

分子スケールナノサイエンスセンター 分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

小 川 琢 治 (教授) *

A-1) 専門領域：有機化学、分子スケールナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 π 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 粗表面で分子像観察可能なポルフィリンワイヤーの合成と、その単分子電気特性の計測
- c) レドックスアクティブな有機金属錯体を用いた単電子素子の構築
- d) 有機金属ポリマーでつないだナノギャップ電極の電気特性の研究
- e) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- f) ナノ球リソグラフィーを利用したナノ構造体の構築とその物性の研究
- g) 多探針電導性原子間力顕微鏡(分子スケールプローバー)の作成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原子レベルの精度の設計が可能で、しかも巨視的な(マイクロメートルからミリメートル)大きさを持つ構造体の作成法の確立は、ナノサイエンスの基盤となる重要な課題である。これを、有機合成的手法と分子の自己組織化能を利用して実現しようとした。まず、直径が約1 nm、長さが100～500 nm程度のポルフィリンワイヤーを合成し、これをキャスト法でグラファイト上に展開し原子間力顕微鏡で観察したところ、展開条件により①高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、②高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、③高さ約1.0 nm、鎖間距離約15 nmで並んだ構造体の3種類ができることがわかった。高さが分子力場計算で求めた値(約1 nm)より低いのは、基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。①の構造体は、分子鎖が1本ずつグラファイト表面に並び、表面上で分子鎖が横に広がって横の分子鎖との疎水相互作用により構造体を形成した物と考えている。②の構造体は、①の構造体の上に2層目の分子鎖が並んだもので、1層目の分子鎖の影響で2層目分子同士の疎水相互作用が減り分子鎖間の反発により、1本おきに並んだ物ではないかと考えている。③の構造体は、高さがおおよそ2倍になっていること、分子鎖間の距離が①のおおよそ3倍になっていることなどから、分子鎖が2～3本絡み合いバンドルとなり、これが並んで組織体を作った物と考えている。こうした巨大分子は、1 nm以下の小さな分子とは異なる複雑な自己組織体を生じる点で大変興味深い。巨大分子の構造を直線以外の物にした場合の自己組織化を現在検討中である。
- b) 単一分子の電気伝導度測定は既に2～3の研究例が報告されているが、実際に単一分子を計測しているとの証拠は、いずれの場合も間接的なものしかなく、走査プローブ顕微鏡などで単一分子像を確認しながらの電気伝導性の測定例はない。分子像を観察しながら、電気伝導を計測する手法としては、後述する多探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、蒸着電極および1探針電導性原子間力顕微鏡を用いる方法、ナノギャップ電極を用いる方法を考えた。いずれに方法でも、分子の長さが100 nm以上ないと計測が困難である。また、ナノギャップ電極を用いる方法や、ゲート電極を使う実験では、その計測基板が原子レベルでは平坦でなく1 nm程度の凹凸がある。そうした粗い表面上でも

分子像が観察できるように、分子ワイヤーの直径が分子力場計算による見積もりで約5 nmの物を設計した。デンドロン保護されたジアセチレン連結ポルフィリンワイヤーの合成を行い、キャスト法、LBトラフを用いる方法によって基板(HOPG, 酸化シリコン)上に分散させた。原子間力顕微鏡による分子像の観察の結果、キャスト法によるHOPG基板上においては、基板結晶表面に沿った分子の配列が観察された。LBトラフを用いて酸化シリコン基板上に展開した場合は、ネットワーク状の配列構造が観察された。観測された分子の高さは、およそ2.4 nmであり計算で求めた値のおよそ半分であるが、これも基盤上での吸着と、原子間力顕微鏡のカンチレバーによる圧縮のためと考えられる。この酸化シリコン基板の凹凸はおよそ1 nmであり、分子の直径が小さな物では分子像の観察はできなかった。今回合成した分子を用いるとかなりの凹凸がある表面でも分子像の観察が可能であることが明らかになった。更にネットワーク構造に金属電極を蒸着させ、電導性原子間力顕微鏡を用いて電気伝導性の測定を行なった結果、分子上における電流観測が示唆される結果を得た。

- c) これまでに報告されたクーロンブロッケード現象は、金属の微粒子を用いており、微粒子の体積により決まる静電反発エネルギーにより生じている。分子は、分子軌道により決まる電子順位を持っており、電子が注入されるとその次に入ろうとする電子がその順位により決まる静電反発により同様のクーロンブロッケード現象が見られるはずであると考えた。金属微粒子であると室温でクーロンブロッケード現象を観測するには1 nm以下の直径が必要であり、このサイズの大きさのそろった微粒子を作成することはそれほど容易ではないが、有機分子であれば本質的に全ての粒子=分子が同じ静電エネルギーを持つことになるので、クーロンブロッケード現象を利用した単電子素子の材料としては金属微粒子よりも優れた物になることが期待できる。しかし、通常の有機分子であれば、1電子が注入された段階でアニオンラジカルになりあまり安定ではない。そこで、いくつかの安定な酸化還元状態をとることが可能な有機金属錯体を用いることにした。ルテニウム錯体の周辺をデンドリマーで覆いトンネルギャップとした分子を合成し、これと絶縁体ポリマーの混合物を約20 nmのギャップを持つ電極にキャストした。その電気特性をはかると dI/dV - V スペクトルにおいて比較的再現性良くピークが観測された。これは、当初期待していた分子によるクーロンブロッケード現象であると考えている。
- d) ルテニウム錯体の両端にターチオフェニルをつけた分子をポリマー化させ、約20 nmのギャップ電極につけたデバイスを作成した。このデバイスのI-V特性を種々の温度で計測した結果を、様々な伝導機構を用いて解析した。その結果、電圧領域、温度領域により伝導機構が異なることが、わかりフランケループール型の伝導や、ショットキー型伝導などが重なり合っていると考えると実験結果が解析できることがわかった。この実験において、伝導に関わっている分子の数はおおよそ数百～千分子程度と見積もっている。単分子におけるこうした緻密な計測はまだ行われていないが、同様の解析が可能になると考えている。
- e) ポルフィリン環に4つないしは8つのアルキル鎖を付けその末端にジスルフィド基をつけた分子を合成した。その大きさは、3-5 nmであり、ジスルフィド基が金に吸着すると最大で5 nm四方の面積を一つの分子で覆うことが可能になる。今回は、この種の分子を金ナノ粒子に吸着させ、一つないしは二つの分子が金ナノ粒子一つに吸着した化学種を作り、分子同士の相互作用を利用してこの金ナノ粒子を自己組織化させる試みを行った。予備的な実験において作成した生成物の走査電子顕微鏡像においては、様々な形状を持つナノ粒子組織体と思われる物ができている。現在、この組織体の透過電子顕微鏡による解析を行う予定でいる。
- f) もっとも自由度が高く一般的なナノ構造の作成方法は、電子線描画装置を用いる方法であり、現在のCPUなどに用いられているVLSIも元の回路パターンはこの手法で作成されている。最先端の技術では既に10 nmを切るパターンを作成することも可能であるが、装置が非常に高価である、ランニングコストも高額である、走査によりパターン

を作るため複雑なパターンは長時間かかり多量生産には不向きであるなどの欠点がある。そこで、より安価に、電子線描画装置よりも微細なパターンを描画でき、多量生産が可能である手法を開発中である。こうした方法として、ナノ球の自己集合を利用したナノ球リソグラフィや、分子定規法が既に報告されているが、この手法を発展させた、ナノロッドや様々なナノ構造体の作成を行っている。

- g) ナノ構造体の電気特性を再現性良く、高精度で計測する装置として多探針電導性原子間力顕微鏡(MP-CAFM)を開発中である。多探針走査トンネル顕微鏡(MP-STM)は、既に市販品があるが、原子間力顕微鏡はまだ実働している物は世界中で1台もない。しかし、電導性がそれほど高くない単一分子の電気伝導を計測することは、MP-STMでは不可能であり、MP-CAFMが必須である。この装置を電導性カンチレバーで使用することで、分子スケールの万能プローブとすることが目的である。この装置が完成すると、上記で作成した様々な新規ナノ構造体の電気特性が効率よく、高精度で計測することが可能になる。現在、物材機構、JEOLとの共同研究体制を整えているところであり、来年度中には完成の予定でいる。

B-1) 学術論文

H. SATO, E. SENBARA and T. OGAWA, “Synthesis and Properties of Meso-Tetraaryl Rhodium Porphyrin with Axial Ligand of Molecular Wire,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 489–494 (2002).

S. MAEDA and T. OGAWA, “Formation of Gold Nano-Particles/Oligothiophene Dithiols Composite Thin Films between Micro-Gapped Gold Electrodes and Their Electronic Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 557–562 (2002).

H. OZAWA and T. OGAWA, “Synthesis of Thick Porphyrin Molecular Wires by a Palladium Catalyzed Oligomerization,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 483–487 (2002).

H. ENDO and T. OGAWA, “Synthesis of Novel Nano-Meter Size Ruthenium Complexes for Single Electron Charging Devices and Their Electrochemical Properties,” *Int. J. Nanoscience* **1**, 631–635 (2002).

M. E. ANDERSON, R. K. SMITH, Z. J. DONHAUSER, A. HATZOR, P. A. LEWIS, L. P. TAN, H. TANAKA, M. W. HORN and P. S. WEISS, “Exploiting Intermolecular Interactions and Self-Assembly for Ultrahigh Resolution Nanolithography,” *J. Vac. Sci. Technol., B* **20**, 2739–2744 (2002).

E. MOURI, T. NAKANISHI, N. NAKASHIMA and H. MATSUOKA, “Nanostructure of Fullerene-Bearing Artificial Lipid Monolayer on Water Surface by in Situ X-Ray Reflectometry,” *Langmuir* **18**, 10042–10045 (2002).

T. NAKANISHI, M. MORITA, H. MURAKAMI, T. SAGARA and N. NAKASHIMA, “Structure and Electrochemistry of Self-Organized Fullerene-Lipid Bilayer Films,” *Chem. Eur. J.* **8**, 1641–1648 (2002).

T. NAKANISHI, I. YILMAZ, N. NAKASHIMA and K. M. KADISH, “Thermodynamic Study of Ion-Pairing Effects between Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines and a Cationic Matrix,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 12789–12796 (2003).

I. YILMAZ, T. NAKANISHI, A. GÜREK and K. M. KADISH, “Electrochemical and Spectroscopic Investigation of Neutral, Oxidized and Reduced Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanines,” *J. Porphyrins Phthalocyanines* **7**, 227–238 (2003).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単一分子ないしは少数分子の電気特性の研究の最近の展開」, *Electrochemistry* **71**, 952–955 (2003).

田中啓文,「自己組織化分子膜を用いたナノ構造制御～分子間相互作用と自己組織化を超高精密ナノリソグラフィーに利用する～」, 応用物理学会薄膜・表面物理分科会 ニュースレター **118**, pp.10-18 (2003).

B-4) 招待講演

小川琢治, “Synthetic Approach toward Molecular Nanoscience,” Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Nanotech roundtable Self-organization in Nanotechnology,” organized by Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 東京, 2003年3月.

小川琢治, 「合成化学からのナノサイエンスへのアプローチ」, ナノ支援京都シンポジウム, 京都, 2003年3月.

小川琢治, 「ナノ電極で測る」, 日本化学会春期年会・先端ウォッチング, 東京, 2003年3月.

小川琢治, “Design and synthesis of organometallic complexes optimized for molecular electronic devices,” International Symposium Nano-Science of Advanced Metal Complexes, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Fabrication, Observation and Measurement of Nanostructures,” International Conference on Nanoscience of Advanced Metal Complex, 岡崎市, 2003年3月.

田中啓文, “Nonconventional Lithography Utilizing the Molecular Ruler Method,” Tae Kyung Ahn, Sang Min Kim and Paul Weiss, ME&D14, Seoul (Korea), March 2003.

小川琢治, 「分子ナノサイエンスのための有機合成」, 九州大学21世紀COE講演会, 福岡, 2003年5月.

小川琢治, 「サブミクロン-ミクロンサイズ π -共役分子系の合成的研究」, 学術創成研究費「分子・DNAレベルの素子」研究会, 東京工業大学すずかけ台キャンパス, 2003年7月.

田中啓文, 「自己組織化で得られる単分子多層膜を利用した新リソグラフィー法 = 分子定規法」, 電気通信大名取研セミナー, 2003年7月.

小川琢治, 化学技術戦略推進機構「単一分子発光研究会」, 東京, 2003年9月.

田中啓文, “New lithography method using molecular ruler,” Seminar in Univ. of Pittsburg, 2003年9月.

小川琢治, 「分子ナノ科学への有機化学的アプローチ」, 産業技術総合研究所特別セミナー, つくば市, 2003年11月.

小川琢治, 「単一・少数有機分子の電気特性計測のための有機化学的アプローチ」, 東北大学金属材料研究所研究会「ナノカーボンエレクトロニクス」, 仙台市, 2003年11月.

