



20年ぶりの分子研にて 思うこと

ひらもと・まさひろ

1980年大阪大学基礎工学部卒。1984年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程中退。工学博士。1984年分子科学研究所文部技官。1988年大阪大学工学部助手。1997年大阪大学大学院工学研究科准教授。2008年4月より現職。超高純度化、ナノ構造制御、有機/金属界面解明などの有機半導体の基礎科学を推進し、有機太陽電池、新しい有機エレクトロニクスデバイスとして社会還元することを考えている。

学生時代、私は、阪大基礎工学部の坪村 宏教授（現、阪大名誉教授）の研究室におりました。坪村研は太陽電池をやっていると聞いて興味をひかれたためです。博士3年のとき、就職活動をし、東芝の内定をもらって先生に報告に行きました。すると、ところでこういう話があるんだが、と、次のような提案をされました。「坪村研に助手でいた坂田忠良先生が、助教授で分子研におり、技官をさがしているとのことです。いってみませんか？」

どちらにしようか悩んだ末に、梅田、カッパ横町の占い師に聞きました。おおよそ、占い師というものは、人の顔色をみて判定しているのですが、心の底では分かっていることであっても、さいごの一押しが必要だったのです。「東芝のほうが分子研の技官より給料は高いだろう。けれども、研究所は面白そうだと思っているだろう。今は、給料は安いかもしれないが、将来を見通すと、末広がりでこちらが良い。」というのが占い師のご託宣でした。

技官として技術課に所属し、電子構造研究系の坂田忠良助教授（現、東大名誉教授）のもとで、光触媒、光電

極を用いた太陽光エネルギー変換の研究に従事しました。橋本和仁助手（現、東大教授）がおられ、3人のグループでした。今思うと極楽のような、研究三昧の生活でした。機器センターで山中孝弥氏からレーザーの扱いを教わったり、低温センターで加藤清則氏からヘリウムの汲み方を教わったりしました。技術課から送別にいただいたマグカップは、頑丈でこわれることがないので、いまだに使っています。

研究もしましたが、同時によく遊びました。夏、実験棟の屋上での花火見物。さくらまつりの家康行列。馬上の分子研総大将は、篠原久典先生（現、名大教授）でしたが、私といえば足軽で、市役所でみそとおにぎりの包みをもって、鉄砲をかついで行進しました。定期的に、電子構造研究系でパーティー、忘年会をしていましたし、坂田グループでもよく飲みに行きました。日頃も、電子構造の談話室で夜遅くまで話していたり、夜、急にドライブに行こう、ということになって、三ヶ根山に行ったこともありました。岡崎にいたのは、20年以上も前のことで、約3年と短い間でしたが、楽しい思い出と

して心に残っているのは、雑事にとらわれることなく、研究に集中できていたためだと思います。

坂田忠良先生は、ある意味で悟っている風格があり、人間的な魅力のある方で、私は、進んで影響されようと願ったように思います。研究では、オリジナリティーを何よりも大切にされました。誰も行かないような全く未知の領域にすすんで挑戦したり、些細なことにこだわらず、大局的な見地からみて、大胆な仮説を提出されるような、勇氣をもっておられました。また、日々の雑事に追われるだけではだめで、常に余裕を持つという生活態度も教えていただきました。

近年、大学の仕事が加速度的に忙しくなり、日々の雑事に追いまわられることが多くなりました。けれども、意識的にでも、静かに深く考える時間をとることは、良い研究をする上で不可欠だと思います。

ちょうど30才のときに、分子研から阪大工学部の横山正明教授（現、阪大名誉教授）の研究室に転出し、有機半導体に分野を変えました。新しい分野に移った直後は、未経験の実験、未知

の結果の続出、学生指導の試行錯誤など、無我夢中でした。ところが、不思議なことに、今、思い返すと、本質的な仕事の多くが、移ってから3年以内、すなわち、無我夢中で四苦八苦している時に出てきています。その中の1つが、有機太陽電池におけるp-i-n接合（バルクヘテロ接合）の概念（図1）の提出¹⁾で、これは、現在の有機太陽電池の基本構造となっています。

