

3-10 研究施設

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) (2003年2月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、ナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 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) 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
- c) 金ナノ粒子 / 有機分子 2次元構造体の電気特性の研究
- d) カーボンナノチューブ / 有機分子複合体の形成と分子スケールでの電気特性の研究
- e) 分子定規法によるナノギャップ電極の作成とこれを用いた電子素子の研究
- f) 二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) 昨年度までに、 $1\ \mu\text{m}$ に近い長さを持つ 共役ポルフィリンワイヤーが様々な表面上で多様な自己組織化様態を示し、高次の構造体を作ることを見出ししてきた。即ち、展開条件により(I)高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、(II)高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、(III)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。今年度は、この多様性を説明するために分子動力学計算による解析を行った。その結果、ポルフィリンワイヤーは、絡み合っただけのラセン構造を取るよりは、ポルフィリン面をお互いに平行に保った形で二本並ぶ構造を取りやすいことが分かった。このことから、高さが約1.0 nm、鎖間距離約15 nmの構造体は、おそらくポルフィリンワイヤーがスタックした二本鎖が並んだ構造であろうと思われる。更に、ポルフィリンの中心金属への配位を利用して、この高次の構造体を鋳型とした金ナノ粒子の1次元組織化に成功した。
- b) 共役ポルフィリンワイヤーを鋳型として用いた金ナノ粒子の1次元組織化以外に、分子自体の形態を利用して金ナノ粒子の1次元自己組織化にも成功した。
- c) 金の電極存在下で、金ナノ粒子と有機ジチオールを混合するだけで、二次元金ナノ粒子集合体が電極間に形成できる。例えば、ノナチオフェンジチオールを分子として用いた場合、一つの金ナノ粒子集合体の大きさはおおよそ6 nmと見積もられるが、AFMで測定した膜厚が18–24 nmであるので3–4層程度の薄膜で有ることがわかる。単に二つの原料を混合しただけであるのに、不定形の集合体にならずかなり均一な膜になる点が興味深い。その機構についてはまだ明らかになっていない。このデバイスの電流-温度特性から、伝導は分子を通過するトンネル機構と熱励起型の伝導機構の二つの重ね合わせであると考えている。分子の構造が変わると、できる集合体のモルフォロジーが変わったり、電気特性が変わることも明らかにしており、分子の特性を活かした電子素子作成の一手法として興味深い。
- d) これまでの単分子電気特性計測の結果のかなりのものが実は分子を計測していなかった可能性が指摘されてきて

おり、分子の電気特性を計測する際に本当に対象分子を計測しているのかどうかの確認が重要である。最も確実な方法は、対象分子の分子像を計測しながら計測する走査プローブ顕微鏡の手法であり、有機自己集合膜を用いたAFMやSTMの結果は信頼性の高い結果を与えている。しかし、孤立分子の横方向の電導性を計測することは困難であった。孤立分子の横方向の電導性を計測するには、絶縁性の基板を用いる必要があるが、絶縁性の基板を用いるとSTMを用いることはできない。また、接触型のAFMを用いると絶縁性基板での計測はできるが、カンチレバーが対象分子に触るので分子が動く可能性が高く計測が困難である。この矛盾を解決する手法としてPCI-AFMがある。これは、分子画像を計測する際にはタッピングモードを用いて分子を引きずらないようにし、電気計測を行うときにのみ分子に接触する方法である。この手法を用いると孤立した単一分子の横方向の電気特性を、分子の画像と同時に計測することが可能になる。この手法を用いる場合には、対象分子の片端に電極金属を蒸着する必要がある。しかし、蒸着した金属を電極として用いると最小の膜厚が数10 nmは必要であり、平均的な分子の大きさ(1–5 nm)よりも遙かに大きいため、電極周辺での計測が困難になる。この問題点を解決するためにカーボンナノチューブを電極として計測することを考えた。カーボンナノチューブは、直径が1 nm程度であり構造により金属的な電導性を示すものもある。このため、カーボンナノチューブを電極として用いると、電極上から電極から離れている部分まで連続的に単一分子の電気特性の計測が可能になる。これを実証するために、ポルフィリン単分子とポルフィリンワイヤーを用いた実験を行った。ポルフィリン分子が吸着した部分と吸着していない部分が区別でき、分子が存在する部分では整流性が現れ、分子が存在しない部分では対照的な曲線となることがわかった。

- e) 分子定規法を用いて、5–10 nmのギャップを持つ電極を作成し、電極間に一定の大きさの金ナノ粒子を入れ電気特性を測定したところ、計算通りのクーロンブロック特性が得られた。他の手法で、このレベルのギャップの電極を再現性良く正確なギャップ幅で作成することは困難であり、分子定規法の手法の優秀さが確認できた。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)
- f) 二探針走査トンネル顕微鏡 (STM) は完成して、Si(7×7)の原子像が見えることを確認した。二探針以上の走査トンネル顕微鏡でこのレベルの原子分解能を持つものは世界初であり、設計の正しさが確認できた。現在、これを原子間力顕微鏡に拡張する作業を行っているが、そのために必要なカンチレバーの作成を行っているところである。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)

B-1) 学術論文

H. UNO, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OGAWA, H. N. YAMADA and N. ONO, "Photo Precursor for Pentacene," *Tetrahedron Lett.* **46**, 1981–1983 (2005).

H. YAMADA, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OKUJIMA, H. UNO, T. OGAWA, K. OHARA, K. MUKAI and N. ONO, "Novel Photochemical Synthesis of Pentacene and Its Derivatives," *Chem. Eur. J.* **11**, 6212–6220 (2005).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単分子の電気特性を調べる新たな流れ」, 化学9月号 (2005).

小川琢治, 「単一分子デバイス」, 第5版実験化学講座28, 日本化学会編, 丸善, 第3章第1節第1項, p.179–197 (2005).

B-4) 招待講演

小川琢治, 「分子電子素子のためのナノ構造体の形成」, 九州大学工学研究院応用化学講演会, 福岡, 2005年1月.

T. OGAWA, “Construction of Nano-structures for Molecular Electronics,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

H. TANAKA, “Electronic Property of Porphyrin on SWNT Electrode Measured by Point Contact Imaging Atomic Force Microscopy,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Gotemba (Japan), April 2005.

小川琢治, 「有機・無機ナノ構造体の形成と電気特性の計測」, 島根大学理工学部講演会, 松江, 2005年9月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” The Brazilian Society of Materials Research 2005, Recife (Brazil), October 2005.

田中啓文, 「ナノ伝導計測と超微細ナノファブリケーション」, オリンパスセミナー, 長野県上伊那郡辰野町, 2005年10月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” International Symposium on Molecular Scale Electronics, Tsukuba (Japan), December 2005.

H. TANAKA, “Organic molecules Working as Nanodevices on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Karuizawa (Japan), December 2005.

B-5) 特許出願

特願平11-360274, 「電気特性評価装置」, 長谷川剛, 中山知信, 奥田太一, 田中啓文, 青野正和, 1999年.

特願2002-064264, 「分子集積回路素子」, 松本卓也, 川合知二, 桑原裕司, 小川琢治, 松井真二(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223978, 「分子ワイヤ」, 小川琢治, 千原恵里, 馬場美幸(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223975, 「分子ワイヤおよびその製造方法」, 小川琢治, 小澤寛晃(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223971, 「有機金属錯体およびその製造方法ならびにそれを用いた電荷保持材料および単電子トランジスター」, 小川琢治, 遠藤弘章(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2004-351330, 「安定化無機ナノ粒子, 安定化無機ナノ粒子群, 安定化無機ナノ粒子の製造方法及び安定化無機ナノ粒子の利用方法」, 荒木幸一, 小川琢治, 水口英輔(独立行政法人科学技術振興機構), 2004年.

特願2004-65033, 「新規ポルフィリン化合物とその超分子構造体」, 佐藤弘一, 小川琢治(株)荏原製作所, 2004年.

特願2005-203190, 「整流素子」, 田中啓文, 矢島高志, 小川琢治, 2005年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成協会 幹事 (1997-1998).

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 (2001-2005).

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 (2002-2004).

国際高等研究所「電子系の新しい機能」 プロジェクトメンバー (2005-).

学会の組織委員

The First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員 (2000).

Asia Nano 2002, 組織委員 (2002).

Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 組織委員 (2003).

Asia Nano 2004, 組織委員 (2004).

International Symposium on Nano-organization and Function, 組織委員 (2004).

分子エレクトロニクス研究会, 組織委員 (2004).

文部科学省、学術振興会等の役員等

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 (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 (2001-2005).

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2003-).

日本学術振興会「電子系の新しい機能に関する研究開発専門委員会」委員 (2005-).

その他

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-).

東京大学物性科学研究所 嘱託研究員 (2000-2001).

産業総合研究所 客員研究員 (2002-).

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 (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

島根大学理工学部, 「物質化学特別講義」, 2005年9月28日-30日.

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「有機銅錯体によるsp²炭素活性化機構の研究」, 小川琢治 (1995年).

重点領域研究, 「含ピスマス-インターエレメント化合物の研究」, 小川琢治 (1997年-1999年).

西田記念基礎有機化学研究助成, 「機能性有機分子の合成とマイクロ電極アレイを用いた有機分子デバイス化の研究」, 小川琢治 (1997年).

委任経理金, 住友金属鉱山, 小川琢治 (1997年-).

長瀬科学技術振興財団, 小川琢治 (1998年).

基盤研究(B), 「分子エレクトロニクスに最適化した光機能性有機分子の合成と物性の研究」, 小川琢治 (1999年-2001年).

科学技術振興事業団さきがけ研究21, 「ナノ電極/有機分子組織体による次世代電子素子の創出」, 小川琢治 (1999年-2002年).

基盤研究(C)企画調査, 「分子スケールエレクトロニクス」, 小川琢治 (2000年).

科学技術振興事業団戦略的基礎研究, 「巨大ポルフィリンアレーのメゾスコピック構造デバイス」, 小川琢治 (2001年-2006年).

萌芽研究, 「機能性有機分子による単電子トランジスターの構築」, 小川琢治 (2002年-2003年).

基盤研究(A),「ナノ環境を利用した有機分子高次組織体の構築とその電子物性の研究」,小川琢治(2003年-2006年).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2004年).
萌芽研究,「ナノ球リソグラフィとシャドーコーン方によるナノロッド配列の作製とその光学特性評価」,田中啓文(2004年-2005年).
文部科学省科学技術試験研究「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」に関する研究開発,「原子スイッチを用いた次世代プログラマブル論理演算デバイスの開発 ナノギャップ形成に関する研究」,小川琢治、田中啓文(2005年-).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成石川カーボン科学技術振興財団,「カーボンナノチューブ配線上でナノデバイスとして動作する平面分子に関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成島津科学技術振興財団,「単層カーボンナノチューブ配線上へのナノサイズ分子デバイスの配置と点接触電流イメージング原子間力顕微鏡を用いた特性評価」,田中啓文(2005年).

