

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

西 信 之 (教授) (1998年4月1日着任)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- 炭素 - 金属ハイブリッドナノ構造体の創成とその機能発現 (遷移金属アセチリド化合物を用いて炭素被覆ナノ金属ワイヤー, 磁性ナノロッド, 金属ナノシートを作り機能を発現)
- 炭素 - 金属結合を持つ有機エチル金属クラスター巨大分子の結晶ナノワイヤー・ナノリボン
- 超高速分光法によるフォトクロミック反応, 光異性化反応ダイナミクス
- 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動
- 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と“Micro Phase”の生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 昨年までに, 三重結合を持つ炭素分子陰イオン (C_2^{2-}) の両端に Cu^+ イオンを1個ずつ入れた銅アセチリドが径が5 ~ 8 nm 程度のナノワイヤー結晶となり, このワイヤーを弱く 100°C 程度で加熱すると中心に銅が8個程度並んだワイヤーとその周りを被覆する炭素チューブ ($Cu@C$) の形成が観測された。今年, AFM を使って, 1本のナノワイヤーの径方向の伝導度を測定した。得られた I-V 曲線は, Cu_2C_2 については, n 型半導体としての性質を示し, バンドギャップは 0.5-1.5 eV で, 理論計算の結果とほぼ一致した。また, これは, 薄膜状に作成した Cu_2C_2 の結果と一致するものであった。このワイヤーやケーブルのバンドルとなった固体試料をタブレット状にして電気伝導度を測定したところ, アセチリドのディスクは水に対して, $Cu@C$ では酸素分子の物理吸着が起こると大きな伝導度の増加が見られた。この過程は可逆過程であり 酸素分子の接触電荷移動によるホールの注入が起こるものと考えられる。このような常温で酸素に可逆的に電気伝導度応答する物質は, 知られていない。現在, 詳細にこの過程を調べている。
- 金属陽イオンにアセチレンのエチル基の一方にベンゼン環などを入れて, 例えば, $(Ag-C\equiv C-C_6H_5)_n$ とすると, 4個のユニットが四角いブロックとなり, 銀の四角形が折りたたみかかったアコーディオン状にたまった四角い柱状の巨大分子となる。2個の銀イオンの間にフェニルエチル基が配置し, 外に角を突き出している。この時, ベンゼン環がスタックした4本のカラムが出来る。我々は, この分子を幅が 20-100 nm, 長さが 1- 数 10 μm のワイヤー状単結晶として取り出すことに成功した。幅は, 合成に用いるアルコールの炭化水素鎖の長さによって制御できた。これらの単結晶を構成するのは, 結晶の端から端までの長さを持つ1次元超長ファイバー状分子である。 $(Cu-C\equiv C-C_6H_5)_n$ は, 光を照射すると電気伝導度が3桁近く上昇した。
- のテーマでは, 昨年に引き続きジアルルエテンを初めとする様々なホトクロミックシステムや光異性化を示す分子系のフェムト秒・ピコ秒時間分解スペクトルの観測を通じて, これらの反応のダイナミクスを調べている。
- イオントラップトリプル四重極質量選別システムと, 赤外, 可視・紫外波長掃引レーザーシステムとを組み合わせて, 質量選別された特定のクラスターに光を吸収させ, アルゴン原子等を解離させることを利用して, クラスターの吸収スペクトルを測定し, 精密な理論計算によって得られたスペクトルを比べあわせて, 構造決定を行っている。最

近は金属イオンの水和構造の決定を行っている。

- e) 混合系を中心とした液体の中のクラスター構造を、低振動数ラマン分光を中心に調べている。特に、溶質と溶媒のミクロな相分離状態について系統的な研究が行われている。

B-1) 学術論文

J. NISHIJO, C. OKABE, O. OISHI and N. NISHI, “Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Carbon-Encapsulated Nanoparticles via Thermal Decomposition of Metal Acetylide,” *Carbon* **44**, 2943–2949 (2006).

K. JUDAI, J. NISHIJO and N. NISHI, “Self-Assembly of Copper Acetylide Molecules into Extremely Thin Nanowires and Nanocables,” *Adv. Mater.* **18**, 2842–2846 (2006).

J. NISHIJO and N. NISHI, “Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a New Low-Spin Iron(III) Complex [FeL₃] {L = [HNC(CH₃)₂C(CN)]},” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3022–3027 (2006).