小川琢治, “Organic Synthesis for Molecular Nano-Science,” The 11th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, 熱川, 2003年12月.

小川琢治, 「有機・無機ナノ構造体の創製とナノサイエンス」, 機能性有機電子材料専門委員会(JEITA), 東京, 2003年12月.

小川琢治, 「無機・有機ナノ構造体の作成とその電気特性」, 核融合科学研究所NIFSセミナー, 土岐市, 2003年12月.

中西尚志, 「フラーレン・フタロシアニン・ルテニウム二核錯体を素材とした機能性薄膜修飾電極の構築及び機能解明」, 東京都立大学第32回理学部化学科コロキウム, 八王子市, 2003年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

独立行政法人通信総合研究所基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ併任職員 (2000-).

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子ナノテクノロジー研究委員会」委員 (2001-).

日本学術振興会「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザインに関する研究開発専門委員会」委員 (2001-).

文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員 (2001-).

国際高等研究所 特別研究「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザイン」プロジェクトメンバー (2001-).

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (2002-).

Asia Nano国際会議, 組織委員 (2002).

産業総合研究所 客員研究員 (2003-).

科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」 チームアドバイザー (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

小川琢治, 萌芽(No.14654135), 研究代表者 (2002-2003).

小川琢治, 基盤研究A(No.15201028), 研究代表者 (2003-2006).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 集中講義「コンピュータ化学」, 2003年8月4-5日.

東京都立大学理学部, 集中講義「ナノサイエンス」, 2004年2月4-5日.

C) 研究活動の課題と展望

A-3の項で述べた以外に, これからの課題として次のことを考えている。

- ・ 全自動合成装置を使った巨大分子の合成法の確立: 巨大分子を合成するのは, いまだに非常に時間と労力がかかる作業である。しかし, その大部分は単純作業であり, 自動化が可能であると考えている。今年度の科学研究費助成金により購入した全自動合成装置を利用して, 単にプログラミングするだけで任意の組み合わせと大きさの巨大分子を合成できるシステムを開発したい。これにより, これまで不可能だと考えられていた複雑な巨大分子も合成が可能になると考えている。
- ・ 新規電極材料, 新規分子-電極結合法の研究: 単分子の電気特性は分子-電極の界面の影響を大きく受けていることがわかってきた。これまでの金-チオール以外の手法で分子を電極につなげることが必要である。
- ・ 単分子デバイスの光機能の研究: 単分子レベルの受光, 発光の研究を行いたい。

※)2003年2月1日着任

多田博一（助教授）

A-1) 専門領域：有機エレクトロニクス、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 有機薄膜電界効果トランジスターの作製と動作機構の解明
- b) ナノギャップ電極の作製と有機デバイスへの応用
- c) シリコン-炭素ナノインターフェースの構築
- d) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 仕事関数の異なるソース、ドレイン電極を用いることにより、有機トランジスターにおけるキャリアの注入を検討した。アルミニウムと金を電極として用いることにより、アルミニウムからは電子が、金からは正孔が注入され、ポリマー材料で正孔と電子の再結合による発光を確認した。
- b) リソグラフィ法により作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。片側を金、反対側を銀というように仕事関数の異なる金属でメッキすることにより、キャリアの注入障壁に関する知見を得た。
- c) 水素終端シリコン(111)面に1-アルケンなど末端に2重結合を有する分子を反応させることにより、均一な単分子薄膜の作製を行ない、その構造を原子間力顕微鏡(AFM)、接触角測定、分子シミュレーションにより調べた。原子間力顕微鏡のシリコン製カンチレバー表面に分子を固定化することに成功し、表面の摩擦力顕微鏡像および非接触原子間力顕微鏡像の観察を行った。
- d) 液体ヘリウム温度で、高分解能のフタロシアニン分子像を観察し、分子像のコントラストのバイアス依存性を確認した。 dI/dV 測定に成功し、状態密度の詳細な解析が可能となった。

B-1) 学術論文

M. ARA and H. TADA, "Friction Force Microscopy Using Silicon Cantilevers Covered with Organic Monolayers via Silicon-Carbon Covalent Bonds," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 578–580 (2003).

T. ISHIBASHI, M. ARA, H. TADA and H. ONISHI, "Molecular Conformation of *n*-Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Si(111) Probed by Infrared-Visible Sum-Frequency Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **367**, 376–381 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. TADA, M. ARA and S. TANAKA, "Wet Process Molecular Planting in A Specific Site in Silicon with Si-C Covalent Bonds," *MRS Proc.* 739, H7.37 (2003).

B-3) 総説、著書

H. TADA, 「有機半導体膜のキャリア移動度測定技術」, 「有機トランジスタの動作性向上技術」, 技術情報協会 (2003).

H. TADA, 「有機トランジスタ」, ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編, 「ナノテクノロジーハンドブック」, オーム社 (2003).

H. TADA, 「有機薄膜におけるキャリア移動度の評価」, 月刊マテリアルステージ, 技術情報協会 (2003).

B-5) 特許

多田博一、荒 正人(関西ティー・エル・オー), 「シリコン製被加工物への微細パターン形成方法」, 特開2003-168682 (2003.6.13).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会講演プログラム委員 (2003-).

応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会常任幹事 (1995-1997, 1999-2001).

化学技術戦略推進機構 インターエレメント化学ワーキンググループ委員 (2000-2001).

化学技術戦略推進機構 コンビナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員 (2000-2001).

電気学会ハイブリッドナノ構造電子材料調査専門委員会委員 (1997-1999).

学会の組織委員

国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM)論文委員 (2003-).

光電子機能有機材料に関する日韓ジョイントフォーラム組織委員 (2000-2003).

環太平洋国際化学会議におけるシンポジウム “Ordered Molecular Films for Nano-electronics and Photonics,” 組織委員 (2000).

学会誌編集委員

「応用物理」編集委員 (2003-).

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻, 「物質制御工学特論 VI」, 2003年.

京都大学工学研究科電子物性工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000-2003年.

東京工業大学応用セラミックス研究所, 非常勤講師, 2001年2月.

C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスタ(OFET)は, 1990年代後半になりペンタセン蒸着膜が, アモルファスシリコンに匹敵する $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の正孔移動度を示したことや, 大気中でも安定なN型半導体特性を示す材料が見出されたこと, インクジェットプリントやスクリーン印刷のような簡便な手法で作製できることが示されたことにより, 有機ELデバイスの市場化の動きとも相俟って, 米国, ドイツ, オランダなどでフレキシブル化, 低コスト化を意図した全有機デバイスの開発研究が活発化している。一方, 無機半導体デバイスにおける微細化の物理的・技術的限界が見え始め, 新しいパラダイムに基づくデバイス設計の必要性が指摘されている。そのひとつとして, 有機分子を高度に組織化した分子スケール素子が検討されている。走査プローブ顕微鏡をはじめとするナノ計測・加工ツールの急速な進歩により, 構成要素となる単一分子あるいは小数分子系の電気特性を計測することも可能となり, 分子スケールエレクトロニクスとよばれる研究領域が着実に広がっている。基礎特性を調べる方法のひとつとして, 電界効果トランジスタ構造が用いられ, 1本のカーボンナノチューブや単一分子を用いた研究が行われて

いる。有機デバイスおよび分子デバイスの実現のために避けて通れない主な課題は下記の3点である：①不純物の問題, 吸着ガスの問題, ②信号(キャリア)の入出力インターフェースの問題, ③グレイン境界でのキャリア輸送の問題。我々は, 前述のアプローチでこれらの問題解決の糸口を掴みたいと考えている。

鈴木 敏 泰 (助教授)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発
- b) 有機EL素子のため高効率発光錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ペンタセン($C_{22}H_{14}$)は平面的な芳香族炭化水素であり、有機トランジスタのp型半導体として最も高い移動度を記録している。このペンタセンと相補回路やp-nヘテロ接合を形成するとき、対になるn型半導体はペンタセンとよく似た物理的・電気的性質を持つことが望ましい。フッ素は最も電気陰性度が高く比較的サイズの小さい元素であるため、パーフルオロ化はサイズをあまり変えることなくp型半導体をn型半導体に変換する効果的な方法である。我々は最近、パーフルオロペンタセン($C_{22}F_{14}$)の合成、キャラクタリゼーション、単結晶X線解析、および有機トランジスタの作製を行った。パーフルオロペンタセンは、ペンタセンより電子親和力が高く、HOMO-LUMOギャップは小さい。単結晶ではヘリングボーン構造をとり、分子間で短い炭素-炭素コンタクトおよび π スタッキングが見られた。パーフルオロペンタセンはn型半導体としてトランジスタ動作を示し、 $0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を持つことが分かった。
- b) エチルフェニルカルバゾールを単位とするデンドロンを合成し、これによりイリジウム発光錯体を修飾した。0世代から2世代までのデンドリマーは有機溶媒によく溶け、スピンコートにより良質のアモルファス膜を形成した。現時点で、量子収率は8%を超えている。

B-1) 学術論文

K. ITO, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, D. KUBOTA, Y. INOUE, F. SATO and S. TOKITO, "Oligo(2,6-Anthrylene)s: Acene-Oligomer Approach for Organic Field-Effect Transistors," *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1159–1162 (2003).
T. TSUZUKI, N. SHIRASAWA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Color Tunable Organic Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes," *Adv. Mater.* **15**, 1455–1458 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

最近、次世代の有機電子材料として「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まっている。SPM技術の急速な発展により、単一分子メモリ、単一分子発光素子、単一分子ダイオード、単一分子トランジスタなど基礎研究が現実的なものとなってきた。一個の分子に機能をもたせるためには、従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により、この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機半導体の開発は、単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

田 中 彰 治 (助手)

A-1) 専門領域：構造有機化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

a) ナノ電子工学との融合を目指した大型分子機能システムの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 極限の機能集積度(1機能ユニット/平方ナノメータ)を有する「真に分子レベルの電子情報処理システム」の創出に至る根幹技術として、単一の大型平面分子骨格内に多種多様な分子機能ユニットを定序配列に作り込むプレーナー型モノリシック機能集積化アーキテクチャの開拓が求められている。そのための基盤研究として本プロジェクトでは、①電子構造制御用分子ブロック、②被覆型分子ワイヤーブロック、③分子ジャンクションブロック、④分子アンカーブロックといった要素機能モジュール群の開発、並びにその大規模組織化法の新規開発を進めている。今年度は、個別分子レベルでの実空間観測が可能な「プレーナー型固体電極-分子間接合」の作成を目指して、部分被覆型分子ワイヤーブロックの開発を行った。また、分子への被覆部位の導入効果について、スペクトルの、電気化学的特性、並びに有機FET特性から検討を行い、非被覆型分子との差異を明らかにした。本知見は、従来、非被覆型分子を試料にして行われてきた導電性高分子のキャリアに関する計測研究を再検討する必要性を示唆するものである。

B-1) 学術論文

K. ONO, S. YAMADA, M. OHKITA, K. SAITO, S. TANAKA and T. HANAICHI, "Electrochemical Synthesis and Properties of Poly[1,4-bis(*N*-pyrrolylalkoxy)benzene]s with a Three-Dimensional Crosslinked Structure," *Chem. Lett.* 516-517 (2003).

B-4) 招待講演

田中彰治, 「精密分子設計・合成化学からの単一分子素子作製」, 第50回応用物理学関係連合講演会・シンポジウム「分子バイオナノテクノロジー」, 横浜, 2003年3月.

田中彰治, 「プレーナー型単一分子発光素子の設計」, 単一分子発光素子研究会, 東京, 2003年9月.

田中彰治, 「プレーナー型機能分子集積系の構築」, 化学研究所・構造有機化学シンポジウム「 π 共役系化学の新展開」, 京都, 2003年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者 (1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題——分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ——」日本化学会側準備・運営担当 (2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム: セッション H「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線〜分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス〜」共同チェア (2000).