C) 研究活動の課題と展望

長期的な展望としては、分子の概念の拡張と、その新しい系の物性を計測する新しい手法を開発することで、これまでに無い現象を発見することを目的としている。新しい概念の分子として、狭義の分子が金属構造体(金属ナノ粒子、金属ナノロッド)と作る複合体や、それが更にナノ電極のような巨視的な構造体と共有結合している系を考えている。これまでの考えでは後者は「素子」であり「分子」とは捉えられないが、それぞれの構造体が原子レベルで形状が揃っており、その構造体が個々の要素では現れなかった性質を持つようになると「分子」の定義に合うのではないかと考えている。現時点では、まだ個々の「素子」間のばらつきが大きいのが、ばらつきが無いように作成することで新たな地平が見えてくると期待している。

多田博一(助教授)(2000年4月1日~2005年3月31日)*)

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、電子と正孔を効率よく注入し、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。
- 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、内部多重反射赤外分光法により、成長素過程を調べた。また、超高真空中でシリコン表面に分子を反応させ、STMにより電流 - 電圧特性を調べた。
- d) 液体ヘリウム温度で、銅および金清浄表面に吸着したフタロシアニン分子像を観察した。 dI/dV 測定により、吸着により誘起された新しい電子状態の生成を確認した。

B-1) 学術論文

E. FUJIWARA, M. TAKADA, Y. YAMASHITA and H. TADA, "Field-Effect Transistors Based on Single-Crystalline Wires of Bis-(1, 2, 5-Thiadiazolo)-p-Quinobis(1, 3-Dithiole)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L82-L84 (2005).

T. SAKANOU, E. FUJIWARA, R. YAMADA and H. TADA, "Preparation of Organic Light-emitting Field-Effect Transistors with Asymmetric Electrodes," *Chem. Lett.* **34**, 494-495 (2005).

R. YAMADA and H. TADA, "Manipulation of Droplets by Dynamically Controlled Wetting Gradients," *Langmuir* **21**, 4254-4256 (2005).

S. ANDO, J. NISHIDA, E. FUJIWARA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "Novel p- and n-Type Organic Semiconductors with an Anthracene Unit," *Chem. Mater.* **17**, 1261-1264 (2005).

S. ANDO, J. NISHIDA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on π -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5336-5337 (2005).

M. TAKADA and H. TADA, "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Phthalocyanine Molecules on Metal Surfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5332-5335 (2005).

M. TAKADA and H. TADA, "Direct Observation of Adsorption-Induced Electronics States by Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy," *Ultramicroscopy* **105**, 22–25 (2005).

NARASO, J. NISHIDA, S. ANDO, J. YAMAGUCHI, K. ITAKA, H. KOINUMA, H. TADA, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "High Performance Organic Field-Effect Transistors based on p-Extended Tetrathiafulvalene Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10142–10143 (2005).

M. AKHTARUZZAMAN, N. KAMATA, J. NISHIDA, S. ANDO, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis, Characterization and FET Properties of Novel Dithiazolylbenzothiadiazole Derivatives," *Chem. Commun.* 3183–3185 (2005).

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 (2003-2004).

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 (2003-2004).

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学工学研究科電子工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000-2005年.

大阪府立大学工学部機能物質科学科, 「特殊講義」, 2005年.

B-10) 外部資金獲得

基盤研究(B)(2), 「シリコン - 炭素共有結合を起点とする3次元分子組織体の構築」, 多田博一 (2003年-2006年).

萌芽研究, 「スピン偏極STMを用いた分子の磁気特性の観察と制御」, 多田博一 (2004年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスターに関する研究では 移動度の向上とフレキシブル化を目指した研究が活発に行われており、キャリアの注入過程や輸送過程などの基礎的知見の重要性が認識されている。我々は、電極の種類や表面状態に着目し、キャリアの注入を制御することにより新しいデバイスの可能性を探っている。すでに電子と正孔の同時注入による発光型トランジ

スターの作製に成功したが、今後は、発光効率をより向上させ有機レーザーなどへ展開を図る。

分子スケールデバイスの構築を目指して、メッキによるナノギャップ電極の作製とシリコン上の有機分子の組織化に関する研究を遂行してきた。前者では、10 nm程度のギャップを持つ電極の作製方法を確立した。今後は、より薄い電極の作製を試み、実際に分子を挟み込んで特性を調べる。シリコン上の有機分子では、STMを用いた局所電気伝導度の計測を行い、基板の種類(P型、N型)や伝導度の影響を調べる。

極低温STMでは、安定して分子像および微分コンダクタンス像の観察が可能となっている。磁性探針を用いることにより、局所的なスピンの情報を得ることを目指す。

* 2005年4月1日大阪大学大学院基礎工学研究科教授

鈴木 敏 泰 (助教授)(1998 年 1 月 1 日着任)

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 素子のため高効率燐光錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パーフルオロチオフェンオリゴマーの3量体から5量体 (PF-*n*T; *n* = 3, 4, 5) までの合成とキャラクターゼーションを行った。微分パルスボルタメトリー (DPV) の測定によると、それらの酸化および還元電位は、無置換体に比べプラス側にシフトしている。電気化学的に決められたエネルギーギャップは、溶液のUV-vis-NIR吸収スペクトルから得られたものと一致した。パイ共役的な性質は、FTラマンスペクトルにより純粋な固体および薄い塩化メチレン溶液中において調べられた。それによるとパイ共役は最も長いオリゴマーにおいても飽和には至らず、溶液中では連続したチオフェンユニットのコンフォメーションは平面から大きくねじれていない。DFTおよびTDDFT計算をB3LYP/6-31G**レベルで行い、最適分子構造、原子電荷分布、フロンティア軌道のエネルギーとトポロジー、ラマン散乱に関連した基準振動モード、主要な光学吸収を与える垂直一電子励起についての情報を得た。

B-1) 学術論文

Y. INOUE, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO and S. TOKITO, "Organic Thin-Film Transistors with High Electron Mobility Based on Perfluoropentacene," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**, 3663–3668 (2005).

T. TSUZUKI, N. SHIRASAWA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Organic Light-Emitting Diodes Using Multifunctional Phosphorescent with Iridium-Complex Core and Charge-Transporting Dendrons," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**, 4151–4154 (2005).

R. M. OSUNA, R. P. ORTIZ, M. C. R. DELGADO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, V. HERNÁNDEZ and J. T. L. NAVARRETE, "Synthesis and Characterization of Three Novel Perfluoro-Oligothiophenes Ranging in Length from the Trimer to the Pentamer," *J. Phys. Chem. B* **109**, 20737–20745 (2005).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene," International Fluorine Conference in Toyama, Toyama (Japan), November 2005.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C), 「有機EL素子のためのアモルファス性有機電子輸送材料の開発」, 鈴木敏泰 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(展開), 「フッ素化フェニレン化合物の有機ELディスプレイへの実用化研究」, 鈴木敏泰 (2000年-2001年).

基盤研究(B)(一般), 「有機トランジスタのためのn型半導体の開発」, 鈴木敏泰 (2002年-2003年).

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」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) (1989 年 4 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：非ベンゼン系芳香族化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 大型分子内における単一荷電キャリアーの外的制御原理の探索
- b) 各種基板表面における鎖状大型分子の合目的分子配列に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究は、単一大型分子内に合目的な量子井戸構造を構築し、個々の荷電キャリアーの保持と移動の外的制御を行なうこと(単一分子内電子回路)を目指すものである。パイ共役分子鎖内の荷電キャリアのサイズはおよそ2 nm長程度とされ、よってその整数倍、半整数倍の分子鎖長をもつ被覆型分子群の一般的合成法をまず開拓してきた。本年度では、約30 nmまでの被覆主鎖(1 nm刻みで指定可)にアリゲータクリップ型アンカー、平面接合型アンカー、側鎖副アンカー等を導入(位置は両端、片端、真ん中も指定可能)するスキームを確立した。現在、四つの分子計測グループの四種のナノギャップ電極系における計測実験上の要求に応じ、適当な分子サイズとアンカーを組み合わせたモノを供給、またはフィードバックをうけて修正合成を進めている。さらに次の研究ステージに進むため、場所とサイズと深さを指定できるポテンシャル井戸の構築法についても検討を行なった。現在までに、5-12 nm長の主鎖の中央部に1-2 nm長の低エネルギーギャップ部位(特にLUMOレベルに段差が大)の選択的導入に成功している。井戸の複数個導入による分子内バリアの構築を現在進めている。
- b) 本項目は、横浜市大・横山Gとの共同研究に基づく。高いブロック状置換基と長鎖状の置換基を合せもつオリゴマー分子は、分子形状に明確な凸凹構造を有するため、従来明瞭な観測が困難であった分子内配座異性体や鏡像異性体の識別が容易であることを明らかにした。またこの凸凹構造のため、従来の鎖状分子では認められなかった分子集合様式も観測できた。本年度は、この知見をベースに新たな大型分子組織化戦略を確立するため、凸凹構造を有する一連の中・大型鎖状分子をパルスジェット法により各種基板に定着させ、その分子内配座と分子配列について検討を始めた。パルスジェット法の実験条件確立まで時間を要しているが、現在10 nm長級分子の単一分子観測まで成功している。

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).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員(2001).

B-10)外部獲得資金

一般研究(C),「多段階酸化還元系を含む真性伝導 共役ポリマーの創出」,田中彰治 (1994年-1995年).

基盤研究(C)(2),「定序配列・低エネルギーギャップ型高次ヘテロ環 共役オリゴマーの構築」,田中彰治 (1996年-1997年).

基盤研究(C)(2),「高度の電子輸送能を有するナノスケール単一分子電線の創出」,田中彰治 (1998年-1999年).

基盤研究(C)(2),「シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した機能集積型巨大パイ共役分子の開発」,田中彰治 (2000年-2001年).

C) 研究活動の課題と展望

実のところ何を測っているのか良く分からないかも.....というのが単一分子伝導度計測実験の最大の問題点である。何故そんなのが報告になるのか不可解であるが、人のことは言わないでおこう。分子+基板の計測試料系自体を「必要以上.....」と言われるほど吟味、洗練するというアホな努力を行なうのみである。本研究では、単一分子伝導度計測系の実空間観測を必須条件とし、そのための技術的無理難題は須くナノギャップ電極作成者、ナノ領域観測・計測者、分子開発者の各々が、自らの出身分野の誇りにかけて粉砕する約定になっている。あとには引けぬのである。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

魚 住 泰 広 (教授)(2000年4月1日着任)

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) 高機能ハイブリッド金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒,ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで,これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒(有機高分子-金属粒子のハイブリッド),メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体(無機担体-有機金属のハイブリッド),金属架橋高分子の自己集積触媒(架橋構造と触媒機能のハイブリッド)を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり,その物性,反応性を明らかとしつつある。

B-1) 学術論文

K. TAKENAKA, M. MINAKAWA and Y. UOZUMI, "NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation *via* Ligand Introduction Route and Their Catalytic," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12273–12281 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIMURA, "Asymmetric π -Allylic Etherification of Cycloalkenyl Esters with Phenols in Water Using a Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Tetrahedron: Asymmetry*, web-edition, doi:10.1016/j.tetasy.2005.11.021 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIKUCHI, "Controlled Monoarylation of Dibromoarenes in Water with a Polymeric Palladium Catalyst," *Synlett* 1775–1778 (2005).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts," *Org. Lett.* **7**, 291–293 (2005).