K. WATANABE, A. KOKALI, H. HORINO, I. I. RZEZNICKA, K. TAKAHASHI, N. NISHI and T. MATSUSHIMA, “Scanning-Tunneling Microscopy, Near-Edge X-Ray-Absorption Fine Structure, and Density-Functional Theory Studies of N₂O Orientation on Pd(110),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2290–2294 (2006).

T. IINO, K. OHASHI, Y. MUNE, Y. INOKUCHI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectra and Solvation Structures of Cu⁺(H₂O)_n (n = 1–4),” *Chem. Phys. Lett.* **427**, 24–28 (2006).

Y. MUNE, K. OHASHI, T. IINO, Y. INOKUCHI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of [Al(NH₃)_n]⁺ (n = 1–5): Solvation Structures and Insertion Reactions of Al⁺ into NH₃,” *Chem. Phys. Lett.* **419**, 201–206 (2006).

K. HINO, H. NAKANO, N. ITO, M. MATSUSHITA, H. TAKAGI and N. NISHI, “Preparation and Characterization of Gold Nanoparticles with Reactive Thiocarbonyls: A Proposal for Active Size Control of Nanoparticles,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 525–528 (2006).

B-4) 招待講演

西 信之, 「クラスターから炭素 / 金属ハイブリッドナノ構造体の構築へ」九州大学先導化学研究所・分光学会九州支部講演会, 福岡, 2006年8月.

西 信之, 「物質の混合と分離の特性を利用したナノサイエンス・ナノ物質創成」核融合科学研究所連携研究推進センター講演会・研究活動成果報告会冒頭招待講演, 土岐, 2006年9月.

西 信之, 「光で原子を集合させ、金属ナノシートを描画する——金属と炭素や有機物のナノ構造が生み出す新現象・新機能」文部科学省科学研究費補助金研究成果公開発表「物理と化学が生み出す未来物質」講演会, 東京朝日ホール, 2006年11月.

B-5) 特許出願

特願 2006-041173, 「金属含有構造体の形成方法、及び金属含有積層体の形成方法」西 信之、西條純一、大石修, 2006年。(米国出願手続き中)

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上学術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

九州大学理学部運営諮問委員 (2005.7-2007.3).

核融合科学研究所連携推進センター評価専門委員.

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2004-2005).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2006).

学会誌編集委員

Chemical Physics Letters, member of Advisory Board (2005-2009).

科学研究費の研究代表者、班長等

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」総括責任者.

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2004.4-2005.3).

B-8) 他大学での講義、客員

九州大学総合理工学部, 客員教授, 2006年7月1日-9月30日.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「分子イオンクラスター蒸着法による高密度電荷集積と光刺激ダイナミクス」西 信之 (1995年-1999年).

基盤研究(B), 「水溶液中の特異なクラスター集合構造の発生と機能の発現」西 信之 (1999年-2002年).

日本学術振興会未来開拓学術推進事業, 「光によるスーパークラスターの創成とその光計測: 単分子磁石の実現」西 信之 (1999年-2004年).

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト, 「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」西 信之 (2002年-2006年).

基盤研究(B), 「金属アセチリド化合物を用いたナノ複合金属炭素構造体の創成と構造科学」西 信之 (2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

ナノレベルで金属原子と炭素原子のハイブリッド化合物をアセチリドとして実現し,更にこれを用いて金属原子結晶とグラファイトのような炭素層を接合し,金属に結合した皮革や炭素ナノチューブとして金属ワイヤーを包接することに成功した。昨年は,長年培ってきた励起3重項の長寿命性と電荷移動状態励起による中性化反応,そしてクラスターの励起状態の性質に関する30年以上に亘る研究経験をナノの世界構築に最大限に活かした発見があった。銅原子24個を含むクラスター分子の薄膜を用いると電子顕微鏡の中に,金属ナノシートが光励起によってのみ出現するのである。これら微小ナノシートが次々に集合して広い1枚のシートに合体してゆく。恐るべき光の場のなせる技である。フォトリソグラフで金属ナノ回路を大量生産することもできる。このような炭素-金属新物質が,まずは酸素センサーとして機能することを今年は見出したが,この機構の解明が重要な課題である。有機金属クラスター超長分子のモルフォロジー制御と機能発現の研究は,これまでには無かった新しい物質系を提供できると期待される。未知の所が多く,地道な作業が要求されているが,多くの可能性を秘めており今後の発展に挑みたい。