C) 研究活動の課題と展望

無機, 有機を問わず「バルクレベルの固体電子素子」の根幹科学は「固体物理・化学」である。しかし, 「分子スケール電子素子」の根幹科学は, 複雑な分子や錯体の取り扱いに特化した「量子化学」であると考え, 本研究を遂行している。バルクレベルの周期系やランダム系には有効な固体物理的概念や手法も, 本研究で対象とするような非周期的定序配列型巨大分子を機能源とするシステム(実績のあるところでは, DNA)の取り扱いには不向きである(伝導特性のような, “単純機能”は除く)。抜本的に「科学の階層」が異なっていると思われるのであるが, 分子スケールエレクトロニクス基礎研究に対し, 在来の固体物理的な評価基準が適応されることが多いのはこれ如何に?……とボヤいていても仕方なし。ただ, 天然, 人工を問わず多大な手間をかけて逐次精密合成された非周期的定序配列型巨大分子の構造には, 「作者の強固な意志」が組み込まれていることを認識いただきたい。一見して難解な分子構造式を“読解する能力”の必要性を, 今後の異分野間研究会等でも主張していく所存である。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

魚 住 泰 広 (教授)

A-1) 専門領域：有機合成化学、有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 完全水系メディア中での触媒反応
- b) 新規不斉触媒の開発
- c) 錯体触媒の固定化と新機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水中での触媒機能を発現するパラジウム金属ナノ粒子を開発し、それを利用したアルコール類の水中での酸素酸化反応を実現した。
- b) 独自の不斉ユニットであるピロロイミダゾロンを配位部位とする新規な不斉ピンサー型錯体を開発した。
- c) 高分子担持ホスフィン-パラジウム錯体を利用したエンイン類の触媒的環化異性化反応を実現した。

B-1) 学術論文

H. HOCKE and Y. UOZUMI, “A Simple Synthetic Approach to Homochiral 6- and 6’-substituted 1,1’-Binaphthyl Derivatives,” *Tetrahedron* **59**, 619–630 (2003).

Y. UOZUMI and R. NAKAO, “Catalytic Oxidation of Alcohols in Water under Atmospheric Oxygen by Use of an Amphiphilic Resin-Dispersion of Nano Palladium Catalyst,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **115**, 204–207 (2003).

Y. UOZUMI and Y. KOBAYASHI, “The Sonogashira Reaction in Water via an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex Under Copper-Free Conditions,” *Heterocycles* **59**, 71–74 (2003).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「錯体触媒反応における近年のブレイクスルー」, 先端科学シリーズV, 93–98 (2003).

魚住泰広, 「水中機能性固定化パラジウム錯体触媒反応」, フォルマシア **39**, 647–649 (2003).

魚住泰広, 「不斉工程開発へのコンビナトリアルアプローチ」, 先端科学シリーズI, 99–105 (2003).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts,” 21st Century COE International Symposium on Nano-future Catalysis, Tokyo (Japan), August 2003.

Y. UOZUMI, “Development of Amphiphilic Polymer-Supported Palladium-Phosphine Complexes: Catalysts for Green, Safe and High-Throughput Processes,” 2nd Conference of European Society of Combinatorial Sciences, Copenhagen (Denmark), July 2003.

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Catalysts,” Basel University, Basel (Switzerland), June 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員会 (2002-).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998-).

有機合成化学協会支部幹事 (1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員 (2000-).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員 (2002-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員 (2002-).

科学振興調整費審査委員 (2003-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹 (2002-).

Tetrahedron Asymmetry誌アドバイザーボード (2002-).

その他

科学技術振興機構CREST研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 研究リーダー.

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任.

名古屋大学工学研究科, 非常勤講師.

放送大学学園, 非常勤講師.

岡山大学工学研究科, 非常勤講師.

C) 研究活動の課題と展望

研究は順調に進捗しており, 科研費, CRESTなどの外部研究資金の獲得により設備, 人材の確保も問題ない。また今年度は当グループの前博士研究員2名を国立大学助手として送り出すことができ, 人材の回転も良好である。来年度には現状に加えてさらに大学院生, 博士研究員, 助手も当グループに参画予定であります充実した研究体制となる。山手地区への移転により研究室環境も刷新され, より良い研究環境が得られるものと期待している。慢性的な過密スケジュールに加え, 移転に関わる研究の一時的な停止が懸念材料である。

永 田 央 (助教授)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- b) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成
- c) 大型有機分子を用いたナノ反応場の設計と制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポルフィリンの光励起電子移動を利用したアルコールの酸化反応系について、ポルフィリンの種類に対する依存性を調べた。ベンジルアルコール、TEMPO(2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)、2,5-ジ-*t*-ブチル-1,4-ベンゾキノンのピリジン溶液に触媒量のポルフィリンを加えて可視光照射すると、ベンズアルデヒドが生成する。この反応で使用するポルフィリンの置換基を系統的に変化させて反応初速度を調べたところ、ポルフィリンの酸化電位に対してベル型の依存性が観測された。酸化電位の低い場合はTEMPOの一電子酸化が律速になり、一方酸化電位の高い場合はポルフィリンからキノンへの光励起電子移動が律速になると考えられる。実際、ポルフィリンの三重項のキノンによる失活速度を測定したところ、酸化電位の高いフリーベースポルフィリンでは電子移動失活が極めて遅いことが示された。この結果は、酸化電位の高いポルフィリンの場合に一重項からの反応が一部関与している可能性を示唆している。
- b) 金属ナノ粒子を光合成モデルの構成要素の一つとして有機分子系に組み込むために、金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成に取り組んでいる。アリルオキシ基を有するベンゼン環をチオエーテル結合で9, 15, 21個結合した三脚型分子をそれぞれ合成し、これを用いて貴金属ナノ粒子の安定化を試みた。平均粒径は9量体~15量体<21量体となり、9量体では粒径分布が15・21量体とくらべて広いことがわかった。また、粒径分布を透過電子顕微鏡観察と溶液中の小角X線散乱でそれぞれ測定して比較したところよい一致が見られ、溶液中でも乾燥時に近い状態をとっていることが示唆された。
- c) 内部にカルボキシル基を有する新しいタイプのデンドリマー様分子を開発した。この分子はカルボン酸塩の状態で、水/THF混合溶媒中で混合比によって大きな順ミセルから小さな逆ミセルへと集合状態を変化させることがわかった。また、この分子は空間的に比較的疎であるため、内部に官能基を容易に導入することができる。実際、フェロセンやキノンの誘導体を1分子あたり14個結合させた分子をそれぞれ合成し、酸化還元プールとしての機能を評価した。

C) 研究活動の課題と展望

今年度の最大の成果は新しいデンドリマー様分子の合成法確立である(上記課題(c))。着任以来「酸化還元プール機能を持つ分子の光化学挙動」に興味を持って研究を進めてきたが、多様な分子設計が可能なオリジナル骨格が手に入ったので、今後はこの骨格を中心に酸化還元プール分子の開発・機能探索を進めていく。

また、金属ナノ粒子・有機分子複合体もおおむね再現性よく安定に作れることがわかった。しかしながら、有機分子はまだ保護剤として働いているのみで、複合体に特別な機能を付与することが今後の課題である。

今年度は光励起電子移動を用いた反応開発(上記課題(a))については新たに大きな進展はなかったが、還元反応の開発を中心に引き続き取り組んでいく。

ナノ光計測研究部門

松 本 吉 泰 (教授) *

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡による銀表面における酸素消失光反応の研究
- b) 擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応
- c) 表面第二高調波発生による表面フォノンの超高速実時間測定
- d) 多光子光電子分光と第一原理計算によるナノグラファイトの電子状態の研究
- e) 有機半導体薄膜における電子緩和ダイナミクス
- f) Pt(111)-(2×2)O 表面におけるメタノールの反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ag(110)表面を酸化すると擬一次元表面化合物とでもいふべきAgO鎖が表面に(n×1)構造をとる。本研究グループは昨年度、この酸化表面に紫外光を照射すると酸素原子が表面から消失し、AgO鎖がなくなることを見出し、この酸素消失光反応のメカニズムについて集中的に研究を行った。その結果、表面上に存在する炭素種が重要な役割を果たしていることをはじめて明らかにした。そこで、本年度はSTM観測によりこの酸素消失光反応によるAgO鎖の表面構造変化を直接観測した。その結果、表面炭素原子が存在する表面ではAgO鎖がバンドル状に存在し、(2×1)構造を保ったまま光反応が進行すること、また、炭素原子の存在しない清浄表面では前年度行ったXPSなどの実験結果から予想されたようにまったく光反応が進行しないことを明らかにすることができた。
- b) 清浄なAg(110)表面に形成された擬一次元表面化合物であるAgO鎖は、表面における被覆率が小さくなるとお互いに間隔が広がると同時に、鎖の途中で鎖の一部が直線性を乱すような構造揺らぎをはじめめることをSTMにより観測した。一方、この表面をCOに曝すとCOが容易に鎖中の酸素原子により酸化されCO₂として表面から取り除かれる反応がごく低温でも起きることがわかっている。そこで、この反応効率と構造揺らぎの関係の詳細に調べた。その結果、興味深いことに、AgO鎖の構造揺らぎが起きると共に、COの酸化反応が急激に進行することを見出した。これは、AgO鎖の構造揺らぎにより、CO酸化反応の活性点が動的に作られることに起因する。表面反応では、表面におけるステップや欠陥サイトが重要な活性点であると従来から考えられている。この活性点が通常静的な描像でとらえられているのに対して、本研究では反応活性点が動的に作り出されることをはじめて具体的な例として示すことができた。この概念は、表面反応のみならずクラスターなどの有限な温度における構造揺らぎが頻繁に起きる少数多体系における反応においてもきわめて重要といえる。
- c) 表面近傍の電子励起に伴い電子状態の緩和、電子エネルギーの格子振動への移動などが極めて短時間のうちに起きる。これらの過程は、表面光反応にきわめて密接な関係がある。そこで、フェムト秒領域でのポンプ・プローブ表面第二高調波発生の実験を行った。まず、GaAs(100)-c(8×2)の清浄表面に注目した。観測した第2高調波強度にはポンプ光により生成されたキャリアダイナミクスを反映するシグナルに表面原子の振動を反映するビート状の信号が重畳している。このビート状信号をフーリエ変換することにより格子振動スペクトルを得ることができた。さらに、この研究を金属表面での吸着種に拡張した。Pt(111)表面にCsを単原子層以下の被覆率で吸着させ、この表面に

おける時間分解第二高調波発生を観測した。その結果、2.3 THzの振動成分を持った減衰信号をきわめて高いS/N比で観測することに成功した。これは、Csと白金表面との結合における伸縮振動がコヒーレントに励起され、位相緩和をしていく様子をあらわしており、金属表面上でこのような振動波束のダイナミクスを観測した初めての例である。このきわめて高い強度の信号はCsにより誘起される電子状態間の遷移に共鳴したimpulsive Raman散乱に起因していると考えられる。

- d) 表面光化学において吸着種の非占有電子状態が重要な役割を果たしている。Pt(111)表面に形成されたグラファイト単一層の占有、および、非占有状態を紫外、多光子光電子分光により観測した。グラファイトのサイズは平均して6 nm程度である。さらに、これらのナノグラファイトを原子状水素に曝すと、 σ^* 励起状態と π 占有状態に起因するスペクトル強度がともに顕著に減少することを見出した。これは、ナノグラファイトのエッジ領域に水素原子が結合したために起きるものと推測される。そこで、第一原理による量子化学計算を行い、この水素添加の様式とこれによる電子状態変化のメカニズムを明らかにしようとした。ナノグラファイトのモデル分子としてコロネンを用い、B3LYP/6-31G(d,p)レベルで水素吸着に対するポテンシャル曲線を描くことによって、グラファイトテラス内部の炭素でもエッジにある炭素でも水素が吸着することが明らかになった。また、STMによる直接観測においてもグラファイトのテラス内のサイトで水素添加に基づくと思われる構造変化が観測された。したがって、光電子分光により明らかにされた水素原子暴露に伴う電子状態の変化は、エッジのみの水素修飾ばかりではなく、ナノグラファイト内部のテラスサイトの水素修飾も重要な役割を果たしていると考えられる。
- e) 有機半導体を用いたEL素子において、その薄膜中における電子緩和きわめて重要な素過程である。そこで、本研究科題では紫外光電子分光により有機半導体薄膜の占有電子状態を明らかにすると共に、フェムト秒時間分解多光子光電子分光により、励起状態の緩和過程を実時間で観測した。具体的な系としてはペリレン誘導体のPTCDAをとりあげた。この分子は薄膜中では第一励起一重項状態がきわめて迅速に失活することが知られていたが、どのようなタイムスケールでこの無輻射遷移が起きるかはまったくわかっていなかった。しかし、本研究の時間分解多光子光電子分光により、この励起状態が360 fsで失活することをはじめて観測することができた。
- f) 白金表面におけるメタノールの反応は燃料電池においてきわめて重要である。本研究課題では、昇温脱離と反射赤外分光により酸素修飾したPt(111)-(2×2)O表面におけるメタノールの反応を詳細に研究した。その結果、メタノール被覆率が小さい場合には、従来の研究ではまったく観測されたことがなかったフォルムアルデヒドやフォルメートが反応中間体として生成されることをはじめて明らかにした。また、これらの中間体はCO共吸着種により不安定化されることも明らかにした。このように、COは白金表面においてメタノールの酸化反応を被毒するばかりではなく、反応中間体を不安定化することがわかった。

B-1) 学術論文

O. NAKAGOE, M. OHTA, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Structural Changes of AgO Chains on Ag(110) by Photo- and CO-Induced Oxygen Elimination,” *Surf. Sci.* **528**, 144–150 (2003).