Y. UOZUMI, H. TANAKA and K. SHIBATOMI, "Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Org. Lett.* **6**, 281–283 (2004).

R. NAKAO, H. RHEE and Y. UOZUMI, "Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst," *Org. Lett.* **7**, 163–165 (2005).

Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, M. ICHINOHE, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, "Oxidation of Allylic Alcohols, Amines, and Sulfides Mediated by Assembled Triphase Catalyst of Phosphotungstate and Non-Cross-Linked Amphiphilic Copolymer," *Tetrahedron* **60**, 4087–4096 (2004).

Y. M. A. YAMADA, K. TAKEDA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “Assembled Catalyst of Palladium and Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymer Ligand for the Efficient Heterogeneous Heck Reaction,” *Tetrahedron* **60**, 4097–4105 (2004).

K. C. NICOLAOU, S. VYSKOCIL, T. V. KOFTIS, Y. M. A. YAMADA, T. LING, D. Y. -K. CHEN, W. TANG, G. PETROVIC, M. O. FREDERICK, Y. LI and M. SATAKE, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 1: Intelligence Gathering and Tentative Proposal,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4312–4318 (2004).

K. C. NICOLAOU, T. V. KOFTIS, S. VYSKOCIL, G. PETROVIC, T. LING, Y. M. A. YAMADA, W. TANG and M. O. FREDERICK, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 2: Definition of the ABCD Domain and Total Synthesis,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4318–4324 (2004).

Y. M. A. YAMADA, “Self-Assembled Complexes of Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymeric Ligands with Inorganic Species: Highly Active and Reusable Solid-Phase Polymeric Catalysts,” *Chem. Pharm. Bull.* **53**, 723–739 (2005).

H. HAMAMOTO, Y. SUZUKI, Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4536–4538 (2005).

Y. M. A. YAMADA, “Development of Novel Solid-phase Polymeric Catalysts for Organic Syntheses,” *J. Pharm. Soc. Jpn.* **125**, 749–770 (2005).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「高分子固定化遷移金属錯体触媒による水中有機変換反応」, *触媒* 550–555 (2005).

山田陽一、魚住泰広, 「精密高分子錯体の環境触媒への応用」, *高分子* **54**, 83 (2005).

山田陽一, 「スクリプス研究所ニコラウ研へようこそ」, *化学* (3), 50–53 (2005).

山田陽一, 「次世代型固相担持遷移金属触媒」, *ファルマシア* **41**, 639–644 (2005).

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, *薬事日報* 平成17年3月25日号 (2005).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 科学技術振興機構, Symposium on “New-Generation Catalysis for New-Generation Synthesis,” 福岡, 2005年1月.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 9th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

魚住泰広, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 有機合成化学協会関西支部, 明日の有機合成化学, 大阪, 2005年9月.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis,” The Third International Symposium on Integrated Synthesis 2005, Osaka, September 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Chinese University of Hong Kong, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Hong Kong University, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," The International Symposium on Dynamic Complexes, Sendai, October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," Joint US-Japan Workshop on Sustainable Chemical Synthesis, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 大阪大学産業科学研究所セミナー, 大阪, 2005年2月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の開発と有機合成反応への展開」, 第125回日本薬学会年会(日本薬学会奨励賞受賞講演), 東京, 2005年3月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, 名古屋市立大学特別講演会(日本薬学会東海支部共催), 2005年5月.

B-5) 特許出願

US 2004097738/JP 2004161963, "Polymer-carrying optically active binaphthyl-type oxazoline compound," Uozumi, Yasuhiro; Hoche, Heiko; Sumi, Kenzo. U.S. Pat. Appl. Publ., 2004年.

JP 2003261584, "Preparation of solid-phase supported-bidentate phosphines and solid-phase supported-bidentate phosphine-palladium or rhodium complexes as catalysts," Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003年.

WO 2002072644, "Solid-phase-supported transition metal catalysts," Uozumi, Yasuhiro; Nakao, Ryu, PCT Int. Appl., 2002年.

JP 2001328993, "Preparation of optically active phosphines as catalysts for asymmetric synthesis," Uozumi, Yasuhiro; Shibatomi, Kazutaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001年.

JP 10287691, "Optically-active bisoxazolylbiaryl-palladium complexes and preparation of heterocycles by asymmetric Wacker-type cyclization using the complexes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Kato, Kazuhiko, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 10287663, "Preparation of optically active heterocyclic compounds by asymmetric Wacker-type cyclization of olefins," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 09235289, "Tertiary phosphines, their transition metal complexes, and regioselective and stereoselective preparation of optically active organosilicon compounds using the complexes as catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1997年.

JP 07247234, "Preparation of racemic or optically active 1-phenyl-naphthalene derivatives," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

JP 07223976, "Preparation of optically active aromatic hydrocarbons," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

EP 647647/JP 07149776/JP 07224073, "Preparation of tertiary phosphines and their transition metal complexes as catalysts for asymmetric synthesis reactions," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Iwakura, Kazunori; Kurimoto, Isao; Minai, Masayoshi, Eur. Pat. Appl., 1995年.

JP 06199875, "Preparation of optically active trichlorosilanes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1994年.

JP 05255351, "Preparation of optically active silylbicycloalkane or -alkene compounds," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

JP 05255285, "Stereoselective preparation of vinylmorpholines or vinylpiperazines," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako; Kyoi, Takao, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

EP 503884/JP 05017491/ JP 2733880/ US 5231202, "Preparation of optically active binaphthylphosphines as components of enantioselective hydrosilylation catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Yamazaki, Akiko; Kumobayashi, Hidenori, Eur. Pat. Appl., 1992年.

特開2005-47864, 「芳香族オレフィンの新規合成法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依、竹田幸司, 2003年.

特開2003-236388, 「新規遷移金属錯体触媒 およびそれを用いるピアリール化合物の合成法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依, 2002年.

特開2003-33659, 「新規タングステン触媒 およびそれを用いるアリル型アルコールのエポキシ化法」, 池上四郎、山田陽一、高橋秀依, 2001年.

B-6) 受賞、表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

山田陽一, 有機合成化学協会研究企画賞 (1998).

山田陽一, 井上研究奨励賞 (2000).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

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 (2002-2004).

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 (2002-2004).

IUPAC meeting "Polymer in Organic Chemistry 2006" 実行委員 (2004-2006).

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 (2003-2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員 (2004-).

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-).

SYNFACT誌編集委員 (2005-).

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

*SYNFACT*誌寄稿委員, 山田陽一 (2005-).

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, 2002年-2005年.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(BX 展開研究)「水中での触媒的有機合成プロセス:環境負荷物質のゼロエミッション化」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

基盤研究(BX 一般研究)「水中有機合成を実現する両親媒性固相担持触媒の開発」, 魚住泰広 (1999年-2000年).

特定領域研究(公募:領域番号283)「触媒的不斉ワッカー反応」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費,「高効率アリル位不斉酸化を実現する錯体触媒の開発研究」, Heiko Hocke (2000年-2001年).

特定領域研究(公募:領域番号412)「高い不斉誘起能を持つ新規複素環ユニット開発」, 魚住泰広 (2001年-2003年).

特定領域研究(計画:領域番号420)「完全水系中での遷移金属触媒反応場」, 魚住泰広 (2002年-2005年).

基盤研究(AX 一般研究)「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」, 魚住泰広 (2003年-2006年).

受託研究(RITE)「優秀研究企画」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(マイクロ化学プロセス組合:NEDO・再委託) 魚住泰広 (2002年-2004年).

受託研究(日本化学会:科学振興調整費・再委託) 魚住泰広 (2000年).

受託研究(第一製薬) 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究(科学技術振興機構) 魚住泰広 (2003年-2004年).

奨学寄付金(日産化学)「新規有機合成手法開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2005年).

奨学寄付金(ゼリア新薬)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(クラレ)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(高砂香料)「不斉合成触媒開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2005年).

奨学寄付金(和光純薬)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年).

奨学寄付金(旭硝子財団)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団)「学術研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

奨学寄付金(住友財団)「基礎科学研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

研究奨励金(東レ財団)「科学研究助成」, 魚住泰広 (2002年).

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造」, 魚住泰広 (2002年-2007年).

若手研究(B),「高活性な相間移動固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 山田陽一 (2002年).

若手研究(B),「高分子マトリックス化金属固相触媒の創製」, 山田陽一 (2004年-2007年).

留学助成金(上原生命科学記念財団)「海外留学助成金」, 山田陽一 (2003年).

奨学寄付金(上原記念生命科学財団)「学術研究助成」, 山田陽一 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

数年前にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching ,heterogeneous-switchingの試みも十分な成果と蓄積を得て、現時点では高度な立体選択機能を合わせ持った触媒の開発に至り、さらには数段階の炭素-炭素結合形成を経る多段階有機合成の全工程・全操作を有機溶剤を全く用いずに実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。

またナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し、アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など、グリーン化学の中心課題を解決しつつある。他の金属種に適用範囲を拡張しつつある。さらにメソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体、金属架橋高分子の自己集積触媒を開発に注力しつつあり、マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり、上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて、新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたリガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

現時点では競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。しかし2年以内に現在の競争的研究資金は終了することから、その先の研究環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の学術成果の達成が重要である。

永 田 央 (助 教 授) (1998 年 3 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 空間制御された大型有機分子内での電子移動
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コア部分にポルフィリン、骨格部分にフェロセニル基を持つ dendritic 分子の電子移動挙動について詳細に調べた。フェロセニル基の酸化電位は dendritic 分子の世代には依存せず一定の値をとることから、各フェロセニル基は特別な相互作用を持たず独立に酸化される。ところが、パルスボルタメトリーの結果から電極電子移動の速度定数を見積もると、ポルフィリンの酸化に比べてフェロセニル基の酸化が遅いことが示唆された。溶媒・支持電解質を含めた分子動力学計算の結果から、律速段階は(高分子系でよく見られる)電解質の再配置ではなく、分子そのものの配向変化であると考えられる。
- b) 新規錯体触媒の開拓のため、低原子価コバルト錯体の合成と電気化学特性について検討した。1価コバルト・ジホスフィン錯体の新規合成法を開発し、従来法とくらべて行程数を 1 / 3 に短縮することに成功した。また、同じ配位子を持つ 3 価錯体を別ルートで合成し、1 価錯体と同一の電気化学的挙動を示すことを確認した。
- c) 三脚型チオエーテルオリゴマーを用いた金ナノ粒子の安定化について検討した。5-アリルオキシ-1,3-キシリレン基を 9 個持つオリゴマーは直径 1.5 nm 程度のナノ粒子と安定な複合体を作るが、1 個のナノ粒子に対して多数のオリゴマー分子が結合している。ナノ粒子のサイズと形に合わせて分子設計を行えば 1:1 複合体の生成が期待できるが、自由度の大きな三脚型分子の 3 次元構造を予測することは容易ではない。そこで、キシリレン基のベンゼン環をビフェニル・ナフタレン・フルオレン等で置き換えた分子を構成要素として想定し、コンビナトリアル計算化学を用いて有望な構造を探索した。得られた構造は化学的直感と一致するもので、このような手法は複雑な分子の設計に有用であると言える。

B-1) 学術論文

Y. HOSOKAWA, S. MAKI and T. NAGATA, "Gold Nanoparticles Stabilized by Tripod Thioether Oligomers: Synthesis and Molecular Dynamics Studies," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1773–1782 (2005).