研究の分野を変えたり、場所を移ったりすることは、本人にとってはストレスを伴いますが、新しい研究分野を切り開いていくには、チャンスと云えると思います。新しい人との出会いや異なった環境によって刺激されて、新たな視点が開け、未開拓の分野への挑戦につながります。今回、思いがけなくも、分子研に再度お世話になることになりましたのも、そのようなチャンスを与えていただいたのだと、感謝しております。

着任後3ヶ月がたち、実験ができるようになりました。6月からIMSフェローとして加わってくれた池滝何以君、阪大工学研究科から受託学生として岡崎にきてくれた修士2年の北田敬太郎君、SEMやFIBの専門家である中尾聡君、9月からは、新しい助教として、嘉治寿彦君もメンバーに加わる予定です。

私たちの研究グループは、有機半導体の基礎科学を推進し、有機太陽電池、新しい有機デバイスとしてその成果を結実させようと考えております。

昨年、有機ELテレビが話題になりました。有機エレクトロニクス分野では、有機太陽電池、有機トランジスタが次のターゲットとして精力的に研究されているところです。ところが、有機半導体の基礎科学は、シリコンに代表される無機半導体のそれに比べて非常に遅れています。半導体としては当

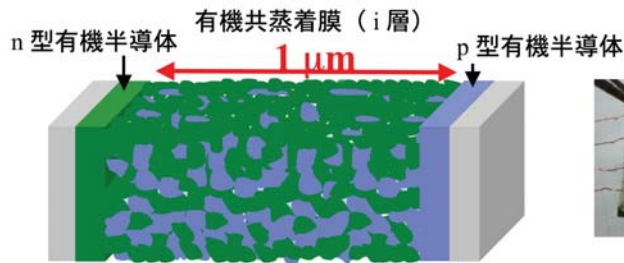


図1 p-i-nバルクヘテロ接合有機太陽電池の模式図とセルの写真。有機共蒸着膜は、アクセプターとして働くn型有機半導体分子と、ドナーとして働くp型有機半導体分子が共蒸着によって混合されている。

然の、超高純度化とドーピングによる自在な伝導タイプ制御（pn制御）、有機/金属接合界面や有機/有機接合界面の制御は、高度なデバイスを設計・製作する上で、避けて通れない課題ですが、有機半導体においては未解明の部分だけで、ブラックボックスと云って良い状況です。私は、これらの課題を解決して初めて、実用レベルの有機太陽電池や、これまでにないタイプの有機デバイス（例えば、有機半導体レーザーなど）が実現できると確信しています。また、エネルギー問題の解決は科学者の使命であり、将来の選択肢を増やす意味においても、実用レベルの有機太陽電池を実現し、社会還元することを考えております。

各論になりますが、理解を深めるために、すこし、具体的に紹介したいと思います。



図2 結晶析出昇華精製装置の写真。温度勾配下、窒素、水素雰囲気中で、対流を起こすことにより、有機単結晶を作製できる。

1つめは、有機半導体の超高純度化についてです。シリコンは、通常、イレブンナイン99.999999999%まで非常に高純度化して用いられます。純度に9が11個つくことから、イレブンナイン（11N）と呼ばれます。有機半導体も例外ではなく、こと電子材料への応用を考える場合は、純度に関してppmからppbのレベルの桁外れの精度が要求されます。ところが、有機半導体材料に対するppmオーダーの正確な純度決定技術がほとんどないこともあって、同じ有機半導体を用いたデバイスであっても、研究グループによって異なる特性が観測されることが少なからずある状況です。私たちのグループでは、結晶析出昇華精製装置（図2）を用いて、有機半導体を大きな単結晶として取り出し、精製を行っております。例えば、C₆₀の場合、数ミリ角のサイズの単結晶が得られ、単結晶化を3回繰り返したサンプルは、2次イオン質量分析（SIMS）測定によって、セブンナイン（99.99999%）以上の純度であることを確認しています（図3）。この7N C₆₀を、図1の有機太陽