Z. LIU, T. SAWADA, N. TAKAGE, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Reaction Intermediates in the Oxidation of Methanol on a Pt(111)-(2×2)O Surface,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4879–4886 (2003).

O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Role of Structural Fluctuation in a Surface Reaction Studied by Scanning Tunneling Microscopy: The $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ Clean-off Reaction on Ag(110)(2×1)-O,” *Phys. Rev. Lett.* **90**, 226105 (4 pages) (2003).

B-4) 招待講演

松本吉泰,「時間分解SHG法による表面吸着原子層振動モードの実時間測定」, 日本物理学会, 領域5・領域9合同シンポジウム「表面多光子分光の可能性を探る」, 仙台, 2003年3月.

松本吉泰,「表面科学のフロンティア——非熱的表面過程を中心として——」, 第2回分子科学研究会シンポジウム, 岡崎, 2003年5月.

Y. MATSUMOTO, “Coherent surface phonon dynamics on a Cs-covered Pt(111) surface studied by time-resolved second harmonic generation,” 39th IUVSTA Workshop on Ultrafast Surface Dynamics, Telluride, CO, June 2003.

松本吉泰,「擬一次元表面化合物の構造揺らぎと反応性」, 東京大学物性研研究会, 東京, 2003年7月.

Y. MATSUMOTO, “Dynamic formation of reaction sites at nano-structured one-dimensional surface compounds,” SPIE Symposium on Physical Chemistry of Interfaces in Nanotechnology, San Diego (U. S. A.), August 2003.

松本吉泰,「実験研究の現状」, 分子科学研究所研究会「固体表面における非熱的電子励起状態の化学」, 岡崎, 2003年8月.

Y. MATSUMOTO, “Observations and Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Pt(111),” Japan-Taiwan Joint Seminar Toward Formation New Network Between Physics and Chemistry on the Frontiers of Material Sciences, Taipei (Taiwan), December 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回 日米分子科学若手ワークショップ 組織代表者 (1991).

第8回 化学反応討議会 プログラム委員 (1992).

第51回 岡崎コンファレンス 組織委員 (1994).

分子研研究会「分子—表面ダイナミクス」 組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」 組織委員 (1995).

IMS International Conference 組織委員 (1997).

分子構造総合討論会 プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員 (1997).

2000環太平洋国際化学会議 組織委員 (2000).

第2回表面エレクトロニクス研究会 実行委員長 (2000).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会学術参与 (1999-).

科学技術・学術審議会学術分科会科学研究費補助金審査部会理工系委員会委員 (2003-).

科学研究費の研究代表者、班長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-1999).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学大学院理工学研究科大学院化学専攻, 「化学特別講義第三」, 2003年11月12-13日.

C) 研究活動の課題と展望

「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究をおこなってきた。これに加えて, 2光子光電子分光, 表面第2高調波発生などの非線形分光により固体表面における超高速現象の解明, 表面コヒーレントフォノンの実時間観測と制御など, 新しい観点から光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置く。また, 原子・分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡による実空間観測により, 吸着種の幾何学的構造と固体表面における反応の空間・時間発展を明らかにし, 不均一反応の根源的な理解を促進する。

＊)2003年4月1日着任

佃 達 哉 (助教授)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 単分子膜保護金属クラスターの単離と構造評価
- b) 有機金属クラスターの光解離・光電子分光装置の制作
- c) 質量分析法を用いたナノクラスターの構造評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機単分子膜によって保護された金属クラスターは、その諸性質のサイズ依存性を理解するためのモデル系となるだけでなく、新しい機能性物質の基本単位として大きな可能性を秘めた物質群である。特に、クラスターとしての独自性が発揮されるサブナノメートルサイズの金属クラスター(数~数十量体)の性質が化学組成に対してどのように振る舞うかを理解するためには、その調製・単離法を確立する必要がある。我々は、高い還元能を持つチオールと金属塩の反応を利用した簡便なサブナノメートルクラスターの調製法を開発するとともに、電気泳動を用いた魔法数クラスターの単離に成功した。また、得られた金属サブナノクラスターの光学特性を調べた。
- a1) ジメルカプトこはく酸(DMSA)と塩化金酸を反応させたところ、DMSAによって保護された金12量体クラスターがほぼサイズ選択的に得られた。400 nmの光で励起すると630 nm付近の発光が観測された(量子収率 10^{-6})。ストークスシフトの大きさおよび予備的な寿命測定の結果から、これは燐光によるものと帰属した。保護分子膜厚を増大し溶媒を77 Kまで冷却することによって、発光量子収率は1%程度まで増加した。これはバルク金属に比べて約8桁の増大に相当する。
- a2) グルタチオン(GSH)によって保護された金クラスター(姫路工大木村啓作教授提供)を、ポリアクリルアミドゲル電気泳動によってサイズ分離したところ、複数の明確なバンドが得られた。エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、各成分の化学組成が $\text{Au}_{18}(\text{SG})_{11}$, $\text{Au}_{21}(\text{SG})_{12}$, $\text{Au}_{25\pm1}(\text{SG})_{14\pm1}$, $\text{Au}_{28}(\text{SG})_{16}$, $\text{Au}_{32}(\text{SG})_{20}$, $\text{Au}_{39}(\text{SG})_{23}$ であることを明らかにした。光学吸収スペクトルから、これら一連の魔法数クラスターの電子状態は離散化されており、1-2 eV程度のHOMO-LUMOギャップを持つことが明らかになった。さらに、組成に応じたフォトルミネッセンスが観測された(量子収率 10^{-3})。
- a3) *n*-オクタデカンチオール単分子膜によって保護されたパラジウムクラスターの構造を高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)、粉末X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(EXAFS)解析によって調べた。HRTEMおよびXRDの結果、コアは直径3.1 nmのfcc結晶構造を持つことが明らかになった。Pd-K端でのEXAFSから求めたPd-Pd, Pd-Sの平均配位数から、Pdコアとチオール単分子膜の界面にPd-S混合層が形成されていることを示した。本研究は、千葉大一國伸之講師との共同研究である。
- b) 単分子膜保護金属クラスターの電子構造に対する金属コアのサイズやチオールの化学吸着が及ぼす影響を調べるために、気相中に孤立した金属クラスター/チオール複合体に対する光解離分光および光電子分光実験を企画した。本年度は装置の制作を行った。装置は、レーザー蒸発部と冷却ガスセルからなる有機金属クラスター発生源、タンデムの質量分析装置、および磁気ボトル型光電子分光器で構成されている。現在、分子クラスターを用いて装置の動作確認および調整を進めている。

- c) 「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」の一環として、全国の大学の研究者と協力して、金属や半導体のクラスターの質量分析を行った。
- c1) 自己組織化過程を利用して、気-液界面あるいは水素終端シリコン基板-液体界面にシリコンクラスターの単結晶を作成した。質量分析の結果、結晶構成粒子は部分的に酸化された水素終端シリコン10量体クラスターであることが明らかになった。結晶の格子点間隔は0.53 nm および 0.60 nm であり、シリコン10量体のサイズと矛盾しない。本研究は姫路工大木村啓作教授との共同研究である。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "One-Pot Preparation of Subnanometer-Sized Gold Clusters via Reduction and Stabilization by *meso*-2,3-Dimercaptosuccinic Acid," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4046–4047 (2003).

H. MURAYAMA, N. ICHIKUNI, Y. NEGISHI, T. NAGATA and T. TSUKUDA, "EXAFS Study on Interfacial Structures of Pd Clusters and *n*-Octadecanethiolate Monolayers: Formation of PdS Interlayer," *Chem. Phys. Lett.* **376**, 26–32 (2003).

S. SATO, N. YAMAMOTO, K. NAKANISHI, H. YAO, K. KIMURA, T. NARUSHIMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Self-Assembly of Si Clusters into Single Crystal Arrangements: Formation of Si₁₀ Cluster Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L616–618 (2003).

T. TSUKUDA and T. NAGATA, "Gas Phase Reactions of Hydrated CO₂⁻ Anion Radical with CH₃I," *J. Phys. Chem. A* **107**, 8476–8483 (2003).

B-3) 総説、著書

佃 達哉、茅 幸二, 「ナノクラスター」, 化学装置(工業調査会) 3月号, 74–76 (2003).

佃 達哉, 「表面修飾による金属クラスターの安定化と機能化」, 先端化学シリーズIV 理論・計算化学, クラスター, スペースケミストリー, 日本化学会編, 107–111 (2003).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「チオール単分子膜で保護された金属クラスターの調製と構造」, 分子研研究会, 分子研, 2003年2月.

佃 達哉, 「有機単分子膜で保護されたサブナノ金属クラスターの構造と安定性」, 計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ「実験家は計算科学に何を期待するか?」, 分子研, 2003年3月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

ナノ学会編集委員 (2002-2003).

日本化学会東海支部代議員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

平成15年度終盤に、一連の魔法数金クラスターの単離に成功した。16年度には、この技術的な成果を足掛かりとして、様々な構造を持つチオールで保護したクラスターを調製し系統的に魔法数クラスターを探索する。さらに、合成量をスケールアップし、分子研内外の研究グループの協力を得ながら、その幾何構造・電子構造・光学特性を調べ、化学組成との相関を明らかにしたい。また、これらの魔法数クラスターを出発物質として、モデル触媒系の構築を目指したい。

界面分子科学研究部門（流動研究部門）

小宮山 政 晴（教授）＊）

A-1) 専門領域：触媒表面科学、光表面化学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) による光触媒励起状態の空間分解分光
- b) STM による脱硫触媒活性点構造の解明
- c) アパチャレス近接場光学顕微鏡 (SNOM) の試作
- d) 燃料電池用燃料処理触媒の評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) STMを用いて、紫外・可視光による光触媒励起状態の空間分布測定を試みた。バンドギャップ 3.2 eV の $\text{TiO}_2(110)$ 単結晶表面は、紫外光励起により表面全体が励起されたが、ステップならびに (1×2) 領域で励起の度合いが大きかった。この表面を可視光励起すると、表面のほとんどは反応しなかったが、ステップならびに (1×2) 領域の応答が観察された。この可視光応答性を、チタニア表面における酸素欠陥ならびにその電子状態と関連付けて議論した。
- b) 石油系燃料による環境汚染の軽減のために、これら燃料中のイオウ含有量に対する規制は年々厳しくなっており、この規制を満たすための脱硫技術は益々その重要性を増してきている。ここでは、通常の脱硫過程の触媒として用いられている Co-Mo 触媒に注目し、STMを用いてその活性点構造を解明しようと試みた。脱硫触媒は、硫化による活性化を経て使用に供されるため、STM装置に硫化処理専用の前処理室を作成した。MoS₂ 表面に、脱硫触媒の水素化分解活性点に帰属できる新規な構造を見出した。
- c) アパチャレス SNOM は、通常の SNOM の分解能が光ファイバプローブの開口径で制限されるのに対して分解能の制限がなく、原子分解能を実現する可能性の高い手法である。現在装置、制御回路、検出系などの設計・試作を行っている。
- d) 将来のエネルギー問題解決の切り札と目されている燃料電池は、水素を大気中の酸素と反応させてその自由エネルギー変化を電気エネルギーとして取り出すものであるが、その水素を発生させる燃料処理装置は、天然ガス、灯油などを脱硫し水蒸気改質して水素に転換するものである。これら燃料処理装置のための触媒系の開発と評価研究を開始した。

B-1) 学術論文

M. KOMIYAMA, D. YIN and Y. -J. LI, "Electronic Structure Change on TiO_2 Surface due to UV Light Irradiation," *Stud. Surf. Sci. Catal.* **145**, 203 (2003).

B-3) 総説、著書

小宮山政晴, 「STM/AFMによる触媒表面解析」, ペトロテック **26**, 478 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

“Atom-Level Informatics, Simulations and Experiments in Materials Designing,” 7th World Multi-Conference on Systemics, Cybernetics and Informatics, Invited Session Organizer (2003).

“The 12th International Conference on Solid Films and Surfaces,” Program Committee (2003-2004).

学会誌編集委員

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Editorial Board (2003-).

Chemistry Letters, Associate Editor (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

山梨大学工学部, 「物理化学大要」「基礎物理化学」「資源物理化学」, -2003年3月.

信州大学工学部, 「環境機能特別講義」, 2003年7月16日-17日.

新潟大学工学部, 「機器分析化学」, 2003年9月24日-26日.

東京工業大学工学部, 「機器分析特別講義」, 2003年11月26日.

湖南師範大学, 客員教授, 2001年-2004年.