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 (1999-2000).

B-10)外部獲得資金

奨励研究,「光化学系IIの機能モデルを目指すポルフィリン含有複合超分子系の合成」,永田 央 (1997年-1998年).

萌芽研究,「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」,永田 央 (2003年-2004年).

特定領域研究(公募研究),「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」,(2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

これまで一貫して光合成モデルを意識した分子の合成に取り組んできたが,モデル化学が生体分子に近付くためには,これまで以上に複雑な内部構造を持った分子を自由に設計できる方法が必要であると感じている。研究課題の(c)は光合成モデルという点では少し脇道に入ったテーマ(もともと人工光合成で使われるコロイド系を分子モデルに持ち込むことが狙いだったが,複雑な分子の設計法という点で新しい方向に進み始めた感触を得ている。今後は,この方向を(a), (b)の課題にも取り入れて,生体分子のモデル化学の新局面を開いていきたい。

櫻井英博(助教授)(2004年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) ボウル型共役化合物の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン部分構造を有するボウル型共役化合物(バッキーボウル)は、フルーレン類のモデルとしてだけでなく、ヘテロフルーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々は、これらバッキーボウル・ヘテロフルーレン類の「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度は、ボウル自身にキラリティを有する含窒素ヘテロバッキーボウルの骨格合成に初めて成功した。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示すことから、従来にない触媒の開発が期待される。特に金は金属表面と分子との相互作用が弱く、ほとんど触媒活性がないが、ナノ粒子においては酸化触媒としての活性が発現することが固体担持触媒において報告されている。本研究は、同センターナノ光計測研究部門の佃達哉助教授のグループとの共同研究で、昨年度開発した1.3 nm平均の粒子サイズを有する水溶性金クラスターが、アルコール酸素酸化反応に対して極めて高活性を示し、しかも触媒活性に対して顕著なサイズ効果が観測されることを見出した。この金クラスターは、同様に調製したパラジウムクラスターよりも高い活性を示し、また、速度論的同位体効果の違いなどから、金とパラジウムでは異なる反応機構で反応が進行していることが示唆された。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, M. T. S. RITONGA, H. SHIBATANI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of *p*-Phenylenediamine Derivatives Bearing an Electron-Acceptor Unit," *J. Org. Chem.* **70**, 2754–2762 (2005).

H. SAKURAI, K. SUGITANI, T. MORIUCHI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of Neutral and Oxidized Forms of (Benzimidazolylidene)pentacarbonyl-Chromium(0) Complexes," *J. Organomet. Chem.* **690**, 1750–1755 (2005).

H. FUJII, H. SAKURAI, K. TANI, K. WAKISAKA and T. HIRAO, "Bright and Ultimately Pure Red Electrophosphorescent Diode Bearing Diphenylquinoxaline," *IEICE Electronics Express* **2**, 260–266 (2005).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).

H. SAKURAI, T. DAIKO, H. SAKANE, T. AMAYA and T. HIRAO, "Structural Elucidation of Sumanene and Generation of Its Benzylic Anions," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580–11581 (2005).

L. MAO, T. MORIUCHI, H. SAKURAI, H. FUJII and T. HIRAO, "New Tridentate Cyclometalated Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of *N*,2-Diphenyl-8-quinolinamine: Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties," *Tetrahedron Lett.* **46**, 8419–8422 (2005).

B-4) 招待講演

櫻井英博、佃達哉,「金ナノクラスターを擬均一系触媒として用いる水中での有機合成反応」,大阪大学産業科学研究所 附属産業科学ナノテクノロジーセンターセミナー「ナノ超分子触媒の将来展望」,茨木, 2005年2月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物の合成戦略」,筑波大学先端学際領域研究センター新物質創製研究アспект公開セミナー,つくば, 2005年8月.

B-5) 特許出願

特願2001-320762, 特開2003-128608,「ヒドロキシビアリール化合物の製造方法」,平尾俊一、櫻井英博(平尾俊一、三菱化学(株)) 2001年.

PCT/JP2003/015207(特願2002-348751), WO2004-050641,「アニリン系オリゴマーないしポリマー、その製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス」,平尾俊一、櫻井英博(関西ティー・エル・オー(株)), 2002年.

PCT/JP2004/000678(特願2003-024462), WO2004-067446,「スマネンおよびその製造方法」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(財)大阪産業振興機構), 2003年.

特願2003-197957, 特開2005-035902,「ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2003年.

特願2004-052742 (US 2005-64123), 特開2005-239648 (US 2005-191527),「キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭、Mao Lisheng(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-091341, 特開2005-272411,「含窒素五員環構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-224096, 特開2006-045062,「分子集合体」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2004年.

特願2005-219143,「有機半導体およびそれを用いた電子機器」,平尾俊一、櫻井英博、雨夜徹、大光太郎、森宏一、坂根裕之、呉學亮、中村潤一、吉兼正能、日色知樹(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2005年.

特願2005-350574,「トリアザスマネン類、及び、その製造方法」,櫻井英博、東林修平(大学共同利用機関法人自然科学研究機構), 2005年.

B-6) 受賞、表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

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 (2005-).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A),「クロム錯体の特徴を利用した光触媒のデザインと立体選択的光反応の開発」, 櫻井英博 (1995年).

奨励研究(A),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」, 櫻井英博 (1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究)「Pd(0)/Cr(CO)₆/CO系による効率的新規カルボニル化反応の開発」, 櫻井英博 (1999年).
科学技術振興調整費,「高度な光機能を発現する有機金属分子システムの創製」, 櫻井英博 (2002年-2003年).
若手研究(B),「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」, 櫻井英博 (2003年-2004年).
特定領域研究(公募研究)「動的カルベン錯体の設計と機能」, 櫻井英博 (2003年).
特定領域研究(公募研究)「ボウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」, 櫻井英博 (2004年-2005年).
倉田奨励金,「触媒的1電子酸化反応系の構築」, 櫻井英博 (2000年).
ノバルティス科学振興財団,「アシル金属種を用いた新規合成手法の開発」, 櫻井英博 (2000年).
医薬資源研究振興会研究奨励,「還元反応の再構築: 金属亜鉛を用いた還元反応による多官能性化合物の選択的合成法の開発」, 櫻井英博 (2001年).
近畿地方発明センター研究助成,「ボウル型共役炭素化合物のテラーメイド合成」, 櫻井英博 (2002年).
徳山科学技術振興財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したボウル型共役化合物合成法の開発」, 櫻井英博 (2004年).
石川カーボン研究助成金,「バッキーボウル分子の一般的合成法の開発と物性評価」, 櫻井英博 (2004年).
旭硝子財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したバッキーボウル分子の自在合成」, 櫻井英博 (2005年-2006年).
住友財団基礎科学研究助成,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の自在合成」, 櫻井英博 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室も2年目を迎え,新たにIMSフェローと大学院生が加わり,ようやく研究体制が整いつつある。今年度は大部分の時間を割いている合成研究に関わる設備の充実を中心に行い,少人数ながらも効率的で,大人数の大学グループにも充分に対抗できる合成環境が構築できたものと自負している。

佃グループとの共同研究による金ナノクラスター触媒の化学は順調に発展し,他大学との協力研究にまでつながってきている。今後は基礎・応用の両面で「いかに見せるか」が重要な課題である。

バッキーボウルの化学についても,グループメンバーの努力により,ようやく分子研発の新分子が生まれてきており,本分野もこれからは徐々に「見せる」段階に入ってくることを期待している。

新物質の評価のためには,最低限の物性を自身で測定する必要があるが,今後は合成機器から測定機器へ,設備投資をシフトしていく必要がある。

ナノ光計測研究部門

松本吉泰(教授)(2003年4月1日着任)

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 時間分解第二高調波発生による固体表面核波束ダイナミックスの研究
- b) 時間分解多光子光電子分光による有機半導体薄膜、および、有機半導体/金属界面における電子緩和・移動ダイナミックス
- c) 時間分解和周波分光における金属表面上での振動ダイナミックス
- d) チタニア表面での金ナノクラスターの構造と膜形成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 清浄な金属表面における光刺激脱離や多くの光化学反応が研究されてきたが、金属との相互作用による極めて迅速な電子緩和により、その量子効率はいささか小さい。したがって、大部分の電子励起状態にある吸着種は脱励起されるが、それに伴い吸着種内、あるいは、吸着種と表面間の振動が励起される。しかし、このような多くの吸着種がたどる振動励起状態とそのダイナミックスはこれまでほとんど研究されてこなかった。そこで、本研究課題では電子状態間の遷移に伴いどのように吸着種の振動がコヒーレントに励起でき(振動核波束の生成)、また、その振動核波束のダイナミックスを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により調べた。本年度はPt(111)表面に吸着したCsにおけるコヒーレント振動(Cs-Pt伸縮振動モード)の減衰挙動に関する温度、被覆率依存性を詳細に調べた。その結果、コヒーレント振動の位相緩和にはCsの横方向の低波数モードとの結合が重要であることを見出した。また、Csが(2×2)などの超構造をとる場合、非常に良く似た振動周波数を持つ成分が存在することを見出した。そこで、フェムト秒パルスを整形し、一連のパルス列を作りその時間間隔をちょうどどちらかの振動の周期にあわせたポンプ光により、この2つのモードのどちらかを選択的に励起することに成功した。さらに、コヒーレント励起のメカニズムを明らかにするために、密度汎関数法による第一原理量子化学計算を行い、コヒーレント振動励起に関与する電子状態について考察を行った。
- b) 有機半導体を用いたEL素子において、その薄膜中や金属との界面における電子移動や緩和がきわめて重要な素過程である。そこで、本研究課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。本年度は、有機LEDにおける発光層や電子輸送層として使われる代表的なAlq₃分子と金属表面との界面における電子移動ダイナミックスを研究し、電子移動に直接関与する単分子層におけるAlq₃分子の負イオン状態を同定することに成功した。また、時間分解2光子光電子分光の結果、この状態の寿命は31 fsというきわめて短寿命であることを見出した。次いで、TiO₂(110)表面に吸着したZnフタロシアニン薄膜の電子状態と電子移動ダイナミックスについての研究を行った。この結果、薄膜内の電子緩和ダイナミックスは薄膜の厚みに大きく依存することがわかった。また、界面での電子移動に比べて膜内にある分子間の電子移動はかなり遅く、チタニア基板への電子移動は、これと直接相互作用をしている吸着層第一層目のフタロシアニンが重要であることがわかった。

