとする「実験グループ」から成り立っている。

理論グループの研究項目

4 つの研究課題を通して理論的・計算科学的な研究

実験グループの研究項目

準結晶を用いた構造化照明法の開発

相分離の極短時間挙動の解析

### (2)「川添」グループ

① 主たる共同研究者:川添良幸 (東北大学金属材料研究所・教授) (主たる共同研究者)

② 研究項目:第一原理シミュレーション計算と物性予想

### (3)「阿尻」グループ

① 主たる共同研究者:阿尻雅文(東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授)

② 研究項目:数理モデルの実験的検証と新物質の化学合成

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### 研究項目 1. K4 格子の物性計算と合成

#### ①研究のねらい

ダイヤモンドなどの3次元構造の中で炭素は4本手  $sp^3$  混成軌道をとる。3本手の  $sp^2$  混成軌道は3本手自身が1つの平面に乗ることもあり、実験家はグラファイトのような平面構造を構成すると考えていた。ところが、砂田の K4 格子は3本手の立体構造をもつため、材料科学業界の思い込みを打破し大きなインパクトを与えた。数学から予言された K4 結晶を炭素系で合成することをめざす。

#### ②研究成果の概要・進捗状況

これまでに、第一原理計算を用いた K4 結晶格子および類似結晶の構造決定、安定性評価、物性予測を行った。これを受けて、ボールミリング、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高压合成法、ステンレスチューブを用いた高温合成法など、K4 結晶の合成に必須であると考えられる高温、高压条件を実現できる合成法を開発してきた。これらの手法は、いずれも炭素系新規材料の探索に用いられることはこれまで無く、本研究の遂行の過程で発想された全く新しい材料合成アプローチであり、他材料の探索にも展開が広がると期待している。これと同時に、計算化学を活用して K4 結晶の安定構造を理論的に予測し、これから予測される X 線回折パターンを求めた。これによって、K4 の合成を X 線回折によって評価することを可能とした。([2],[3],[5])

本課題の発展として、Core-Shell の安定構造発見が材料分野で重要であることを川添研から示唆され(cf.[13],[14],[15],[16])、数理的な視点で「良い」構造をもつ新たな構造を田上研究員が発想した。球デザインを拡張したユークリッドデザイン理論を用いて(cf.[6],[7],[9],[19],[24],[25],[26],[28])、第一にユークリッドデザインとエネルギー安定性の関連性を調べ(On Euclidean designs and the potential energy, submitted to Electronic J. Combin.)、さらに、その結果を応用して安定性の高い Core-Shell 構造の無限列を具体的に特定した。これは、これまで材料分野でアドホックに発見された構造をすべて含むものであり、かつこれまで見逃されていた構造を含む。更に、それらの構造の意味付けを与え論文として公表した([29])。

黒田研究員はナノチューブの数値モデルとなる微分方程式系の収束理論とスペクトル構造の変化について数理的に拡張する結果を得、論文を投稿中である。

### 研究項目 2. 準結晶を用いた構造化照明法の開発

#### ①研究のねらい

現在の実験現場では、経験に頼った観測技法に頼っており、観測技法の理論においても解明すべき課題が多い。最適化構造化照明パターンを用いて、溶液内ナノ構造の可視化の数値モデルの構築を目指す。

## ②研究成果の概要・進捗状況

福村研で構造化照明の装置開発および観測手法の改善を進めている。

光源をナノ秒パルスレーザーに変え、照明光をパルス化することによってナノ秒程度の時間分解能で構造周期を得ることに成功した。この装置を用いて液体試料に対しても動的構造の観察が可能であることを確認した。これらの結果については、国際会議において発表した(Shuichi Toyouchi, Shinji Kajimoto, Kenta Kitabatake, Hiroshi Fukumura, Takanobu Kamijo, Yohji Akama, Motoko Kotani "Development of nanosecond structured illumination microscopy for the observation of periodic nano-structures in solution" International Conference on Materials for Advanced Technologies, Suntec, Singapore, 2011年6月26日-7月1日)。

実験グループで装置開発を進める上で生じた困難について、平行して数値シミュレーションを数学グループで行うことにより、装置開発をより効率よく進めている。さらに、構造化照明のデータ処理の手法についてもマイナーな改良を行い、数学グループと実験グループで共同の論文としてまとめている。

## 研究項目 3. 相分離の極短時間挙動の解析

### ① 研究のねらい

2種類の混合液体に起こる相分離のダイナミクスについて、福村研究室では独自の観測技術によって、従来の光散乱法や X 線回折による相の成長観測では得られなかった「分子間結合の情報」をつかまえることに成功し、相分離の時間発展に 3 つの領域があることを明らかにした。(cf.[18],[27])