C) 研究活動の課題と展望

エネルギー問題は、人類が今世紀中に直面する最も大きな問題の一つである。有限なエネルギー資源を有効にかつ環境負荷の少ない形で使い続ける一方で、来るべき循環型社会に適合した再生可能エネルギー資源の開発は急務である。固体表面と光との相互作用は、光触媒を用いた水の分解による水素製造に関連して興味深い研究課題である。また再生可能資源であるバイオマスも、燃料電池用の水素供給源として有望であり、これから水素を抽出するための燃料処理装置の開発が待たれる。今後はこれらの方向に研究を展開してゆく。

＊)2003年4月1日山梨大学大学院医学工学総合研究部教授

水 野 彰 (教授) *)

A-1) 専門領域：静電気応用

A-2) 研究課題：

- a) DNA 一分子操作
- b) 低温プラズマ化学反応
- c) プラズマと触媒との相互作用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) DNA一分子を対象としたマイクロマニピュレーション技術の開発を行った。溶液の組成を変化させることでDNA分子を凝縮(グロビュール化)させると、直接レーザーで捕捉して操作可能であることを示した。また、せん断応力に極めて強くなるため、損傷なく高速でDNAを選別操作できることをあわせて示した。また、グロビュール化した巨大DNA分子1個を静電気力で針電極に固定し、脱グロビュール化することで、絡み付きがなく、DNA分子を巻き戻し、基板上に伸長固定できることを示した。現在、針電極先端にDNAを一分子固定し、真空中で電圧を加え、DNA分子を高電界中に置き、規則的に上に分子ビームかできるかどうか、装置を作成し、実験準備中である。
- b) ナノ秒パルス放電による低温プラズマを用いて燃焼排ガス中の窒素酸化物、硫黄酸化物を除去する反応において、炭化水素が重要な因子であり、その反応に対する特性を調べた。
- c) 直径数mmの触媒を担持した誘電体粒子を放電空間に充填させ、交番電圧を用いることで低温放電プラズマと触媒との組み合わせを実現し、ガス状汚染物質の分解反応などの効率が大きく向上できることを示した。

B-1) 学術論文

M. NAKANO, J. KOMATSU, S. MATSUURA, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Single-Molecule PCR Using Water-in-Oil Emulsion," *J. Biotechnology* **102**, 117–124 (2003).

A. HASHEM, M. ABDEL-SALAM, A. MIZUNO, A. YEHIA, T. TURKY and A. GABR, "Optimum Operation Conditions for Ozone Generation in AC Corona and AC Silent-Discharge Reactors," *J. IEJ* **27**, 129–134 (2003).

G. RI, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Formation of Pearl-Chain Adhesion of Dielectric Particles in Electrostatic Field," *J. IEJ* **27**, 135–139 (2003).

Y. MATSUI, S. SATO, K. TAKASHIMA, S. KATSURA and A. MIZUNO, "Simultaneous Removal NO_x and DEP from Diesel Engine Exhaust Using Plasma and Oxidative Catalyst," *SAE Technical paper* No.2003-01-1185 or SP-1759, 111–119 (2003).

Z. SU, J. SAWADA, Y. MATSUI, K. TAKASHIMA and A. MIZUNO, "NO_x Removal Using Discharge Plasma and Electrophoresis," *SAE Technical paper* No.2003-01-1188 or SP-1759, 139–143 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. MIZUNO, "Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning," 3rd Asia Pacific Symposium on Plasma Technology, Taiwan, December (2003).

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July (2003).

B-3) 総説、著書

水野 彰, 「酸素ラジカルによる表面の殺菌」, 応用物理学会誌 72, pp. 457–461 (2003).

水野 彰, 「一分子DNAの操作と計測」, 電気学会論文誌A 123, pp.209–212 (2003).

A. MIZUNO, “Manipulation of Single DNA Molecules, Micromachines as Tools for Nanotechnology,” H. Fujita, Ed., Springer-Verlag, pp.45–82 (2003).

B-4) 招待講演

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” The third Asia Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technologies (APSPT-3), 台湾, 2003年12月.

水野 彰, 「大気圧放電プラズマによるガス浄化」, 第1回日本真空協会関西支部セミナー 環境を守る電子線・プラズマによるガス浄化技術最前線, 2003年12月.

A. MIZUNO, “Industrial application of non-thermal plasma in gas cleaning—synergetic effect with catalyst, or absorbing liquid,” 10th Chinese Conference on Electrostatic Precipitation, Guanzhou, Guandong (China), 2003年11月.

A. MIZUNO, “Application of atmospheric discharge plasma in combination with catalyst for exhaust gas and indoor air cleaning,” ICPIG2003, International Conference on Phenomena of Ionized Gases, Greifswald (Germany), July 2003.

B-5) 特許

桂 進司、水野 彰、大島昌平, 「微小反応器からの微量溶液試料の回収方法およびその装置」, 特開2003-230828.

平野 研、松澤有希子、馬場嘉信、水野 彰, 「長鎖状高分子の物理的操作方法」, 特開2003-200400.

岩渕宏之、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「希ガス回収方法および希ガス回収装置」, 特開2003-221211.

山田 博、小澤義弘、水野 彰, 「水膜式フード」, 特開2003-172534.

水野 彰、杉田章夫、鈴木政典、佐藤朋且, 「静電霧化式無発塵イオナイザー」, 特開2003-112085.

水野 彰、桂 進司、中野道彦, 「核酸増幅方法」, 特開2003-153692.

岩渕宏之、上田泰稔、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「還元装置および脱硝装置」, 特開2003-080025.

岩渕宏之、上田泰稔、宇多信善、加賀見守男、水野 彰、石橋 勝, 「酸化装置および酸化装置の保守方法」, 特開2003-080034.

山本 勲、水野 彰, 「排気ガス物質の浄化装置」, 特開2003-049628.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

静電気学会, 電気学会, 応用物理学会, 化学工学会, エアロゾル学会, 日本伝熱学会,

IEEE Senior member

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻,「バイオ制御工学」,教授(併任).

C) 研究活動の課題と展望

大気圧プラズマ環境技術・静電気応用の分野,ならびにDNA操作の分野の研究を行っている。前者においては,微粒子の帯電量および運動制御,電気集塵,ならびに非平衡放電プラズマ化学反応を用い燃焼排ガス中の窒素酸化物などの浄化を行なう研究を行っている。ディーゼル排ガス浄化など環境を改善するために有用であると考えており,効率を高め実用化を目指したい。後者の分野においては,静電気力とレーザートラッピングを用いたDNA一分子操作法の開発を行なっている。DNA一分子を,その表面電荷を中和して凝縮させることで,せん断応力などによる損傷を防いでレーザー光圧力や静電気力で操作できる。また,凝縮させたDNA一分子を再度,直線状に引き伸ばして固定できること,伸ばしたDNAに制限酵素を結合させ可視化した制限酵素地図を作成できること,伸長固定したDNAを冷凍しつつレーザー局所加熱により制限酵素を活性化して切り出すこと,などのDNA一分子を対象とした操作と加工技術の開発を行っている。高電界中にDNA分子を一分子置くことが可能となりつつあるため,DNA分子をビーム化できるかどうかに興味を持っており,実験装置を製作中であり,装置の完成を待ってこの疑問点を追及したいと考えている。

＊)2003年4月1日着任

奥平幸司(助教授)*)

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光法による有機薄膜表面及び有機／金属界面の構造と電子状態の研究
- b) 内殻励起による有機薄膜の光分解反応の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機無機界面の電子構造を明らかにすることは、高機能性有機デバイスの開発には大変重要である。さらに実用デバイスとしては、表面及び界面の微細構造を考慮しなければならず、電子状態の2次元分布を測定する必要がある。本研究では膜構造がすでに既知であるペリレンテトラカルボン酸2無水物(PTCDA)/MoS₂膜に、微細構造を持つように(メッシュを通して)インジウム(In)を蒸着し、その電子構造の2次元分布を電子放射顕微鏡を用いて観測した。その結果、メッシュの窓が四角形であるにもかかわらず、蒸着されたInは3方向に優先的に拡散し、特異な三角形形状を形成することを見出した。さらにこの拡散方向は、下地であるMoS₂の結晶軸の方向とほぼ一致していた。このような異方性拡散は、MoS₂基板に直接Inを蒸着した場合には見られなかった。これまでの研究でPTCDAとInは超高真空中で接触させるだけで反応し、In₄PTCDAという物質を形成することが知られている。これらの点から、PTCDA膜上にみられたInの異方性拡散は、PTCDAとInの相互作用に起因していることが明らかになった。
- b) π 共役形を持つフッ素化合物は電子吸引性のフッ素が含まれることにより、電子伝導性を示すことが多く、有機EL素子の電子輸送層用の材料として興味深い物質である。このような電子伝導性を示す有機分子を用いて有機分子素子を作製した場合、その伝導機構は非占有状態をはじめとする励起状態に深く依存している。一方内殻電子励起は、励起状態の局在性を利用することで、特定の化学結合を選択的に結合切断することができる興味深い現象であるが、その選択的結合切断と励起状態は深く関連しており、これを利用することで励起状態の帰属が期待される。本研究では、フッ素化オリゴマーPF8P薄膜に軟X線を照射しtime-of-flight法によるイオンマススペクトルを測定した。放出されたイオンのイオン種およびイオン収量の励起波長依存性から、内殻励起による結合切断と励起状態の関係を調べた。その結果PF8PのC-F結合の選択的結合切断がF1s $\rightarrow$ σ (C-F)*への遷移でおこなっていることが分かった。またこれを利用して軟X線吸収スペクトルの帰属を行うことが出来た。以上の結果は、内殻電子励起による選択的結合切断による放出イオンの励起波長依存性を測定することは、励起状態とくに非占有状態の帰属に有効であることを示している。

B-1) 学術論文

K. K. OKUDAIRA, K. OHARA, H. SETOYAMA, T. SUZUKI, Y. SAKAMOTO, M. IMAMURA, S. HASEGAWA, K. MASE and N. UENO, "Excited States of Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene) by Inner-Shell Excitation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 265–269 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, "Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts," *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by MEEM and PEEM,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA, M. HARA and N. UENO, “Partial Ion Yield and NEXAFS of 2-(perfluorooctyl)Ethanethiol Self-Assembled Monolayer: Comparison with PTFE Results,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

M. ONOUE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Evidence of Anisotropic Diffusion of Indium Atoms on a Surface of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride/MoS₂ System Observed by Photoelectron Emission Microscopy (PEEM),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1465–L1468 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の表面および界面の電子状態の研究は、高機能な有機分子素子の開発という実用的な面だけでなく、表面および界面特有の現象(基板後分子の相互作用に依存する表面分子配向、界面での反応とそれに伴う新しい電子状態の発現)という基礎科学の面からも重要な研究テーマである。今後は、2点に着目して界面および表面での電子構造を明らかにしていきたい。①興味深い電子状態をもつと考えられる複雑な構造を持つ高分子、生体分子に着目する。②表面および界面での電子状態の2次元分布:微細構造による電子状態の影響。放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法を中心としたいくつかの表面敏感な測定法および電子放射顕微鏡を組み合わせることで、以上の点を明らかにしていきたい。

一方、内殻電子励起による結合切断は、分子内の特定の結合を選択的に切断する“分子メス”として新たな化学反応として興味深い現象である。結合切断のメカニズムは、内殻電子励起とそれともなうオージェ過程が関与しているといわれているが、その詳細については不明な点が多い。今後は、高い配向性のある超薄膜(特にフッ素化フタロシアニンに着目している)を用いて結合切断と深く関連する励起状態の正確な帰属を行い、励起状態とそれに関与するオージェ過程と結合切断の関係を明らかにしていきたい。

※)2003年4月1日千葉大学大学院自然科学研究科助教授

高 橋 正 彦 (助教授) *)

A-1) 専門領域：分光学、原子分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 電子運動量分光による電子構造の研究
- b) 電子線コンプトン散乱の立体動力学
- c) 配向分子の光電子角度分布による光イオン化ダイナミクスの研究
- d) X線を用いた電子相関の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 波動関数の概念は物質科学から生命科学に亘る広範な自然科学の礎の一つであるが、分光実験で通常測定するものは状態間のエネルギー差であって波動関数そのものではない。こうした波動関数の形を観測する実験的試みの一つに電子運動量分光がある。本分光はコンプトン散乱実験の発展形であり、運動量空間波動関数形を分子軌道毎に分けて観測する。我々は画像観測電子運動量分光装置の開発を行い、これをスルースペース、スルーボンド相互作用の直接的観測、HOMOの波動関数形の決定、軌道の曖昧さの無い帰属など分子科学の幾つかの課題へ応用してきた。例えば、CO分子では、inner valence領域までのpole strength (spectroscopic factor) 分布を実験的に求めた。電子状態理論計算との比較を行い、サテライトバンドに興味深い実験・理論の不一致を見出した。
- b) 分子軌道毎の波動関数形観測というユニークな特質がありながら、電子運動量分光の分子科学への応用は半定量的段階に止まる。その最大の原因は、対象とする気相分子の空間的ランダム配向により、得られる結果が空間平均したものに限定されることにある。この実験的困難を克服するため、三重同時計測装置を開発した。すなわち、電子運動量分光過程で生成する非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの3つの荷電粒子間のベクトル相関の測定から、三次元波動関数形の決定やコンプトン散乱の立体ダイナミクスの解明を試みる。H₂、O₂分子を標的として分子固定系での実験を行った結果、世界に先駆けて運動量分布の異方性を観測することができた。また、こうした配向分子の電子運動量分光実験を化学的に興味深い系に展開するため、レーザーの応用を目的とする新しい装置の開発に着手している。
- c) 光電効果によるイオン化ダイナミクスの研究を、主として物構研グループと共同で行っている。振動構造を分離した配向分子の光電子角度分布の測定など、光イオン化ダイナミクスのより詳細な研究を進めている。
- d) X線の全散乱強度の移行運動量 q 依存性 $\sigma_{ee}(q)$ は、距離 r_{12} だけ離れた電子対の存在確率を表す二体分布関数 $P(r_{12})$ を用いて表され、電子相関を直接反映する重要な物理量である。我々のグループの渡辺昇助手は、エネルギー分散型気体X線散乱法を用いることにより、N₂等の基本的な分子の $\sigma_{ee}(q)$ を高精度で測定し $P(r_{12})$ を求めた。得られた結果とHartree-Fock計算との差をとることで、クーロン孔の実験的観測に成功した。

B-1) 学術論文

M. TAKAHASHI, T. SAITO, J. HIRAKA and Y. UDAGAWA, "The Impact Energy Dependence of Momentum Profiles of Glyoxal and Biacetyl and Comparison with Theory at Their High-Energy Limits," *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 2539–2551 (2003).