- c) 時間分解和周波分光装置を立ち上げ、これを用いた金属表面における振動緩和に関する研究を開始した。Pt(111)表面に吸着したCOの単分子層の上にさらに氷結晶をエピタキシャルに成長させた。可視光の励起パルスにより金属表面中の電子温度は急速に上昇し、このホット電子はCOの表面方向の低波数モードを励起する。この励起・脱励起のダイナミクスは和周波スペクトルにおけるCO伸縮振動モードのピーク形状の時間変化をモニターすることにより知ることができる。そこで、水分子と相互作用することにより、励起されたCOの振動エネルギーの散逸過程がどのように影響されるかを研究している。
- d) チタニア表面上の金ナノクラスターはバルクの金には見られない触媒反応を誘起することが知られている。しかし、そのメカニズムはまだよくわかっていない。そこで、チタニアの単結晶表面とサイズ選択されたチオレート保護基を持つ金ナノクラスターを用いて、この表面上での金ナノクラスターの膜形成、膜構造、酸素プラズマエッチングによる保護基除去の影響をXPSや走査型トンネル顕微鏡を用いて明らかにしようとしている。

B-1) 学術論文

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Femtosecond Wavepacket Dynamics of Cs Adsorbates on Pt(111): Coverage and Temperature Dependences,” *Phys. Rev. B* **71**, 085414 (9 pages) (2005).

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “The Electronic Structure and Femtosecond Electron Transfer Dynamics at Noble Metal/tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum Interfaces,” *Phys. Rev. B* **71**, 115427 (10 pages) (2005).

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Mode Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Alkali-Covered Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2697–2700 (2005).

O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “In-situ Observation of CO Oxidation on Ag(110) (2×1)-O by Scanning Tunneling Microscopy: Structural Fluctuation and Catalytic Activity,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Electron Transfer Dynamics from Organic Adsorbate to a Semiconductor Surface: Zinc-Phthalocyanine on TiO₂(110),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).

Y. MATSUMOTO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Excitation Mechanism and Ultrafast Vibrational Wavepacket Dynamics of Alkali-Metal Atoms on Pt(111),” *Surf. Sci.* **593**, 110–115 (2005).

B-3) 総説、著書

渡邊一也、松本吉泰、「コヒーレント表面フォノンの超高速ダイナミクス」, *応用物理* **74**, 1316–1321 (2005).

渡邊一也、松本吉泰、「フェムト秒時間分解第2高調波発生による表面吸着種の振動ダイナミクス」, *表面科学* **26**, 662–666 (2005).

B-4) 招待講演

Y. MATSUMOTO, “Coherent excitation and decay dynamics of vibrational wavepackets on metal surfaces,” International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC and CLEO-PR), Tokyo (Japan), July 2005.

Y. MATSUMOTO and K. WATANABE, “Selective excitation of coherent vibrational motions of adsorbate on metal surfaces by tailored fs laser pulses,” International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Omiya (Japan), November 2005.

Y. MATSUMOTO, “Excitation and ultrafast dephasing of coherent adsorbate-substrate vibration on metal surfaces,” 355th Wilhelm and Else Heraeus-Seminar on Ultrafast Dynamics of Collective Excitations in Solids, Vitte, Hiddensee islands (Germany), September 2005.

Y. MATSUMOTO, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Electron Transfer Dynamics at Interfaces between Organic Thin Films and Metals Studied by fs Time-resolved Two-photon Photoelectron Spectroscopy,” 2005 MRS Fall Meeting, Boston (U.S.A.), November 2005.

Y. MATSUMOTO, M. FUYUKI, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Excitation mechanism and ultrafast relaxation dynamics of coherent vibrational modes at the metal surfaces covered with alkali-metal atoms,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

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 化学反応討論会 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).

第2回分子科学研究会シンポジウム 組織委員 (2003).

10th International Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員 (2004).

分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004-).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 実行委員長 (2004-).

The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces 組織委員 (2005-).

分子科学研究会 幹事 (2005-).

第22回化学反応討論会実行委員長 (2005-).

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 (1999-2004).

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 (2003-2005).

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).

その他

総合研究大学院大学光科学専攻長 (1999-2001).

総合研究大学院大学先導科学研究科科長 (2001-2005).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A)(2), 「表面ナノ構造物質を用いた反応制御」, 松本吉泰 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「金属表面上の自己組織化膜におけるフェムト秒電子移動ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2002年).

基盤研究(B)(2), 「表面光反応の2次元サブナノマッピング」, 松本吉泰 (2002年-2003年).

特定領域研究(A)(2), 「金属酸化物単結晶・色素吸着系における電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2004年).

特定領域研究(A)(2), 「チタニア表面上での金ナノ構造物質の電子状態と電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2005年-2006年).

基盤研究(S), 「時空間マッピングによる固体表面反応機構の解明」, 松本吉泰 (2005年-2010年).

C) 研究活動の課題と展望

表面科学反応研究としては「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に従事してきた。これをさらに発展させる方向で 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いている。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することも主要な研究課題の一つである。今後は、化学種を識別する能力を持った時間・空間分解スペクトロスコピーやマイクロスコピーの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。

佃 達 哉 (助教授)(2000 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機保護金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 擬均一系金クラスターの触媒機能の探索・解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原子・分子レベルで組成が規定されたチオール保護金クラスターを系統的かつ大量に合成し、それらの基本的な構造・物性と組成の相関を明らかにすることを目指している。
- a1) チオール保護金クラスターの安定性はチオールの分子骨格による影響を受けるため、単離されたコアサイズは必ずしも共通した原子数列をとらない。これに対して、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ という組成を持つクラスターは、チオールの種類によらず高い安定性を示し、主生成物として生成することを見いだした。
- a2) 金クラスターのホスフィン配位子をチオールに交換する際に、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が選択的に得られることを見いだした。この選択性は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ がチオールによるエッチング反応に対して高い耐性を持つためであり、これを利用することにより大量の(100 mg程度) $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ を合成することが可能となった。
- a3) SPring8などの放射光施設を利用して、金クラスターの幾何構造のサイズ依存性や金クラスターの磁性に対する表面被覆の効果に関する測定を行った。
- b) 擬均一系金クラスターの触媒作用の基本原則を理解し、さらには機能性有機分子との複合化によって新たな機能をもつナノ触媒の創製を目指している。
- b1) 水溶性ポリマー PVP で安定化された金ナノ粒子を 1.3~9.5 nm の領域でサイズ選択的に調製し、水中におけるアルコール酸化触媒作用に対する活性を比較した。その結果、サイズが小さいほど活性が高くなることを見いだした。これは、微小金クラスターのみが酸素分子を活性化することによるものであると考えられる。
- b2) チオール化されたシクロデキストリンで保護された金クラスターを合成した。直径 1 nm のクラスターには 2 分子のシクロデキストリンが吸着しており、その分子認識能を利用して、1 次元鎖構造を自己組織的に形成することに成功した。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI, K. NOBUSADA and T. TSUKUDA, "Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261–5270 (2005).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).

Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA and T. TERANISHI, "Large-Scale Synthesis of Thiolated Au_{25} Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au_{11} Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13464–13465 (2005).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, Y. YANAGIMOTO and T. TSUKUDA, "Subnanometer-Sized Gold Clusters with Dual Molecular Receptors: Synthesis and Assembly in One-Dimensional Arrangements," *Chem. Lett.* **34**, 1638–1639 (2005).

B-3) 総説、著書

佃 達哉, 「表面修飾された金属ナノクラスターの化学的調製法と機能」, ナノマテリアルハンドブック, 国武豊喜監修, NTS, 320–24 (2005).

B-4) 招待講演

T. TSUKUDA, “Thiolated Gold Clusters: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” Optical Probes 2005, Bangalore (India), January 2005.

T. TSUKUDA, “Structures, Stabilities and Reactivities of Size-Selected Gold Clusters Encapsulated in Organic Shells,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

佃 達哉, 「有機・金クラスター複合体のサイズ選択的合成と構造・反応性」, 21世紀COE京都大学化学連携教育研究拠点「化学研究所第2回有機元素化学セミナー」, 京都, 2005年3月.

佃 達哉, 「コアシェル型有機金クラスターの精密合成と構造・機能解析」, 2005年度第2回神戸大学VBLナノフォトリック技術セミナー, 神戸, 2005年7月.

佃 達哉, 「ナノマテリアルにおける階層構造の制御と機能発現」, 連携サマースクール, 湯河原, 2005年7月.

佃 達哉, 「組成制御されたチオラート保護金クラスターの安定性と電子構造」, 分子スピニンポジウム「金ナノ粒子勉強会」, 岡崎, 2005年8月.

佃 達哉, 「金属クラスター・金属ナノ粒子研究の基礎と最前線」, 第45回分子科学若手の会夏の学校, 滋賀県高島郡, 2005年8月.

根岸雄一, 「チオール単分子膜で保護された金クラスターの化学組成と安定性」, 第58回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 2005年9月.

佃 達哉, 「コアシェル型有機金クラスターの精密系統合成と構造・機能解析」, 中央大学第5回ナノテク金曜コロキウム, 東京, 2005年10月.

佃 達哉, 「金ナノクラスターの空気酸化触媒作用に対するサイズ効果」, 分子研研究会「未来型分子触媒の創製」, 岡崎, 2005年12月.

佃 達哉, 「組成規定された有機分子保護金クラスターの基礎物性と機能」, 第49回イオン反応研究会「荷電ナノ物質の新展開」, 名古屋, 2005年12月.

T. TSUKUDA, “Size-Specific Catalytic Activity of Gold Nanoclusters Encapsulated in Organic Shells,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

T. TSUKUDA, “Isolation and Characterization of Glutathione-Protected Gold Clusters: Evolution from Gold(I)-Thiolated Complexes to Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-5) 特許出願

特願2005-234252, 「Au₂₅クラスターの選択的大量合成方法」, 七分勇勝, 根岸雄一, 佃 達哉, 寺西利治(筑波大学), 2005年.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 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 (2003-2004).