図3 セブンナインC₆₀の写真。大きさは2 mm x 2 mmに達する。

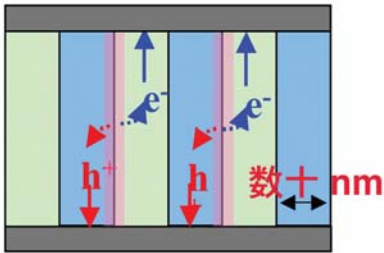


図4 直立超格子理想ナノ構造。電子とホールが異種半導体界面で光生成し、電子はフラレン（緑色）、ホールはフタロシアニン（青色）を通して外部に取り出される。超格子幅は励起子の移動可能距離で決まり、数十nmの精度の設計・製作が必要。

電池に組み込むと、5.3%の世界最高効率を得られ、超高純度化がいかに大きな効果を持つかが分かります。これを足がかりとして、有機半導体の純度について、グローバルスタンダードを作りたいと考えています。

2つめは、ナノ構造設計・制御についてです。図1のp-i-n有機太陽電池の中間層（i層、または、バルクヘテロ接合層と呼ばれる）は、フタロシアニン等のドナー性の分子とC₆₀などのアクセプター性の分子を共蒸着して混合した層となっています。これは、光誘起電子移動を利用して光生成キャリアを発生させるためです。ところが、この共蒸着層は、通常、分子レベル混合となっており、電子とホールをそれぞれの電極まで取り出すには、それぞれの取り出しルートを数十ナノレベルの精度で形成することが必要になってきます。現在、そのような構造を作るには、

熱処理等の、偶然にたよったパーコレーションしか方法がありません。光キャリア生成とキャリア取り出しを両立した理想構造をつきつめると、図4に示した直立超格子ナノ構造²⁾となります。もし、この理想構造を全く人工的に設計・製作できる一般的な方法を見出すことができれば、効率20%以上の有機太陽電池も夢ではありません。私たちは、ナノインプリントと真空蒸着を融合した方法によって、これに挑戦することを考えています。これによって、パーコレーションのような偶然にたよらず、特定の分子にしか適用できない自己組織化のような制限の多い方法にもよらない、完全に人工的で、どのような材料にも適用できるナノ空間構造設計・製作の新原理が提出できると考えています。

3つめは、有機/金属接合についてです。有機デバイスには金属/有機界

面が少なくとも必ず2つは存在し、デバイス特性を決定的に左右します。ところが、金属/有機界面の電子注入バリア高さでさえ、正確に実測されておられません。私たちは、弾道電子放出顕微鏡によって、この実測に挑戦しようと考えております³⁾。STM探針を弾道電子源として用いれば、バリア高さの2次元マッピングもできます（図5）。電子注入バリア高さは、分子配向、結晶面、結晶表面ステップ、結晶粒界、蒸着金属の構造などの、様々な界面のナノ空間構造、さらには、有機-金属相互作用などの種々の因子が影響を及ぼしているのは確実です。有機デバイスの真の実用化には、このような金属/有機界面の深い理解と制御が必要不可欠です。有機太陽電池を例にとり説明しますと、有機/金属接合に自由自在にオーミック接合（界面における電荷キャリアの注入、取り出しが全く律速にならない接合）が形成できるようになり、セル抵抗の抜本的な低減、ひいては、曲線因子、効率の抜本的向上につながります。