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA and Y. UDAGAWA, “(e,2e) Ionization-Excitation of H₂,” *Phys. Rev. A* **68**, 042710 (7 pages) (2003).

M. TAKAHASHI, T. HATANO, T. EJIMA, Y. KONDO, K. SAITO, M. WATANABE, T. KINUGAWA and J. ELAND, “Polarization Measurements of Laboratory VUV Light: A First Comparison between Multilayer Polarizers and Photoelectron Angular Distributions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **130**, 79–84 (2003).

Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, “Electron Momentum Spectroscopy of N₂O,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **133**, 113–121 (2003).

L. Q. CHEN, Y. KHAJURIA, X. J. CHEN and K. Z. XU, “Triple Differential Cross-Sections of Ne (²S) in Coplanar to Perpendicular Plane Geometry,” *Eur. Phys. J. D* **26**, 141–146 (2003).

N. SAITO, A. DE FANIS, K. KUBOZUKA, M. MACHIDA, M. TAKAHASHI, H. YOSHIDA, I. H. SUZUKI, A. CASSIMI, A. CZASCH, L. SCHMIDT, R. DORNER, K. WANG, B. ZIMMERMANN, V. MCKOY, I. KOYANO and K. UEDA, “Carbon K-Shell Photoelectron Angular Distribution From Fixed-in-Space CO₂ Molecules,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, L25–30 (2003).

K. HOSAKA, J. ADACHI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, “N 1s Photoionization Cross Sections of Nitric Oxide Molecules in the Shape Resonance Region,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **36**, 4617–4629 (2003).

J. ADACHI, K. HOSAKA, S. FURUYA, K. SOEJIMA, M. TAKAHASHI, A. YAGISHITA, S. K. SEMENOV and N. A. CHEREPKOV, “Shape-Resonance-Enhanced Vibrational Effects in the Angular Distributions of C 1s Photoelectrons from Fixed-in-Space CO Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **91**, 163001 (4 pages) (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKAHASHI, Y. KHAJURIA, T. SAITO and Y. UDAGAWA, “Probing Electron Momentum Densities of Molecular Orbitals Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” in *Electron and Photon Impact Ionization and Related Topics 2002*, L. U. Ancarani, Ed., IOP series **172**, 131–140 (2003).

B-3) 総説、著書

高橋正彦, 「イオンの反跳運動量の高分解能測定」, *分光研究* **52**, 91–93 (2003).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “Simultaneous Ionization-Excitation Processes of He and H₂ Studied by Electron Impact near the Bethe Ridge,” The Twelfth International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions, Königstein/Taunus (Germany), July–August 2003.

M. TAKAHASHI, “Probing Electron Momentum Densities in Molecules Using a New Multichannel (e,2e) Spectrometer,” International Crystallography Meeting (Sagamore XIV Meeting), Broome (Australia), August 2003.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会, 企画委員 (1998-).

原子衝突研究協会, 補充委員 (2002-).

学会の組織委員

分子研研究会「光、電子および重粒子衝突ダイナミクスの現状と展望」主催者 (2002).

学会誌編集委員

J. Electron. Spectrosc. 特集号, “Recent Advances and Future Prospects in Electron Spectroscopy,” ゲストエディター (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「Vector correlations among outgoing electrons and fragment ions produced by photon- and electron-impact」, 2003年4月24日.

分子科学若手の会夏の学校第4分科会講師, 「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 2003年8月6日ー10日.

物質・材料研究機構(先端技術連携センター), 「電子オービタルを見る:配向分子の電子運動量分光の開発」, 2003年11月27日.

C) 研究活動の課題と展望

種々のprojectileによる原子分子のイオン化に, 光電効果とコンプトン効果が重要な役割を担うことは周知である。しかし, レーザーや放射光を用いた光電効果による研究が電子構造やイオン化ダイナミクスの理解に大きな貢献をしてきたのに対し, コンプトン効果の分子科学への応用は遥かに少ない。これら二つの効果は物理的性質が互いに大きく異なるので, 電子構造の違う側面や異質の散乱立体ダイナミクスを我々に見せてくれるはずである。今後とも, コンプトン散乱をキーワードにして, 分子科学の発展を目指す。

※)2003年4月1日着任

久保園 芳 博 (助手) *)

A-1) 専門領域：構造化学、物性物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属内包フラーレンおよび高次フラーレン固体の構造物性
- b) 高機能のフラーレン薄膜デバイスの開発
- c) フラーレンのナノスケール構造物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまで研究が行われてこなかった金属内包フラーレンや高次フラーレン固体の構造と物性の研究に本格的に取り組んだ。二価金属原子や三価金属原子を内包した $C_{82}(M@C_{82})$ の異性体分離された固体について、結晶構造と電気抵抗率の温度依存性を測定し、三価の金属原子を内包した C_{82} については、狭いバンドギャップを有する半導体で、結晶構造は単純立方構造を取るなどことがわかってきた。なお、二価金属原子を内包したものについては、現在研究が進行中である。また、金属原子を内包していない C_{82} については、溶媒を一切含まない結晶の粉末X線回折から、この結晶が単純立方構造を取ることを決定した。このように、この間の取り組みにより、金属内包フラーレンや高次フラーレンの固体物性研究に着実な一歩を踏み出した。
- b) 金属内包フラーレンや高次フラーレン薄膜を使った電界効果トランジスタ(FET)を作製し、FET動作特性を低温から高温までの広い温度領域で調べた。この研究の目的は、フラーレンを使った新しい機能性デバイスを実現することにある。これまでに金属内包フラーレン薄膜FETとして、 $Dy@C_{82}$ と $Ce@C_{82}$ のFETデバイスを実現し、高次フラーレンについても C_{82} と C_{84} についてFET動作を確認した。これらはすべてnチャンネルノーマリオン型の特性を示した。これらのFET特性は、金属内包フラーレンや高次フラーレンが C_{60} や C_{70} と比べて狭いバンドギャップを有する半導体であることに密接に関連している。
- c) 金属内包フラーレンをシリコン清浄表面上に蒸着して、STMにより積層構造の観察を行った。 $Dy@C_{82}$ は、Siの 7×7 清浄表面の3個のアドアトム上(レストアトム直上)に70%以上の割合で吸着し、強い化学結合を形成することが明らかになった。また、常温でケージの内部構造を観察することに成功した。さらに、 $Dy@C_{60}$ のSTMイメージを取ることに成功した。このSTMイメージは、金属内包 C_{60} がケージ構造をとることを始めて実験的に明らかにしたものである。さらに、エネルギー分解STMによる内包金属原子位置の確認や、詳細な積層構造についての情報を得るための研究を進めている。

B-1) 学術論文

Y. KUBOZONO, Y. TAKABAYASHI, K. SHIBATA, T. KANBARA, S. FUJIKI, S. KASHINO, A. FUJIWARA AND S. EMURA, "Crystal Structure and Electronic Transport of $Dy@C_{82}$," *Phys. Rev. B* **67**, 115410 (8 pages) (2003).

T. TAKENOBU, D. H. CHI, S. MARGADONNA, K. PRASSIDES, Y. KUBOZONO, A. N. FITCH, K. KATO and Y. IWASA, "Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of the Fullerene-Based Ferromagnets, Eu_3C_{70} and Eu_9C_{70} ," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1897–1904 (2003).

D. H. CHI, Y. IWASA, K. UEHARA, T. TAKENOBU, T. ITO, T. MITANI, E. NISHIBORI, M. TAKATA, M. SAKATA, Y. OHISHI, K. KATO and Y. KUBOZONO, "Pressure-Induced Structural Phase Transition in Fullerenes Doped with Rare

Earth Metals,” *Phys. Rev. B* **67** 094101 (9 pages) (2003).

J. KOU, T. MORI, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Molecular- and Atomic-Like Photoionization of C_{60} in the Extreme Ultraviolet,” *Chem. Phys. Lett.* **374**, 1–6 (2003).

J. B. CLARIDGE, Y. KUBOZONO and M. J. ROSSEINSKY, “A Complex Fulleride Superstructure-Decoupling Cation Vacancy and Anion Orientational Ordering in $Ca_{3+x}C_{60}$ with Maximum Entropy Data Analysis,” *Chem. Mater.* **15**, 1830–1839 (2003).

T. MORI, J. KOU, M. ONO, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, “Development of a Photoionization Spectrometer for Accurate Ion Yield Measurements from Gaseous Fullerenes,” *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3769–3773 (2003).

K. SHIBATA, Y. RIKIISHI, T. HOSOKAWA, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URUGA, A. FUJIWARA, H. KITAGAWA, T. TAKANO and Y. IWASA, “Structural and Electronic Properties of $Ce@C_{82}$,” *Phys. Rev. B* **68**, 094104 (7 pages) (2003).

T. KANBARA, K. SHIBATA, S. FUJIKI, Y. KUBOZONO, S. KASHINO, T. URISU, M. SAKAI, A. FUJIWARA, R. KUMASHIRO and K. TANIGAKI, “N-Channel Field Effect Transistors with Fullerene Thin Films and Their Application to a Logic Gate Circuit,” *Chem. Phys. Lett.* **379**, 223–229 (2003).

B-4) 招待講演

久保園芳博, 「STMによる金属内包フラーレンの電子密度マッピング」, 東北大学金属材料研究所研究会 ナノカーボン材料の物性とエレクトロニクス, 東北大学金属材料研究所, 仙台市, 2003年11月.

Y. KUBOZONO, “Physical properties of metallofullerenes in solid, thin film and nanometer scale,” 203rd ECS Symposium (Solid-State Physics), Paris (France), April–May 2003.

久保園芳博, 「放射光による炭素クラスター物質の構造物性研究」, 兵庫県大型放射光施設産学官研究会 第三回無機系材料分科会講演会, 兵庫県立工業技術センター, 神戸市, 2003年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会の役員、委員

日本物理学会領域7世話人.

科学研究費の研究代表者、班長等

文部省科学研究費補助金 基盤研究 (B) (2) 代表者 (2003-2004).

B-8) 他大学での講義、客員

筑波大学TARA研究センター, 客員研究員 (2002.1-).