電気学会光・量子場ナノ科学応用技術調査専門委員会委員 (2005-).

学会の組織委員

第13回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2001).

第16回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2005).

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省学術調査官 (2005-).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003-2004).

B-10) 外部獲得資金

第7回貴金属に関わる研究助成金制度MMS賞, 佃 達哉 (2005年).

第7回井上フェロー採用, 「機能性有機分子と金クラスター複合化によるナノ反応場の精密構築」, 佃 達哉 (2005年-2007年).

基盤研究(C)(2), 「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」, 佃 達哉 (2004年-2005年).

住友財団研究助成, 「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」, 佃 達哉 (2004年).

総研大共同研究, 「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」, 佃 達哉 (2002年-2004年).

若手研究(B), 「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明 単分散したクラスターの合成法の利用」, 根岸雄一 (2002年-2004年).

奨励研究(A), 「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」, 佃 達哉 (1998年-1999年).

奨励研究(A), 「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」, 佃 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

助手の根岸 ポスドクの角山に加えて 新たにポスドクの柳本, Chaki 技術補佐員の甲斐の計3名を迎え入れることができた。また 所内の櫻井, 信定, 松本, 横山グループをはじめとする国内外の研究者との共同研究も順調に進んでいる。チオール保護金属クラスターの構造・安定性・物性に関して様々な測定を行ったので, 体系的な理解が得られるものと期待している。また 単結晶X線構造解析によるチオール保護金クラスターの構造決定に挑戦したい。一方 触媒機能に関しては, 有機分子の特徴を生かした金クラスターの高機能化とともに, 金クラスター表面での反応機構を明らかにするためのモデル触媒の創製にも取り組みたい。

先導分子科学研究部門（客員・流動研究部門）

加藤 晃 一（教授）（2004年10月16日着任）*）

A-1) 専門領域：NMR 構造生物学、糖鎖構造生物学

A-2) 研究課題：

- a) 生体を構成する主要な高分子である複合糖質およびタンパク質の精密立体構造解析
- b) NMRを利用した生体高分子の相互作用と内部運動の解析
- c) 超高磁場固体NMR法の生体高分子の高次構造解析への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高等生物を構成するタンパク質の多くは糖鎖修飾を受けた糖タンパク質として存在している。しかしながら糖鎖由来のNMRシグナルは一般にスペクトル上での重なり合いが激しくこれまで解析が困難であった。そのために本グループではこれまで糖タンパク質の安定同位体標識法の確立を行ってきた。またNMR測定では高い磁場を用いれば、高い分解能と感度上昇を期待できる。安定同位体標識 (^{13}C , ^{15}N , ^2H) を施したIgGのFc領域を対象として超高磁場NMR装置により各種多次元NMRを測定した。その結果Fcのポリペプチド主鎖・糖鎖に由来するシグナルを高い分解能と感度で観測することに成功した。また、超高磁場NMR装置は“natively unfolded protein”とよばれる特定の高次構造を形成していない試料に対しても有効である。natively unfolded proteinである α -synucleinはNMRシグナルの重なりが激しく解析が困難であったが、超高磁場NMR装置の世界最高分解能を積極的に活用することによりシグナルが分離して観測され、帰属が著しく容易となった。
- b) 920 MHz超高磁場NMR装置を用いて高マンノース型糖鎖 ($\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$) と細胞内レクチン (VIP36) の相互作用解析を行った。 $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ の Man-D1, Man-D2, Man-D3 に由来するアメリカシグナルは500 MHzのNMR装置ではシグナルは重なっていたが、920 MHzの超高磁場NMRスペクトルでは完全に分離して観測された。 $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ にVIP36を添加していったところ、Man-4, Man-C, Man-D1に由来するシグナルに選択的なシグナルの広幅化が観測された。これらのシグナルは $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ のD1アームに由来することから、VIP36は高マンノース型糖鎖の主にD1アームを認識して結合することが明らかとなった。また多ドメインタンパク質のドメイン間相互作用を明らかにするために、残余双極子相互作用によるドメインの相対配置の決定を試みた。残余双極子カップリング (RDC) 値は通常数Hzと小さな値であるが、このパラメータは磁場に依存し、超高磁場での観測は有効である。マルチドメインタンパク質であるプロテインジスルフィドイソメラーゼ (PDI) の $b'a'$ ドメインを対象に、パイセルやファージなどの配向媒体を用いて残余双極子カップリング値を求めることに成功した。活性部位の酸化還元状態によって、RDC値が変化することより、そのドメイン配置が大きく変化することが明らかとなった。
- c) 水に不溶性の生体高分子は、溶液NMR法が適用できない。固体NMRはこのような試料の構造解析に対して威力を発揮する。今年度は固体測定のためのハード・ソフト両面のセットアップが完了し、 β -グルカンのような多糖をモデル化合物として、CP-MAS, MAS-J-HMQC, HETCORなどの測定を感度よく行うことに成功した。

B-1) 学術論文

S. SEKIYA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and K. TANAKA, “Mechanistic Elucidation of the Formation of Reduced 2-Aminopyridine Derivatized Oligosaccharides and Their Application in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**, 3607–3611 (2005).

T. INADA, T. TERABAYASHI, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and K. KIKUCHI, “Modulation of the Catalytic Mechanism of Hen Egg White Lysozyme (HEWL) by Photochromism of Azobenzene,” *J. Photochem. Photobiol. A* **175**, 100–107 (2005).

Y. KAMIYA, Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI, Y. ARATA, K. KASAI, Y. IHARA, I. MATSUO, Y. ITO, K. YAMAMOTO and K. KATO, “Sugar-Binding Properties of VIP36, an Intracellular Animal Lectin Operating as a Cargo Receptor,” *J. Biol. Chem.* **280**, 37178–37182 (2005).

M. AKUTSU, M. KAWASAKI, Y. KATOH, T. SHIBA, Y. YAMAGUCHI, R. KATO, K. KATO, K. NAKAYAMA and S. WAKATSUKI, “Structural Basis for Recognition of Ubiquitinated Cargo by Tom1-GAT Domain,” *FEBS Lett.* **579**, 5385–5391 (2005).

H. YAGI, N. TAKAHASHI, Y. YAMAGUCHI, N. KIMURA, K. UCHIMURA, R. KANNAGI and K. KATO, “Development of Structural Analysis of Sulfated N-Glycans by Multi-Dimensional HPLC Mapping Methods,” *Glycobiology* **15**, 1051–1060 (2005).

M. NAKASAKO, T. OKA, M. MASHUMO, H. TAKAHASHI, I. SHIMADA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and Y. ARATA, “Conformational Dynamics of Complementarity-Determining Region H3 of an Anti-Dansyl Fv Fragment in the Presence of Its Hapten,” *J. Mol. Biol.* **351**, 627–640 (2005).

M. KAWASAKI, T. SHIBA, Y. SHIBA, Y. YAMAGUCHI, N. MATSUGAKI, N. IGARASHI, M. SUZUKI, R. KATO, K. KATO, K. NAKAYAMA and S. WAKATSUKI, “Molecular Mechanism of Ubiquitin Recognition by GGA3 GAT Domain,” *Genes Cells* **10**, 639–654 (2005).

T. KIMURA, K. IMAISHI, Y. HAGIWARA, T. HORIBE, T. HAYANO, N. TAKAHASHI, R. URADE, K. KATO and M. KIKUCHI, “ERp57 Binds Competitively to Protein Disulfide Isomerase and Calreticulin,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **331**, 224–230 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KATO, Y. YAMAGUCHI, T. HIRAO, T. SUZUKI, Y. YOSHIDA and K. TANAKA, “NMR structural biology of sugar-recognizing ubiquitin ligase involved in glycoprotein degradation,” *Glycoconjugate J.* **22**, 218–219 (2005).

Y. KAMIYA, H. TSUKAKOSHI, Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI, Y. ARATA, K. KASAI, Y. IHARA, I. MATSUO, Y. ITO, K. YAMAMOTO and K. KATO, “Sugar-binding, properties of VIP36, an intracellular animal lectin operating as a cargo receptor,” *Glycoconjugate J.* **22**, 217 (2005).

H. IWASE, N. TAKAHASHI, K. KATO, A. ITOH, T. TAKATANI, N. IWANAMI and Y. HIKI, “Glycoform of N-linked oligosaccharide of tonsillar IgA1, and aberrant IgA1 prepared from the serum by asialo-, agalacto-IgA1-sepharose column and their involvement in IgA nephropathy,” *Glycoconjugate J.* **22**, 360–361 (2005).

B-3) 総説、著書

- 加藤晃一, 「NMRによる糖鎖構造解析」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 24-25 (2005).
- 加藤晃一, 「NMRによる糖タンパク質の立体構造解析」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 62-63 (2005).
- 加藤晃一, 高橋禮子, 「GALAXY:糖鎖構造解析支援ウェブアプリケーション」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 423-424 (2005).
- 加藤晃一, 坂田絵理, 大隅良典, 「細胞内タンパク質分解」, タンパク質科学 構造・物性・機能, 化学同人, 第12章, 531-544 (2005).
- 山口芳樹, 矢木宏和, 加藤晃一, 「MSを用いた糖鎖構造解析」, ファルマシア **41**, 1065-1069 (2005).
- 神谷由紀子, 山口芳樹, 加藤晃一, 「NMRを利用した糖鎖構造生物学」, 糖鎖科学の新展開, NTS, 76-83 (2005).
- 加藤晃一, 高橋禮子, 「糖鎖構造解析を支援するためのウェブアプリケーション“ GALAXY ”」, バイオデータベース利用法 検索からバイオインフォマティクスへ, 学進出版, 117-129 (2005).
- 栗本英治, 鈴木麻衣子, 加藤晃一, 「バイオテクノロジーによる味覚修飾タンパク質クルクリンの産生と甘味料としての応用」, 化学と工業 **58**, 838-840 (2005).