ここで述べたのは例であり、他にも多くの課題が山積しております。また、今回は新しい有機半導体デバイス

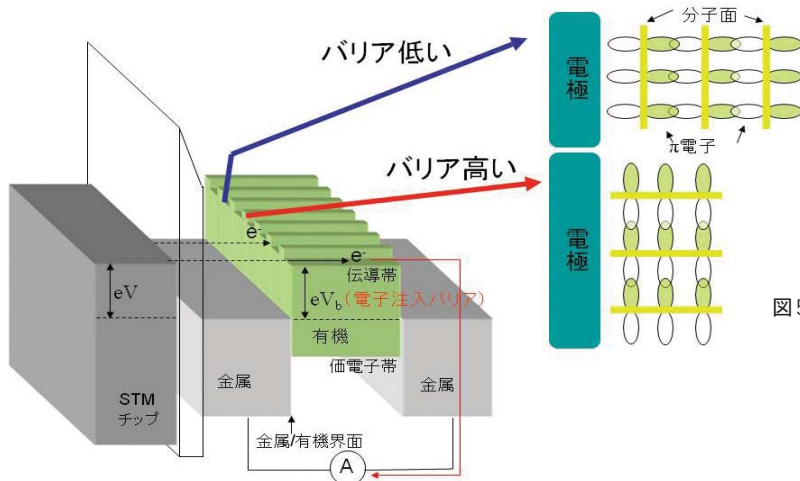


図5 弾道電子放出顕微鏡 (BEEM) の原理。金属/有機接合の電子注入バリアより低いエネルギーの電子は有機半導体の伝導帯に侵入できないが、電子注入バリアより高いエネルギーを持つ電子は伝導帯に入って電流として検出できる。このBEEM電流の立ち上がるトンネル電圧から、電子注入バリア高さが決定できる。バリア高さの分子スケールでの空間分布も画像化できる。

の研究に関しては全くふれませんでした。研究を進めていくうちに、新しいアイデアもでてくると思います。なすべきことは多いですが、前半で述べましたように、静かに深く考える時間をとって、オリジナリティーのある研究を1つ1つ確実にすすめていこうと考えております。

最後になりましたが、分子研着任にあたり、西 信之先生、横山利彦先生、中村宏樹所長をはじめ、所内の多くの方々にお世話になりました。この場を借りて、お礼申し上げます。

また、長年、研究交流があり、目をかけてくださり、分子研着任にあっても心から激励くださった、故 関

一彦先生（名大教授）にも心からお礼申し上げます。本稿を執筆する直前に、ご逝去の悲報を受け取りました。岡崎に移って近くなり、これからもっと共同研究など行いたいと願っております。悲しく、残念でなりません。心からご冥福をお祈り申し上げます。

参考文献

- 1) M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, "p-i-n Like Behavior in Three-layered Organic Solar Cells Having a Co-deposited Interlayer of Pigments", *J. Appl. Phys.*, **72**, 3781 (1992).
- 2) M. Hiramoto, T. Yamaga, M. Danno, K. Suemori, Y. Matsumura, M. Yokoyama, "Design of Nanostructure for Photo-electric Conversion by Organic Vertical Superlattice", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 213105 (2006).
- 3) 平本昌宏、横山正明、公開特許2001-343318、「金属・有機界面の電子注入エネルギーバリアの測定方法及び装置」、2001.11.4.



電子状態理論を核とした 新しい理論化学を求めて

えはら・まさひろ

1988年京都大学工学部合成化学科卒、1993年同大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）。1993年（財）基礎化学研究所、1994年ハイデルベルグ大学博士研究員、1995年京都大学大学院工学研究科助手、2002年同助教授を経て、2008年6月に着任。

平成20年6月1日付で、京都大学大学院工学研究科から自然科学研究機構計算科学研究センターに着任いたしました江原です。岡崎は落ち着いた雰囲気があり、自然にも恵まれ、とても環境のよいところです。研究室からは木々のそよぐ音や鳥のさえずりが聞こ

え、自然を感じながら研究できることがとても幸せです。所内に「新しい科学の芽ここに生まれ大樹とならん」という長倉三郎先生のお言葉がありました。このすばらしい環境の中で、研究生活を満喫したいと思っております。

私はこれまで分子の励起状態につ

いて高精度な電子状態理論に基づいた研究を行ってきました。励起状態の理論研究には、独特の面白さがあります。励起状態には多くの複雑な電子構造の状態があり、これらを一挙に正確に求めることが重要になります。私が京都でお世話になりました中辻博先生は、

励起状態理論の黎明期にSAC-CI法を開発されましたが、この理論は励起状態の有用な理論として確立しています。この理論を応用していく段階で、複雑な状態では必ずしも十分ではないケースがあり、そのような場合にも高精度なGeneral-R法を開発しました。理論の開発と実装には時間がかかりましたが、Gaussianに導入して一応の完成をみたときには達成感がありました。それ以来、複雑な電子状態の精密な理論研究が私の研究の一つの流れになりました。励起状態の研究でもう一つ重要な点は、励起状態の安定構造を探索することです。特に励起状態では複数の電子状態が交差したり、複雑な電子状態が現れる場合があります。そのような場合にも対応できるエネルギー・グラジエント法を開発しました。