C) 研究活動の課題と展望

固体・薄膜・ナノの各階層において、フラーレンを始めとする炭素クラスターの機能性を引き出すための研究を進めている。とくに、フラーレンをベースにして、新しい物理現象をひっぱりだすための研究を進めたいと考えている。その過程で実用にも耐えうる、面白い物質を出せたらよいと考えている。

※)2003年4月1日岡山大学理学部助教授

高 嶋 圭 史 (助手) *)

A-1) 専門領域：加速器物理学

A-2) 研究課題：

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源の研究
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽の研究
- c) X線発生用小型電子蓄積リングの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源の研究
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽の研究
- c) X線発生用小型電子蓄積リングの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子蓄積リングに代わる小型光源のための電子発生装置として、フォトカソードを用いた高周波電子銃の研究, 開発を行っている。さらに, 電子蓄積リングを用いない小型のX線源の実現可能性を検討するため, エネルギー 100 MeV程度の電子ビームを金属多層箔に入射した場合に発生するX線の強度をモンテカルロシミュレーションにより計算した。この場合, 入射電子を非常に小さな角度で入射すると, 多層箔の箔間でX線が全反射し, 外部に取り出すことができるため, 従来のバルクターゲットを用い多場合よりも多くのX線を取りだせる可能性があることがわかった。
- b) 小型放射光施設の放射線遮蔽を効果的に行うため, 小型電子蓄積リングから発生する放射線量(実効線量)を簡単に計算するための簡易式の提案を行った。
- c) 電子エネルギー 1 GeV 程度, 周長 40 m 程度の小型電子蓄積リングに, X線発生用挿入光源として 7 T 超伝導電磁石を複数個用いた場合の電子ビームの安定性に対する影響の検討を行っている。

C) 研究活動の課題と展望

放射光源を小型化する方法として, 次の2つの方法を研究している。①高周波フォトカソードからの高密度, 低エミッタンスの電子ビームを取り出し加速した後, レーザーあるいは物質との相互作用で光を発生する方法, ②小型の蓄積リングへ, ウィグラー, アンジュレーター等の挿入光源を挿入し, 必要な波長の放射光を十分な強度発生する方法。このうち, ①においては, 現在, 高周波を発生するためのクライストロン及びその電源の整備を行っており, センウムテルライドをカソードとして使用し, 高周波を印加して量子効率, 寿命等の測定を行う準備を進めている。また, 100 MeV程度の電子ビームを金属多層箔ターゲットに極浅い角度で入射した場合に発生するX線の実用性を理論的に検討している。これは, 箔内部で発生したX線を箔表面で全反射させることによって, 金属内部で吸収されことなく外部に取り出すことを狙ったものである。X線の発生過程として制動放射および、トランジション放射を仮定して, X線の発生量および, 金属表面での反射率の計算を行っている。現在, 実験的な検証を行うため金属多層箔の作製を検討している。

②においては, 硬X線を利用するための小型放射光施設として, 電子エネルギー 1 GeV 程度の蓄積リングへ超伝導ウィグ

ラーを挿入した場合のビーム安定性等を検討しているが、小型でありながら十分な強度の硬X線を得るために、蓄積リングのデザインの検討も行っている。また、小型放射光施設においては、限られたスペースに、ユーザーの利便性を損なわない効果的な放射線遮蔽を行う必要があるが、実効線量を計算するための簡易式を作成したので、これを用いることで様々な形状の遮蔽体の効果を簡単に見積もることが可能となった。

＊)2003年4月1日名古屋大学大学院工学研究科助手

解 良 聡 (助手) *

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 有機・無機界面の膜構造と電子状態
- b) 軟X線, メタステーブル原子をプローブとした表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光電子分光法を用いた電子構造の評価は一般的に広く行われているが, 有機・無機界面においてはその複雑さから, いまだ体系的に捉える段階には至っていない。本研究では π 共役系巨大有機分子薄膜の価電子帯電子構造およびその膜構造との関連を種々の手法(ARUPS, MAES, HREELS, LEED, MEEM, PEEM)により多角的に評価を行い, 有機界面における諸問題を理解すべく実験を進めている。一例として典型的な有機半導体PTCDAの高配向積層膜を作成し, 放射光励起ARUPSによる精密測定を行うことで, 弱い π - π 分子間相互作用に基づく非常に小さなエネルギーバンド分散の存在を見出した。これによりホール有効質量, 移動度等, 種々の物性値を見積もった。また有機薄膜におけるキャリアドーピングの効果を調べるため, PTCDA薄膜とインジウム原子の接触界面を作成した。両者の反応による新規分子の生成とインジウムからの電荷移動による励起子エネルギーの変化, および配向薄膜の構造変化をHREELS, LEEDにより観測した。また構造障害物の存在する基板表面における分子薄膜の成長過程について, CuPc分子の成長を光電子放射顕微鏡(MEEM, PEEM)によってダイレクトに追跡した。シリコン酸化膜構造パターン上のエッジ部における分子配向の異方性を検知することに成功した。
- b) デバイスにおけるキャリア伝導機構を理解するうえで, 物質の励起状態に関する知見は重要な意味を持つ。軟X線を用いた内殻電子励起による吸収端微細構造(NEXAFS)は非占有準位に関する多くの情報を含んでいる。さらに励起状態の局在性を利用することで, 特定の化学結合を選択的に切断することができるといった興味深い現象を示す。このような選択的結合切断と分子の励起状態は深く関連しており, 新たな分子加工技術(分子メス)と共に励起状態の帰属評価法としての効果も期待される。一方, メタステーブル原子を試料表面へ照射すると, 膜表面最上層のみから選択的に電子が放出され, 最表面電子分光法(MAES)として機能する。このとき照射原子線密度の増加によって, 有機薄膜最表面における局所的な結合切断が観測される。本研究ではフッ素化アルカンチオール自己組織化膜を作成し, 軟X線照射時のtime-of-flight法によるイオン質量スペクトルを測定した。軟X線照射と共に放出されたイオン種および収量の励起波長依存性から, 分子の結合切断と励起状態の関係を調べた。これにより表面近傍からの選択的なフッ素イオン放出が生じていることが明らかとなった。またメタステーブル原子による最表面選択結合切断をいくつかの有機薄膜において検知した。このように通常, 物性の評価手法として用いられている各手法であるが, 新たな薄膜表面加工技術としての応用化の側面も期待できる。

B-1) 学術論文

H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, D. YOSHIMURA, K. SEKI and N. UENO, "Intermolecular Energy-Band Dispersion in PTCDA Multilayers," *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (4 pages) (2003).

T. NAKAMURA, K. IWASAWA, S. KERA, Y. AZUMA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Low-Energy Molecular Exciton in Indium/Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride System Observed by Electronic Energy Loss Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **212-213**, 515–519 (2003).

M. ONOUE, T. IBE, J. MIYAUCHI, M. SHIONOIRI, A. ABDUREYM, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, Y. HARADA and N. UENO, “Growth of CuPc Thin Films on Structured SiO₂/Si(100) Studied by Metastable Electron Emission Microscopy and Photoelectron Emission Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3588–3592 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA M. HARA, Y. HARADA and N. UENO, “Outermost Surface Reactions of Molecular Thin Films Induced by Metastable-Atom Impacts,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 597–601 (2003).

H. SETOYAMA, S. KERA, T. MURASE, M. IMAMURA, K. MASE, K. K. OKUDAIRA M. HARA and N. UENO, “Low-Energy Electron Transmission through Organic Monolayers: An Estimation of the Effective Monolayer Potential by an Excess Electron Interference,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **199**, 275–279 (2003).

B-3) 総説、著書

解良 聡、上野信雄, 「有機薄膜界面の電子状態：現状と課題」, *応用物理* **72**, 1260–1267 (2003).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜の膜構造および電子状態の研究は、高機能有機デバイスの開発という応用化の側面のみならず、有機系における表面・界面特有の現象を調べるという基礎学術的な面からも多くの興味深いテーマが残されており、まだまだあらゆる観点での実験データの蓄積が不可欠である。特に当面は、有機系における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の起源に関して明らかにすることが課題となる。これによりこの分野における分子間相互作用や界面での分子・基板間相互作用といった曖昧な用語を物理的に解釈できる日が訪れることと期待している。本研究において以後具体的には、高度に配向した巨大有機分子系の薄膜を作成し、電子状態の高エネルギー分解能、高角度分解能測定を行い、エネルギーバンド分散や吸着状態の違いによる電子状態の微細変化を観測する。また基底状態・励起状態における励起子、振動子カップリング等の由来を明らかにし相互作用に関する知見を得ることを目的として実験を行う。

＊)2003年4月1日着任

分子クラスター研究部門（流動研究部門）

谷 本 能 文（教授）

A-1) 専門領域：磁気科学

A-2) 研究課題：

- a) 3次元形態的キラリティーの磁気誘導
- b) 固液界面反応の強磁場効果
- c) 磁気泳動によるイオン分離
- d) 分子集合体の磁気配向
- e) 光化学反応の強磁場効果
- f) 磁場による擬似微小重力場による結晶の高品位化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ケイ酸ナトリウム水溶液に重金属塩の結晶をいれると、ケイ酸金属の半透膜チューブが成長する。ケイ酸亜鉛半透膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導に昨年世界で初めて成功した。すなわち磁場により右巻きまたは左巻き螺旋の半透膜チューブを選択的につくることを示した。この磁場効果は、水溶液中のイオンに対するローレンツ力が原因と推定される。今年度は、この新規現象が一般性のある現象かどうか、またメカニズムの詳細について解明するため、他の反磁性・常磁性金属塩結晶についての研究を行った。その結果反磁性のケイ酸マグネシウム膜や常磁性のケイ酸銅膜チューブの場合もケイ酸亜鉛の場合と同様に右巻き・左巻きのチューブを磁場で誘導することができた。3次元形態的キラリティーの磁気誘導は一般的な現象であることがわかった。また、常磁性金属塩を用いた場合、磁気力により膜の成長速度が大きく左右され、螺旋成長にむしろ不都合で磁気力はキラリティー誘導に関与しないことが明らかになった。メカニズムについてはさらに検討中である。
- b) 硝酸銀水溶液と金属銅や金属亜鉛の反応により銀樹が生成する。この銀樹に対する垂直磁場の効果を検討した。その結果、自然対流を磁気力により制御できること、形状磁気異方性により銀樹が配向することなどが分かった。また、銀樹が成長する際ローレンツ力により銀樹付近の溶液が対流することが、磁場中のその場観察により証明された。
- c) 2種類の常磁性や反磁性金属イオンを含む水溶液を水で湿らせたシリカゲル上にスポット勾配磁場中に置き、2種類のイオンを磁気力により分離する研究を行っている。現在、 Co^{2+} と Fe^{3+} の分離、 Cr^{3+} と Al^{3+} の磁気分離に成功している。また、シリカゲルに対するイオンの吸着能が分離に大きな影響を与えることなどが明らかとなった。
- d) カーボンナノチューブの磁気配向の温度依存性を詳細に検討した。その結果、温度を上昇させるとナノチューブの反磁性磁化率の異方性が増大することが分かった。一方、カーボンファイバーでは、その反磁性磁化率の異方性は温度とともに減少することが分かっており、なぜナノチューブの異方性が温度とともに増大するかその理由は不明である。
- e) 酸化チタン光触媒反応によるメタノール分解反応に対する磁場効果を研究している。4 Tまでの磁場の印加により生成する水素気体の収量が減少し、ラジカル対機構の Δg 機構により説明される。さらに強い垂直磁場を印加したところ収量は徐々に減少したが、10 T, 1500 T²/m付近の磁場で一時的な収量の増大が見られた。この磁場は水が磁気

浮上する磁場強度であり,強い磁気力の影響が光触媒反応に何らかの影響を与えたものと推定される。

- f) 磁気力による擬似微小重力場によりリゾチーム蛋白の結晶を作成し,結晶の高品位化が可能かどうか検討中である。
作成した結晶のX線構造解析を行い R_{merge} とB因子により結晶の品位を評価したところわずかながら高品位な結晶が得られており,現在その再現性を検討中である。

B-1) 学術論文

Y. TANIMOTO, S. IZUMI, K. FURUTA, T. SUZUKI, Y. FUJIWARA, M. FUJIWARA, T. HIRATA and S. YAMADA, “Effects of High Magnetic Field on *Euglena gracilis*,” *Int. J. Appl. Electromag. Mechanics* **14**, 311–316 (2001/2002).

M. G. SUNG, K. SASSA, H. OGAWA, Y. TANIMOTO and S. ASAI, “Strengthening of Carbon Fibers by Imposition of a High Magnetic Field in a Carbonization Process,” *Mater. Trans.* **43**, 2087–2091 (2002).

R. B. MORGUNOV, S. Z. SHMURAK, A. A. BASKAKOV and Y. TANIMOTO, “Magnetosensitive Defects Generated During Plastic Straining of NaCl:Eu Crystals,” *J. Exp. Theor. Phys.* **97**, 754–762 (2003).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Y. TANIMOTO, R. YAMAGUCHI, Y. KANAZAWA and M. FUJIWARA, “Magnetic Orientation of *Lysozyme* Crystals,” *RIKEN Review* **44**, 162–163 (2002).

M. FUJIWARA and Y. TANIMOTO, “Magnetic Orientation of Carbon Nanotubes at Temperatures of 231 and 314 K,” *RIKEN Review* **44**, 164 (2002).

B-3) 総説、著書

Y. TANIMOTO and Y. FUJIWARA, “Effects of High Magnetic Fields on Photochemical Reactions,” in *Handbook of Photochemistry and Photobiology 1*, H. S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, Stevenson Ranch; California, pp.413–446 (2003).

B-4) 招待講演

谷本能文,「磁場による化学反応制御」,日本化学会関東支部講演会「特殊環境場での反応」,東京,2003年6月.

谷本能文,「スピン化学と反応の磁場効果」,第5回分子ダイナミック分光ワークショップ「複雑系のリズム現象とスピン科学」,浜松,2003年7月.