B-4) 招待講演

- K. KATO**, “NMR and Sugar Library in Glycomics,” 特定領域研究「糖鎖によるタンパク質と分子複合体の機能調節」第3回公開シンポジウム, Tokyo (Japan), January 2005.
- K. KATO**, “NMR Structural Biology of Glycoproteins,” Strategies for the acquirement of functional diversity of proteins, Tokyo (Japan), January 2005.
- 加藤晃一, 「NMR構造生物学とグライコミクス」, 第1回21世紀COE若手研究者研究討論会, 京都, 2005年3月.
- 加藤晃一, 「NMRを利用した構造グライコミクス」, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト成果発表会「分子・物質に視点をのいたナノテクノロジー・ナノサイエンスIII」, 岡崎, 2005年3月.
- 加藤晃一, 「NMRと糖鎖ライブラリーを利用した構造糖鎖生物学」, よこはまNMR構造生物学研究会 甲斐荘先生退官記念講演会, 横浜, 2005年3月.
- 加藤晃一, 山口芳樹, 高橋禮子, 「NMRと糖鎖ライブラリーを利用した構造グライコミクスへのアプローチ」, 日本薬学会第125年会, 東京, 2005年3月.
- K. KATO, Y. YAMAGUCHI, Y. KAMIYA, T. HIRAO, H. YAGI and N. TAKAHASHI**, “NMR structural biology of glycoproteins: Structures, dynamics, and interactions,” 2nd Workshop the Netherlands-Japan, Utrecht (The Netherlands), April 2005.
- 加藤晃一, 坂田絵理, 住吉 晃, 内海真穂, 山口芳樹, 「神経変性疾患のNMR構造生物学」, 特定領域研究「病態脳」夏のワークショップ, 長野, 2005年8月.
- 加藤晃一, 「Carbohydrate-protein interactions probed by NMR and sugar library」, 第78回日本生化学会大会, 神戸, 2005年10月.
- 加藤晃一, 坂田絵理, 住吉 晃, 内海真穂, 山口芳樹, 「神経変性疾患にかかわるタンパク質のかたち」, 第14回日本バイオイメージング学会学術集会, 東京, 2005年10月.
- K. KATO**, “NMR and Sugar Library approaches to protein sociology,” International Symposium on Life of Proteins, Awaji (Japan), October-November 2005.
- 加藤晃一, 「NMRを利用した構造グライコミクス」, 第3回糖鎖科学コンソーシアム, 東京, 2005年12月.

加藤晃一、鈴木麻衣子、栗本英治、「味覚修飾タンパク質クルクリンの構造・機能解析」, 第42回植物化学シンポジウム, 名古屋, 2005年12月.

B-5) 特許出願

特願2004-28323, 「糖鎖の選択的末端糖残基同位体標識法」, 加藤晃一、高橋禮子、山口芳樹(株)鳥津製作所、(株)グライエンス, 2004年.

特願2004-28324, 「糖鎖構造解析手法」, 岩本慎一、関谷禎規、田中耕一、加藤晃一、高橋禮子、山口芳樹(株)鳥津製作所, 2004年.

特願2004-28688, 「新規甘味タンパク質及びその製法」, 加藤晃一、栗本英治、栗原良枝、葦沢悟、鈴木榮一郎、榛葉信久(味の素(株)), 2004年.

特願2005-167015, 「アミノピリジン標識糖鎖の質量分析法」, 関谷禎規、田中耕一、加藤晃一、山口芳樹(株)鳥津製作所, 2005年.

B-6) 受賞、表彰

加藤晃一, 日本薬学会奨励賞 (2000).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本バイオイメージング学会 評議員 (1995-).

日本生化学学会 評議員 (2002-).

日本糖質学会 評議員 (2003-).

その他

株式会社グライエンス 科学技術顧問 (2004-2005).

株式会社グライエンス 取締役 (2005-).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院生命農学研究科, 生命技術科学特別講義, 「NMR構造生物学:基礎と応用」, 2005年1月13-14日.

名古屋大学大学院工学研究科, バイオマテリアル基礎論, 「NMR構造生物学の基礎と応用」, 2005年6月10日.

東京理科大学大学院, 生物有機化学特論, 「グライコミクスとNMR構造生物学」, 2005年10月28日.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C)(2), 「NMR情報に基づく免疫グロブリンFcレセプターの分子認識とシグナル伝達機構の解明」, 加藤晃一 (1997年-1998年).

持田記念医学薬学振興財団研究助成金, 「NMR情報に基いた免疫グロブリンFc領域におけるタンパク質間相互作用メカニズムの解明と制御」, 加藤晃一 (2000年).

医科学応用研究財団研究助成金, 「尿路結石マトリクスを構成する糖タンパク質オステオポンチンの分子構造と生活習慣病の病態との相関の解析」, 加藤晃一 (2000年).

武田科学振興財団 薬学系研究奨励金,「構造生物学的アプローチによる免疫系複合糖質の立体構造形成と分子認識機構の解析」,加藤晃一 (2001年).

山田科学振興財団 研究援助金,「糖タンパク質の立体構造形成および分子認識機構の構造生物学的解析」,加藤晃一 (2001年).

島津科学技術振興財団研究開発助成金,「生体分子間相互作用および生体超分子の計測を指向したエレクトロスプレーイオン化質量分析装置の開発」,加藤晃一 (2001年).

内藤記念科学振興財団研究助成金,「多機能型シャペロン・カルレティキュリンの分子認識機構の解明」,加藤晃一 (2001年).

財団法人病態代謝研究会研究助成金,「神経変性疾患に關与する細胞内タンパク質品質管理システムの構造生物学的研究」,加藤晃一 (2001年).

名古屋市立大学特別研究奨励費,「NMRを利用したオステオポンチンの分子構造解析」,加藤晃一 (2001年).

基盤研究(B),「免疫系で機能する複合糖質の立体構造形成と分子認識機構に関する構造生物学的研究」,加藤晃一 (2001年-2002年).

(財)氷谷糖質科学振興財団研究助成金,「NMRを利用した糖タンパク質の機能発現メカニズムの解析」,加藤晃一 (2002年).

特定領域研究「タンパク質の一生」,「タンパク質社会における糖鎖の機能解明を目指したNMR構造生物学」,加藤晃一 (2003年-2004年).

特定領域研究「ゲノム情報科学」,「糖タンパク質の構造グリコミクスを展開するためのデータベース構築」,加藤晃一 (2003年-2004年).

財団法人科学技術交流財団,「糖鎖科学名古屋拠点研究会」,加藤晃一 (2003年-2004年).

(独)科学技術振興機構(プラザ育成研究調査),「糖鎖ライブラリーを活用したグリコミクス解析システムの開発」,加藤晃一 (2004年).

経済産業省中部経済産業局(地域新生コンソーシアム研究開発事業),「糖鎖ライブラリーを活用した新規マイクロアレーの開発」,加藤晃一 (2004年-2005年)

特定非営利活動法人パイオものづくり中部,「糖鎖分科会」,加藤晃一 (2005年).

特定領域研究「グリコミクス」,「NMRを利用した構造グリコミクス」,加藤晃一 (2005年-2006年).

萌芽研究,「味覚修飾タンパク質クルクリンの機能発現メカニズムの解明と応用」,加藤晃一 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

超高磁場NMR装置にて威力を発揮するTROSY法と重水素デカップルを組み合わせた3重共鳴測定が可能となるように整備を進める。また、超高磁場NMR測定の際の効率的な水由来のシグナル消去法を開発する。さらに、固体NMR法により不均一系・凝集系に対して解析を行うことを計画している。

* 本務は名古屋市立大学大学院薬学研究科教授

高橋正彦(助教授)(2003年4月1日～2005年3月31日)*)

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) 配向分子の電子運動量分光の開発による分子軌道の可視化と電子 - 分子衝突の立体ダイナミクス
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子軌道は今や物質科学から生命科学に亘る自然科学の広範な分野で基礎的概念である。その理由の一つは、福井謙一先生のフロンティア軌道理論が端的に示すように、反応性など分子の性質の多くが分子の外側に大きく広がった価電子軌道の形によって決まることであろう。そうした分子軌道の形そのものを観測しようとする実験的試みの一つに、歴史的に有名な電子線コンプトン散乱実験の発展形である、電子運動量分光がある。我々は画像観測法を応用した装置の開発を行い、検出効率を数桁改善することに成功した。この成果を踏まえて、従来は困難であった軌道の曖昧さの無い帰属や pole strength(spectroscopic factor)分布など幾つかの課題へ本分光を応用してきた。
- b) 分子軌道毎の波動関数形測定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未だ定性的段階に止まる。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、実験結果が空間平均したものになってしまうことである。この実験的困難を克服するため、我々は、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を行う装置を開発し、配向分子の電子運動量分光を世界に先駆けて可能とした。これにより、分子軌道の三次元観測とその物理的基礎をなす電子 - 分子衝突の立体ダイナミクスの研究を進めている。
- c) 電子衝突と相補的な光衝突実験を、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。

B-1) 学術論文

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, "Electron Momentum Spectroscopy of Valence Satellites of Neon," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 325–334 (2005).

A. V. GOLOVIN, J. ADACHI, S. MOTOKI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, "Inner-Shell Photoelectron Angular Distributions from Fixed-in-Space OCS Molecules," *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **38**, L63–L68 (2005).

M. EHARA, Y. OHTUSKA, H. NAKATSUJI, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, "Theoretical Fine Spectroscopy with SAC-CI Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of Furan, Pyrrole, and Thiophene," *J. Chem. Phys.* **122**, 234319 (10 pages) (2005).

M. TAKAHASHI, N. WATANABE, Y. KHAJURIA, Y. UDAGAWA and J. H. D. ELAND, "Observation of a Molecular Frame (e,2e) Cross Section: An (e,2e+M) Triple Coincidence Study on H₂," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (4 pages) (2005).

A. V. GOLOVIN, J. ADACHI, S. MOTOKI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, “Inner-Shell Photoelectron Angular Distributions from Fixed-in-Space OCS Molecules: Comparison between Experiment and Theory,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **38**, 3755–3764 (2005).

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI, Y. UDAGAWA, P. S. VINITSKY, YU. V. POPOV, O. CHULUUNBAATAR and K. A. KOZAKOV, “(e,2e) and (e,3-1e) Studies on Double Processes of He at Large Momentum Transfer,” *Phys. Rev. A* **72**, 32705 (11 pages) (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKAHASHI, T. SAITO and Y. UDAGAWA, “An Investigation of the Two Outermost Orbitals of Glyoxal and Biacetyl by Electron Momentum Spectroscopy,” in “*Electron Scattering from Atoms, Molecules, Nuclei and Bulk Matter*,” C. T. Whelan and N. J. Mason, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York, 265–278 (2005).

B-3) 総説、著書

高橋正彦, 「物理科学、この一年『原子・分子物理』」, *パリテイ* **20**, 6–8 (2005).

高橋正彦, 「荷電粒子の検出」, 第5版実験化学講座10「物質の構造II 分光 下」, 日本化学会編, 丸善, 315–320 (2005).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Experiments with Spherically-Averaged and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” International Symposium on Analysis and Control of Molecular Quantum Processes, Tohoku University (Japan), July 2005.

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Experiments with Randomly Oriented and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” XXIV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Rosario (Argentina), July 2005.

M. TAKAHASHI, “Probing Electron Momentum Densities of Molecular Orbitals Using New Multichannel (e,2e) Spectrometers,” The 14th International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms, Campinas (Brasil), July 2005.

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI, Y. UDAGAWA, P. S. VINITSKY, YU. V. POPOV, O. CHULUUNBAATAR and K. A. KOZAKOV, “(e,3-1e) Study on Double Ionization of He at Large Momentum Transfer,” The 13th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions and the International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Buenos Aires (Argentina), July 2005.