極初期段階の時間発展には、分子間結合の情報が本質的であると予想され、それを取り込んだ新しい数理モデルの提案をめざす。

### ② 研究成果の概要・進捗状況

早い時間領域の現象に取り組むため、光照射により相分離を引き起こす系について幾つか検討を行った。また、相分離が開始する前の均一相においても、動的微細構造が存在している可能性を蛍光相関分光法により確認できた。相分離が起こる2液混合液体内部の分子間相互作用についても理論的な考察を行った。さらに、相分離過程にある溶液中で光還元反応を誘起することにより、特異な結晶構造を有するサイズ選択的なナノ粒子を生成することを示す事ができた。相分離構造の理解につながる数学的準備をすすめた。結晶格子の場合の流体力学極限について本チームメンバーではないが、京都大学田中亮吉氏により研究成果があり、その一般化について、杉峰研究員が研究を進めた。([1],[4],[8],[10],[11],[12],[20],[21])

震災によって数ヶ月間の実験停止、顕微鏡を含めた実験系の再構築を余儀なくされたため予定よりも2-3ヶ月程度の遅れはあるが、おおむね計画に沿って進んでいる。

## 研究項目 4. 耐熱性高分子中における高熱伝導性の達成

### ① 研究のねらい

パワーエレクトロニクス分野では、高熱伝導性と絶縁性という相反する性質をもつ材料として、絶縁素材の中に電導性の良い材料を配向させたハイブリッド素材の開発が緊急の課題となっている。それに向けて、異種高分子の相分離構造を利用して熱伝導性ナノ粒子を配向させることで、高熱伝導性、絶縁性と加工性の同時発現を図る超臨界法有機無機複合化技術を確立する。これまでの豊富な実験的蓄積に数理モデルを援用することで新材料の開発を目指す。

### ② 研究成果の概要・進捗状況

高分子と高熱伝導性粒子を複合化することで、高熱伝導性材料の実現を目指した。高熱伝導性粒子の表面を化学修飾することにより高分子との親和性の制御を試み、これに成功した。この結果、高熱伝導性粒子を高分子中に高密度充填することに成功した。BN 粒子を充填したポリマー材料が極めて高い熱伝導性を示すことを明らかにした。この成果は、均一な大きさを持つ板状 BN 粒子により達成されたものであるが、今後、大きさの異なる粒子や形状の異なる粒子を用いた時に充填量-熱伝導度の関係がどのように変化するかを実験的な検証を行うと共に理論的な考察を行う。ランダムパッキングの知見を用いて改良限界の決定および、物性の予測を進めている。電気回路モデルから推察されるより良い粒子配置に関して、界面の作用評価を含む熱伝導の数値シミュレーションのプログラムを開発中である。([17],[22],[23])

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

- [1] S. Kotani and Pham Van Quoc: On asymptotics of eigenvalues for a certain 1-dimensional random Schrodinger operator, Osaka J. Math. 48 (2011) 69-89. [2011.3 発行] DOI なし
- [2] Bin Wen, Seiichi Takami, Yoshiyuki Kawazoe, Tadafumi Adschiri: Carbon-doped K4 nitrogen: A novel high energy density materials, Chem. Phys. Lett. 506 (2011), 175-178. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.02.042 [2011 年4月発行]
- [3] Tadafumi Adschiri, Lee Youn-Woo, Motonobu Goto, Seiichi Takami: Green materials synthesis with supercritical water, Green Chem. 13 (2011), 1380-1390. DOI: 10.1039/C1GC15158D [2011.5.27 発行]
- [4] N. Obata: Markov product of positive definite kernels and applications to Q-matrices of graph products, Colloq. Math. 122 (2011), 177-184. DOI なし
- [5] Bin Wen, Seiichi Takami, Yoshiyuki Kawazoe, Tadafumi Adschiri:

- Pressure-dependent mechanical stability of simple cubic carbon, *Physica B: Physics of Condensed Matter* 406 (2011), 2654-2657. DOI: 10.1016/j.physb.2011.04.009 [2011. 7. 1 発行]
- [6] Arseniy Akopyan and Makoto Tagami: On the number of points in a lattice polytope, *Electronic Journal of Combinatorial Number Theory (Integers)* 11 (2011) A22, 3 page. DOI: 10.1515/INTEG.2011.046
- [7] A. Chan and A. Munemasa: Hamming graphs in Nomura Algebras, *Linear Algebra Appl.* 435 (2011), 330--341. DOI:10.1016/j.laa.2011.01.020
- [8] S.Kotani: On limit behavior of eigenvalues spacing for 1-D random Schrödinger operators, *RIMS Kôkyûroku Bessatsu B27* (2011), 67–78. DOI なし
- [9] Eiichi Bannai and Makoto Tagami: A note on anticoherent spin states, *J. Phys. A: Math. Theor.* 44 (2011) 342002, 8 page DOI: 10.1088/1751-8113/44/34/342002 [2011 年 8 月]
- [10] Francis Comets and Nobuo Yoshida: Branching random walks in space-time random environment: Survival probability, global and local growth rates, *J. Theoretical Prob.* 24 (2011), 657-687. DOI: 10.1007/s10959-009-0267-x
- [11] Kanako Suzuki and Izumi Takagi: On the role of basic production terms in an activator-inhibitor system modeling biological pattern formation, *Funkcialaj Ekvacioj* 54 (2011), 237-274. DOI なし
- [12] Grzegorz Karch and Kanako Suzuki: Blow-up versus global existence of solutions to aggregation equation with diffusion, *Applicationes Mathematicae* 38 (2011), 243-258. DOI:10.4064/am38-3-1
- [13] Jian-Tao Wang, Changfeng Chen and Yoshiyuki Kawazoe: Mechanism for Direct Conversion of Graphite to Diamond, *Phys. Rev. B* 84 (2011), 012102. DOI:10.1103/PhysRevB.84.012102 [2011 年 7 月]
- [14] Gang Chen, Qi Peng, Yoshiyuki Kawazoe: Structural and electronic properties of neutral and charged Ca<sub>8</sub>C<sub>12</sub> metal carbides, *Chemical Physics Letters* 507 (2011), 260–264. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.04.011
- [15] Mina Jung, Atsushi Okada, Takanobu Saito, Takashi Suemasu, Chan-Yeup Chung, Yoshiyuki Kawazoe, and Noritaka Usami: In situ observation of polycrystalline silicon thin films grown using aluminum-doped zinc oxide on glass substrate by the aluminum-induced crystallization, *Japanese J. Applied Phys.* 50 (2011) 04DP02 DOI: 10.1143/JJAP.50.04DP02
- [16] Y. Y. Liang, H. Chen, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe: Gate-controlled current and inelastic electron tunneling spectrum of benzene: A self-consistent study, *J. Chem. Phys.* 134 (2011), 144113. DOI: 10.1063/1.3571475

- [17] B. Cai, O. Sugihara, H. I. Elim, T. Adschiri, T. Kaino: A Novel Preparation of High-Refractive-Index and Highly Transparent Polymer Nanohybrid Composites, *Applied Physics Express* 4 (2011) ,092601 3pp. DOI:10.1143/APEX.4.092601 [2011.9.7 発行]
- [18] J. Hobley, S. Gorelik, Y. Kuge, S. Kajimoto, M. Kasuya, K. Hatanaka, H. Fukumura: Dynamics of volume expansion of de-mixing liquids after pulse IR heating, *Aust. J. Chem.* 64(9), 1272–1279 (2011). DOI: 10.1071/CH11171
- [19] M. Harada and A. Munemasa: Classification of quaternary hermitian self-dual codes of length 20, *IEEE Trans. Inform. Theory* 57 (2011), 3758-3762 DOI: 10.1109/TIT.2011.2134330
- [20] N. Obata and H. Ouerdiane: A note on convolution operators in white noise calculus *Infin. Dimen. Anal. Quantum Probab. Rel. Top.* 14 (2011), 661-674. DOI: 10.1142/S0219025711004535
- [21] N. Obata: One-mode interacting Fock spaces and random walks on graphs, *Stochastics*, Available online:24 May 2011, DOI:10.1080/17442508.2010.550919
- [22] M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka: Simple and rapid synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles from Zr(OEt)<sub>4</sub> and Zr(OH)<sub>4</sub> using a hydrothermal method, *CrystEngComm* 14 (2012), 2117-2123. DOI: 10.1039/C2CE06408A
- [23] M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka: Synthesis of surface-modified monoclinic ZrO<sub>2</sub> nanoparticles using supercritical water, *CrystEngComm.* 14 (2012), 2132-2138. DOI: 10.1039/C2CE06409J.
- [24] A. Munemasa and H. Tamura: The codes and the lattices of Hadamard matrices, *Europ. J. Combin.* 33 (2012), 519-533. DOI: 10.1016/j.ejc.2011.11.007
- [25] M. Harada and A. Munemasa: On the classification of weighing matrices and self-orthogonal codes, *J. Combin. Des.* 20 (2012), 40-57 DOI: 10.1002/jcd.20295
- [26] A. Munemasa and M. Sawa: Steiner quadruple systems with point-regular automorphism groups, accepted for publication in *J. Stat. Theory Practice* 2012.
- [27] S. Torii, Y. Goto, T. Ishikawa, H. Hoshi, K. Goryo, K. Yasumoto, H. Fukumura. K. Sogawa: Pro-apoptotic activity of inhibitory PAS domain protein (IPAS), a negative regulator of HIF-1, through binding to pro-survival Bcl-2 family proteins, *Cell Death Differ.* 18(11), 1711-1725 (2011) DOI:10.1038/cdd.2011.47 [2011.5.6 発行]
- [28] K. Betsumiya and A. Munemasa: On triply even binary codes, accepted for publication in *J. London Math. Soc.*
- [29] M. Tagami, Y. Y. Liang, Y. Kawazoe, M. Kotani: New Growth Mechanism of Cubic Rh Clusters Composed of 8-12 Atoms Found by Euclidean Designs, *Materials Transactions* 53 no.3 (2012), 459-462