I. UECHI, A. KATSUKI, L. DUNIN-BARKOVSKIY and Y. TANIMOTO, “Magnetic chirality induction in zinc silicate membrane tube morphology,” 8th International Symposium on Spin and Magnetic Field Effects in Chemistry and Related Phenomena, Chapel Hill, North Carolina, September 2003.

谷本能文、上地一郎、北村周、藤原好恒,「ケイ酸銅膜チューブの3次元形態的キラリティーの磁気誘導」,第7回新磁気科学シンポジウム,つくば,2003年11月.

Y. TANIMOTO, “Magneto-Science—Chemistry in a High Magnetic Field,” Singapore International Chemical Conference III: Frontiers in Physical and Analytical Chemistry, Singapore, December 2003.

谷本能文,「3次元形態的キラリティーの磁気誘導」,特定領域研究「強磁場新機能の開発」第一回公開シンポジウム「強磁場でなにができるか」,東京,2003年12月.

B-6) 受賞、表彰

谷本能文, 平成元年度日本薬学会奨励賞 (1989).

谷本能文, 平成9年度日本化学会学術賞 (1998).

B-7) 学会および社会活動

学協会役員、委員

電気学会生体内物質・機能に対する磁場効果調査専門委員会委員 (2002-2003).

新磁気科学研究会委員 (2002-).

学会の組織委員

International Symposium on Magnetic Field and Spin Effects in Chemistry and Related Phenomena国際組織委員 (2001-).

光化学討論会2003プログラム委員 (2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2002-2003).

新エネルギー・産業技術総合開発機構「産業技術研究助成」事前書面審査委員 (2002).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究「強磁場新機能の開発」班長 (2003-).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

B-8) 他大学での講義、客員

愛媛大学理学部, 「分子光化学」, 2002年7月.

広島大学大学院理学研究科, 「磁気科学(2)」, 2003年7月.

広島大学理学部, 「分子光化学」, 2003年11月-12月.

C) 研究活動の課題と展望

3次元形態的キラリティーの磁気誘導のメカニズムの詳細な解明を行うとともに, このメカニズムによる結晶の高品位化への道の可能性を探る。3次元形態的キラリティーの磁気誘導のマイクロサイズ・ナノサイズへのスケールダウンを行い, 磁場によるキラルな分子の創製にチャレンジしたい。また, 磁場による擬似微小重力場の特性を詳細に検討しこの新規物理環境場の化学反応・物理変化への影響を解明したい。

石 田 俊 正 (助教授)

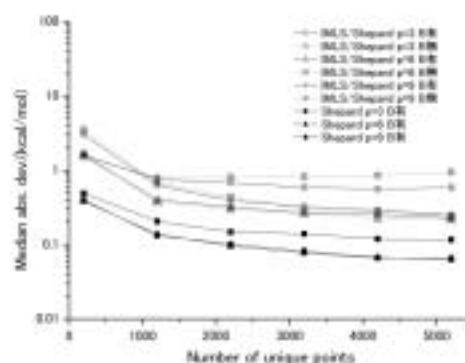
A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- ab initio 計算からのポテンシャル面の自動的・効率的生成
- 多環芳香族分子を触媒とする、星間空間での水素分子問題の解明
- 固体中で色変化を行う分子・アモルファスの量子化学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 最新のab initio計算手法と組み合わせ可能なポテンシャル超曲面生成法としてIMLS/Shepard法を提案している。この方法とその応用した結果について、Bayesian解析の適用も行った。この系に対するOchoa de AspuruとClaryによる解析ポテンシャルを用いて、IMLS/Shepard法の誤差を検討した。図に、内挿点を増やしていったときのエネルギーの誤差(メジアン値からの偏差の絶対値)の変化を示す。パラメータ p は重み関数の広がり具合を表し、大きいほど広がりが小さくなっている。図から0.5 kcal/mol以下の誤差が達成可能であることがわかる。IMLS/Shepard法の



結果を見ると、この系では、 p の値にかかわらず、Bayesian解析を用いた方が精度が向上していることがわかる。これは、 $O+H_2$ 系での結果と異なっている。この系は、単純な遷移状態を持つ系に対して、 $O+H_2$ 系は深い井戸を持つ系であり、そのポテンシャル面の違いがBayesian解析を用いた結果の違いに反映していると考えられる。次に、重み関数を制御するパラメータ p について見ると、 $p=3, 6, 9$ のうちでは、 $p=6$ の結果が最も誤差が小さいが、この計算では、内挿点の数を数千取ったためであると考えられる。内挿点が多くなると、ある内挿点に着目した場合の周囲の内挿点が増え、近くの点のみの値を使う方が精度が向上することを反映している。Shepard法と比較すると、この系の場合、内挿点数が同じ場合ではShepard法の精度がよい。ただし、Shepard法では、内挿点における2次微分までの情報を用いているので、数値計算でそれを賄おうとすると、 $6 \times 7/2 = 21$ 倍程度の点が必要になる。そのことを考慮すると、IMLS/Shepard法の方が優れていると考えられる。(Northwestern大学 Schatz 教授との共同研究)

また、 $Li + H_2 \rightarrow LiH + H$ およびその逆反応について、ab initio法と組み合わせで精度のよいポテンシャル面を生成した。[15s8p5d3f/7s3p2d]基底を用いたab initio計算を行い、7,000点についてエネルギーを評価し、3,400点を用いてポテンシャル面を構築した。反応前の分子の分光定数をよく再現することがわかった。そのポテンシャル面を用いて反応断面積を計算した。(KAIST Lee教授との共同研究)

- 水素分子の量が、単純な水素原子同士の反応速度では説明できないという、いわゆる水素分子問題とその関連反応について共同研究を行っている。具体的には、アントラセン、ピレンのような、現実には宇宙に存在すると考えられる大きな多環式芳香族炭化水素(PAH)を用いたab initio計算が可能となってきたので、このようなPAHやその他の多原子星間分子の分子イオン(陽イオン)を触媒とする水素分子や代表的な星間分子の生成過程を計算化学的に探索する。DFT, MP2, CCSD, CCSD(T)を用いての電子相関を考慮した分子軌道計算を行っている。 H_2 や星間分子は2段

階の素反応で生成すると想定した。すなわち、①PAH陽イオンに水素原子が付加する、②第1段階で生じたモノヒドロPAH陽イオン(arenium ion)から、もう1個の水素原子が水素を引き抜き、水素分子を生じるとした。分子の周辺の水素原子と結合した炭素原子を介する反応・水素原子と結合していない炭素原子を介する同様の反応経路の両方の探索を行った。また、星間分子生成の際には、第2段階でメチルラジカルやエチニルラジカルが水素を引き抜くことを想定した。これらの反応はいずれも活性化エネルギーが小さく、その大小が遷移状態での電子相関の評価の仕方に大きく影響することがわかった。(静岡大学の相原教授との共同研究)

- c) アモルファス酸化タングステンのエレクトロクロミズムに伴う顕著な赤外スペクトル変化について研究した。今年では着色過程を調べるため、電荷移動モデルをW原子4個までを含むクラスターモデルを使ってTDDFT計算をして、電圧印加による着色を再現する結果を得た。(静岡大学喜多尾助教授との共同研究)

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, M. MURAKAMI, G. WATANABE, H. YOSHIKAWA and S. NISHIKIORI, “Theoretical Study on Photoinduced Color Change and Charge Transfer of Methylviologen,” *Internet Electronic J. Mol. Design* **2**, 14–23 (2003).

T. ISHIDA and G. C. SCHATZ, “A Local Interpolation Scheme Using No Derivatives in Potential Sampling: Application to $O(^1D) + H_2$ System,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1077–1086 (2003).

M. HIRAMA, T. ISHIDA and J. AIHARA, “Possible Molecular Hydrogen Formation Mediated by the Radical Cations of Anthracene and Pyrene,” *J. Comput. Chem.* **24**, 1378–1382 (2003).

K. H. KIM, Y. S. LEE, G. -H. JEUNG and T. ISHIDA, “Potential Energy Surface Generation Using Ab Initio Calculations and IMLS/Shepard Interpolation for the $LiH + H \rightleftharpoons Li + H_2$ Reactions,” *J. Chem. Phys.* **119**, 4689–4694 (2003).

H. YOSHIKAWA, S. NISHIKIORI and T. ISHIDA, “Crystal Structure and Spectroscopic Properties of the CT Complex of Methyl Viologen Dication and *o*-Dimethoxybenzene Included in a Polycyano-Polycadmiate Host, and Theoretical Study on Its Red Shifted CT Absorption,” *J. Phys. Chem. B* **107**, 9261–9267 (2003).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Efficient generation of potential energy surfaces using a local interpolation scheme,” Stereo Dynamics and Time-Space Control of Chemical Reactions, Satellite Meetings for the 19th Symposium of Chemical Kinetics and Dynamics, Sendai, June 2003. (「立体反応ダイナミクスと化学反応の時空制御」, 第19回化学反応討論会サテライト研究会, 仙台, 2003年6月.)

C) 研究活動の課題と展望

ポテンシャル面の生成については、5原子以上の系への拡張を目指している。また、計算機環境に恵まれた流動期間中に高精度のab initio計算と組み合わせてポテンシャル面生成を行いたいと考えている。一部は共同研究により進行中である。水素分子問題に関する反応エネルギー障壁について、MP2計算を行うと、総じてB3LYP法よりも活性化エネルギーが大きく見積もられる。最近Turecekらが、電子相関の過大評価と過小評価を相殺しあうB3-MP2法を提唱しているが、その方法による解析も進めている。

エレクトロクロミズムについては、電荷注入が逆方向に起こるニッケル錯体についても今後進めたい。また、ab initio動力学的手法で動的な構造変化とスペクトルの関係も明らかにしたい。

大 庭 亨 (助手)

A-1) 専門領域：生物分子科学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ分子の自己会合をモチーフとする新材料の開発
- b) 蛋白質表面を認識する分子の合成と応用
- c) 光合成メカニズムの分子レベルでの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 地球社会の長期持続的発展を目標とすると、次世代の材料にはナノスケール・分子スケールの高い集積度だけでなく、必要なときだけ機能し、不要になったら容易に分解・リサイクルできるような性質をもたせたい。我々は蛋白質「チューブリン」を利用したナノデバイスの構築を通して、そうした次世代材料の設計指針を検討した(投稿準備中)。また、研究をさらに進め、ナノデバイスに自己形成能や自己修復能を付与するための設計指針を検討している。分子を並べる新しい方法論についても開発中である。
- b) 上記ナノデバイスとの複合を視野に入れて、種々の相互作用により蛋白質の特異的部位に吸着・結合する機能分子の開発を行っている。これまでに、ホウレンソウより抽出したクロロフィル a を原料として、そのような光機能分子を合成した。本来は非水溶性のクロロフィル類縁体に水溶性と正電荷を付与することができ、クロロフィルの水中での物性を知ることができた。このクロロフィル類縁体と蛋白質やDNAとの相互作用についても検討した(投稿準備中)。
- c) 光合成の中で中心的役割を果たすクロロフィルは非対称な分子であり、その大きな π 共役系平面には「表」と「裏」がある。昨年我々は、この「表面」と「裏面」ではわずかながら性質が異なることを初めて明らかにした。本研究ではそうした微少な偏りが一つの分子の中に生ずるメカニズムを、クロロフィルの構造の分子モデル計算によって明らかにした(投稿準備中)。

B-3) 総説、著書

大庭 亨、民秋 均、「裏表のない『裏表』の話～平面分子の非平面性とキラリティ～」, 化学 58, 12-18 (2003).

B-7) 学会および社会的活動

岡崎高校スーパーサイエンス部支援.

C) 研究活動の課題と展望

A-3)-a)について：自己修復するナノデバイスを構築するために散逸過程の応用を検討しているが、素子間のコミュニケーションの効率向上が目下の最大の課題である。今後はこの課題の克服のために、A-3-b)で開発したような分子認識の応用を図ると同時に、システム全体のあり方についても再検討を行うつもりである。また、特定の位置に特定のナノ分子を簡便に並べる方法論の開発についても継続して検討していく予定である。

A-3)-b)について：これまでのクロロフィル類の応用では光機能と会合特性を組み合わせたところに新しい機能が見出され

てきたが、クロロフィルに水溶性と電荷を付与できたことで応用範囲がさらに広がったと考えている。蛋白質やDNAと複合化した人工生体機能素子のほか、イオン強度やpHで粒径を制御できる色素ナノ粒子などとして具体的応用を目指したい。A-3)-c)について：「表裏」の一方の面が選ばれやすいという事実は、色素の蛋白質への固定化が自己集合によって行われることを強く示唆している。したがって、光合成アンテナや反応中心は分子レベル、超分子レベル、超分子複合体レベルのいずれの階層でも動的な複合化集積システム(離合集散型システム)になっていると言える。今後は、離合集散型システムでありながら高い効率を実現できる巧妙な分子設計・超分子設計・システム設計のエッセンスを、現実の光合成系の中から「抽出」していきたい。