M. TAKAHASHI, “Coincidence Imaging Study on (e,2e) Reaction Dynamics of H₂ at Large Momentum Transfer,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), The #186 Symposium “Imaging Probes of Spectroscopy and Dynamics,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 第768回分子研コロキウム, 分子科学研究所, 2005年2月.

高橋正彦, 「電子線で見る衝突立体ダイナミクス」, 第1回「粒子相関と配向・偏極で探る有限量子系のダイナミクス」研究会, 高エネルギー加速器研究機構, 2005年6月.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱で見る分子軌道: 配向分子の電子運動量分光の現状と展望」, 第3回計測フロンティア研究部門セミナー「波動関数(電子オービタル)をみる計測技術の展開」, 産業技術総合研究所, 2005年11月.

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).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Buenos Aires, Argentina, 2005), International Advisory Committee.

International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), General Committee (2005-2008).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Roma, Italy, 2006), International Scientific Committee.

学会誌編集委員

Special Issue of J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (Vol. 142, 2005), “Recent Advances in Electron Spectroscopy of Atoms and Molecules,” Guest Editor.

その他

出前授業, 「光と原子・分子の世界」, 仙台市立金剛沢小学校, 2001年9月.

原子衝突セミナー講師, 「電子オービタルを見る: 電子運動量分光の現状と展望」, 東工大, 2002年4月.

分子科学若手の会夏の学校講師, 「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 飯坂温泉, 2003年8月.

雑誌「パリティ」20周年記念号「物理科学、この20年」, 「原子・分子」分野編者 (2005).

B-8) 他大学での講義、客員

Tsinghua University, 「(e,2e) Ionization-Excitation of H₂」, Beijing (China), 2004年3月.

物質材料科学研究所, 客員研究員, 2003年-2004年.

B-10) 外部獲得資金

文部省長期在外若手研究員, 「同時計測画像観測法の開発と光電子・解離イオンのベクトル相関の研究」, 高橋正彦 (1997年-1998年, 英国Oxford大).

基盤研究(C), 「(電子・電子・イオン)三重同時計測法による分子軌道の3次元観測」, 高橋正彦 (1999年-2000年).

基盤研究(B), 「配向分子の電子運動量分光」, 高橋正彦 (2001年-2003年).

萌芽研究, 「配向分子による電子線非弾性散乱の立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2002年-2003年).

萌芽研究, 「コンプトン散乱の衝突立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2004年-2006年).

基盤研究(A), 「波動関数形の3次元観測法の確立と運動量分光の構築」, 高橋正彦 (2004年-2007年).

奨励研究(A), 「気体X線散乱法を用いた電子相関の研究」, 渡辺昇 (2000年).

若手研究(B), 「気体X線散乱実験を用いたクーロン孔の直接観測」, 渡辺昇 (2002年-2003年).

若手研究(B), 「電子衝撃二重イオン化を用いた電子相関の研究」, 渡辺昇 (2004年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

光や電子、多価イオンといった種々の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共に重要な役割を担うことは周知である。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、標的原子分子の電子構造や散乱立体ダイナミクスの異なる側面を我々に見せてくれるはずである。しかしながら、これまでの分子科学は、主としてレーザーや放射光を用いた光電効果による研究が数多く行なわれてきているのに対し、コンプトン効果に基礎を置く研究は遥かに少ない。我々は、今後とも、コンプトン散乱の物理のより詳細な理解を試み、従来とは異なる新しい視点からの分子科学への貢献を目指す。

* 2005年4月1日東北大学多元物質科学研究所助教授

解 良 聡 (助手)(2003 年 4 月 1 日 ~ 2005 年 3 月 31 日) *

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 高分解能光電子分光法による巨大分子吸着系の電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多原子から構成される有機分子が構造異方性を持つことは自明であるが、その薄膜状態における吸着分子の配向の異方性と電子状態の関連は正しく理解されていない。これは吸着界面における種々の因子(吸着サイトの不均一性による相互作用の多様化が最も大きい)が複雑に絡み合った結果、本質的な現象が見えにくくなっているためである。グラファイト基板上の有機分子吸着系は、多くの相互作用を単純化することができる点で、こうした種々の複雑化した問題(エネルギー準位接合、分子間相互作用、キャリアダイナミクス)を議論する上で極めて有効である。本研究ではこうしたグラファイト上の高配向有機薄膜に対して、高分解能光電子分光法による電子状態の詳細な議論を行っている。一例として、分子内双極子を持つOTiフタロシアニン分子は膜の作製条件により、お互いの相互作用により双極子をうち消すように配向するアイランド構造と、基板との相互作用により双極子を配列した層構造の2種類を示す。このとき各々の膜構造の違い(配向変化による電気二重層によるポテンシャル面の形成)によって観測される価電子帯エネルギー位置は大きく変化した。一方、均一に配向した単分子膜において、巨大分子吸着系としては異例ともいえる振動と価電子帯ホールとの結合に基づく電子状態の微細構造を検出し、この分野における新たな議論展開の場を切り開いた。さらにペンタセン配向単分子膜の系において、気相状態と理論計算による詳細な比較検討により、固体(単分子膜)における結合定数および振動エネルギーの変化を捉えることに成功した。
- b) 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うような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。これまでフッ素化有機化合物に関して、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てきた。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。また放出イオンの励起波長依存性を測定することでNEXAFSスペクトルの非占有状態の帰属を行うことができた。

B-1) 学術論文

H. YAMANE, S. NAGAMATSU, H. FUKAGAWA, S. KERA, R. FRIEDLEIN, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Hole-Vibration Coupling of the Highest Occupied State in Pentacene Thin Films," *Phys. Rev. B* **72**, 153412 (4 pages) (2005).
A. PATNAIK, K. K. OKUDAIRA, S. KERA, H. SETOYAMA, K. MASE and N. UENO, "Polarized Near-Edge X-Ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy of C₆₀-Functionalized 11-Amino-1-Undecane Thiol Self-Assembled Monolayer: Molecular Orientation and Evidence for C₆₀ Aggregation," *J. Chem. Phys.* **122**, 154703 (9 pages) (2005).

K. K. OKUDAIRA, E. KOBAYASHI, S. KERA, K. MASE and N. UENO, “Ion Desorption Induced by F1s Region Transitions of Poly(tetrafluoroethylene),” *Surf. Sci.* **593**, 297–302 (2005).

H. YAMANE, H. FUKAGAWA, H. HONDA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Fine Structure of the Highest Occupied Band in OTi-Phthalocyanine Monolayer,” *Synth. Met.* **152**, 297–300 (2005).

M. SHIONOIRI, I. YAMAMOTO, M. ONOUE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Substrate Dependent Anisotropic Surface Diffusion of Indium Atoms on PTCDA Thin Films Studied by PEEM,” *Synth. Met.* **152**, 301–304 (2005).

K. K. OKUDAIRA, T. WATANABE, S. KERA, E. KOBAYASHI, K. MASE and N. UENO, “Site-Specific Ion Desorption of Fluorinated Phthalocyanine Studied with Electron-Ion Coincidence Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 461–464 (2005).

H. FUKAGAWA, H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “UPS Fine Structures of Highest Occupied Band in Vanadyl-Phthalocyanine Ultrathin Film,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 475–478 (2005).

M. ONO, H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. KERA, D. YOSHIMURA, K. K. OKUDAIRA, E. MORIKAWA, K. SEKI and N. UENO, “UPS Study of VUV-Photodegradation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Ultrathin Film by Using Synchrotron Radiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **236**, 377–382 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. NAGAMATSU, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, T. FUJIKAWA and N. UENO, “Multiple-Scattering Approach, to Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Large Molecules,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 1–5 (2005).

H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. NAGAMATSU, M. ONO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Direct Observation of the HOMO-hole/Vibration Coupling in Pentacene Thin Films by means of High-Resolution Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 19–22 (2005).

M. ONO, H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. KERA, D. YOSHIMURA, E. MORIKAWA, K. SEKI and N. UENO, “Possibility of the Fermi Level Control by VUV-Induced Doping of an Organic Thin Film: Polytetrafluoroethylene,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 27–30 (2005).

S. KERA and N. UENO, “Deep Insight into a Valence Hole in Organic Semiconductors: High-Resolution Ultraviolet Photoemission Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 51–56 (2005).

H. FUKAGAWA, H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Effects of the Dipole Density on the Electronic Structures of Oriented Thin Films of the Polarized Organic Molecule,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 73–75 (2005).

K. K. OKUDAIRA, E. KOBAYASHI, H. YAGI, S. KERA, K. MASE and N. UENO, “Site-Specific Ion Desorption of Poly(tetrafluoroethylene) Studied Using Electron-Ion Coincidence Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 80–83 (2005).

S. NAGAMATSU, M. ONO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, T. FUJIKAWA and N. UENO, “Multiple Scattering Approach to Polarization-Dependent F K-edge XANES Spectra of Polytetrafluoroethylene,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 84–87 (2005).

B-3) 総説、著書

瀬戸山寛之、解良 聡、奥平幸司、原正彦、上野信雄、「準安定励起原子電子分光法による自己組織化単分子膜の研究：表面電子状態と表面選択反応」, *真空* **48**, 421–425 (2005).

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会特別研究費,「メタステーブル原子をプローブとする有機超薄膜表面の電子状態の研究」, 解良聡 (1998年-2000年).

若手研究(B),「高度に配向を規定した有機積層膜の電子状態と価電子帯スペクトル構造の真の原因」, 解良聡 (2002年-2004年).

若手研究(A),「巨大分子吸着系における価電子帯ホール・振動結合:有機電荷輸送機構の解明」, 解良聡 (2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

紫外電子分光法による有機薄膜の膜構造および電子状態の研究は、高性能有機デバイスの開発という応用化の側面のみならず、有機分子吸着系における表面・界面特有の現象を調べるといふ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いる。グラファイト上の吸着分子系は有機薄膜における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の研究に極めて有効であることがわかったため、今後そのバンド幅やエネルギー位置に着目して詳細な実験を系統的に行い、その起源を明確にすることが課題となる。また観測された価電子帯微細構造は、電荷ポンピングやホール振動カップリングなど、吸着分子の分子振動に誘起された界面現象であると考えられ、有機超伝導体などの有機電気伝導機構を紐解く鍵となると期待できる。今後は、結合定数の大きくなると予想されるカルコゲン原子を含んだ有機分子系の薄膜を作成し、その分子振動とのカップリング状態の検出を狙う。逆に、相互作用が大きな系では電子状態の高エネルギー分解能・角度分解能測定により、分子間相互作用に基づく薄膜面内方向エネルギーバンド分散に関する議論を行う。これらを統括して、有機分子薄膜におけるキャリア輸送機構に代表されるような種々の問題を解明し、この分野における学術的基盤の確立を目指す。

* 2005年4月1日千葉大学大学院助手