次に、開発した理論を用いて、理論分光の精密な研究を行いました。理論分光の研究では、多くの実験研究者の方々にお世話になり、とても楽しく研究を行うことができました。バレンス励起から内殻電子過程まで様々な分子分光に応用し、特に内殻電子過程ではGeneral-R法が有効で、サテライト状態や振動スペクトル、バレンス・リドベルグ混合などについて研究しました。この分野は実験が急速に進展しており、分子研では最先端の実験グループがありますので、今後、実験との研究交流を楽しみにしております。

光物性科学にも関心を持って応用しました。有機ELやバイオセンサーの光電子過程について基礎的な研究を行いました。分子科学的にも大変興味深い内容を含んでいました。高分子系の有機EL分子では、柔軟なコンフォメーションを考慮した統計的な取り扱いが光物性に重要であることが分かりました。また、バイオセンサーの研究では、

励起状態と電子移動の状態が複雑に交差しており、その光電子過程では、構造緩和や溶媒効果が重要であることが分かりました。これらの研究では励起状態の構造最適化法が有効で、複雑に交差する電子状態における励起緩和を理論的に追跡しました。

表面触媒反応は工業化学的にも重要ですが、無限系と有限系の接点で起こる現象であり、理論的にも大変興味深い研究対象です。固体表面の触媒作用では、固体表面と吸着分子の間の相互作用や電子交換が鍵となっており、この点に興味を持って研究しました。また、吸着分子の光電子スペクトルは気相に比べて大きく変化しますが、これは表面-吸着分子間の電子移動が反映しているものと考えられ、とても興味深い現象です。表面-吸着分子系の理論モデルは開発段階にあり、今後、理論による解析が益々発展していくと思います。

化学反応の動的過程や時間に依存した現象の研究も重要と考えています。ポスドク時代に基礎化学研究所において山下晃一先生のご指導の下、量子ダイナミクスの研究を行いました。ここでは三原子分子の光解離反応や擬回転運動を、量子波束法を用いて研究しました。また、ハイデルベルグ大学では多次元の量子ダイナミクス法の開発に携わり、固体表面における分子の非弾性散乱による回転励起の研究を行いました。その後、ダイナミクスの研究から離れていますが、今後、量子ダイナミクスの研究にも挑戦していきたいと考えています。

以上の研究を行ってきましたが、今後は、電子状態理論を核とした新しい理論化学の開拓を目指したいと思います。理論開発では、やはり電子状態理論の高精度化と大規模化を軸とする

ことが重要であると考えています。結合解離や励起状態などの複雑な電子状態を効率的に記述できる理論を開発し、理論精密分光の励起ダイナミクスの研究を深めたいと考えています。また、理論の大規模化を行い、生体系や集積系における光電子過程、電子・プロトン移動、励起エネルギー移動など量子的な過程について研究したいと思います。電子状態理論と量子ダイナミクス理論を用いて、光電子過程や化学反応を実時間で解明する研究にも興味を持っています。これらの研究では、分子研で最先端の研究が展開していますので、積極的な研究交流ができることを期待しています。

計算科学研究センターは、次世代スパコンのプロジェクトがあり、大変重要な時期にあると思います。これを機に、諸先生方の高い理念を受け継ぎまして、世界から注目されるセンターに発展させ、分子科学の発展に寄与したいと思います。最新の特徴あるハードウェアを提供し、計算科学ライブラリーを充実させることで、分子科学全体、さらに科学の広い分野に活用していただけるセンターを目指したいと思います。また、シンポジウムや講習会を開催して、研究者の交流の場として、そして若い人に魅力のある情報を発信できるセンターとして発展させることが大切と考えています。これらのシンポジウム等を通じて、協力研究などの研究交流に貢献できればと思います。

最後になりますが、計算科学研究センターに研究グループを持つ機会をいただきましたことにつきまして、ご支援と激励をいただきました先生方に深く感謝いたします。