

6-4 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

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：

- 金属と炭素による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た機能性物質の創成）
- 炭素 - 金属結合を持つ有機エチニ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・金属ドット列
- 超高速分光法による分子間化合物や金属錯体における励起状態ダイナミクス
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 銅アセチリドナノワイヤーから生成させた世界最小の炭素被覆銅ナノケーブルは、径が5-8 nmで長さが1 μm程度のもので、炭素同士の相互作用によってバンドルになりやすい。これは、電圧が3 V以下では1 MΩ程度の抵抗値を示すが、酸素雰囲気下では1気圧でこれが半減する。この抵抗値の酸素分圧に対するプロットは吸着等温線に従い、物理吸着、即ち、完全に可逆的な脱着を示し、零下20度から室温においても酸素センサーとして機能する。キャリアーはホールであり、ホッピングによって電気が流れていることが明らかになった。この結果は、*J. Am. Chem. Soc.* の Communication として掲載された。一方、燃料電池やスーパーキャパシタ、或いはリチウムイオン電池の負極などに用いられる炭素電極は、電気的には連続的でない炭素粒子の圧着体として制作されるために大きな抵抗が問題となっていた。ところが、銀アセチリドはこの問題に革新的な解決法をもたらすことが明らかになった。即ち、銀アセチリドを超音波を用いた特殊な合成法によって、ナノ樹状結晶として析出させ、これを弱く加熱して外皮を炭素層とし、急激な加熱によって炭素樹状形状を保ったまま内部の銀を突沸噴出させ、メソ多孔性炭素ナノ樹状体を生成させることに成功した。これは、BET 表面積が1350 m²/g以上、窒素ガスの分圧が0.95に於ける吸着量は2,000 mL/gと極めて大きな値を示した。最も重要なことは、これが数百マイクロンの範囲で1体であり電導性が高く、イオンの流動性が良好であるため理想的な充放電特性を示すことである。（特願 2007-321170）
- 銀 - フェニルエチニル超長クラスター分子のワイヤー結晶のサイズを、溶媒分子のサイズを変えることによって制御できることを見出した。このワイヤーに光を照射するとエチニル基による金属イオンの還元反応が起こり、銀原子が粒子状に析出してくる。更に加熱を行うと、銀粒子の合体と有機物質の昇華が起こり、疑似1次元に銀ナノ粒子が配列する。即ち 銀ドット列を簡便に作成することが出来る。この成果は、*アメリカ物質科学会誌*にホットトピックとして大きく紹介された。
- 遷移金属原子を含む錯体では、大きなスピン軌道相互作用のため様々な多重項励起状態間の遷移や緩和が起こるが、励起状態のエネルギー差が近接している場合は、多重項間の状態平衡が観測される。Cr(tetraphenyl porphyrin)(Cl)(L)] (L = pyridine, 1-methylimidazole) では、 ${}^4T_1 \rightleftharpoons {}^6T_1$ 平衡が数百ピコ秒の間持続することが明らかになった。常温溶液中でこのような長時間励起状態平衡が持続する例は珍しい。（愛知教育大学との共同研究）

d) 金属陽イオンの水和錯体は生体内でも重要な機能を発現するが、その水和構造は中心となる金属イオンの電子構造によって大きな違いを見せる。先ず、s-p 混成軌道を取るアルミニウムイオンでは、水和体は基本的には sp^3 型の 3 次元配置を取るが、遷移金属では s-d 混成となり、金属イオンには 1 次元的に 2 個の水分子が配位し、それ以上の水分子はこれらの 2 個の水に水素結合によって配位する事になる。メタノールがアルミニウムイオンに配位する場合は、最初のアアルコールの C-O 結合が解離し、 $CH_3-Al-OH$ という全く新しい化学種を反応によって生成する。このような化合物の生成は、金属イオンが触媒反応をおこなうモデル様式となるであろう。水和金属イオンクラスターでは、水和による電荷移動が特徴的であり、様々な遷移金属イオンの水和様式、特に電子構造に注目した系統的な追求が必要である。

B-1) 学術論文

N. NISHI, J. NISHIJO, K. JUDAI, C. OKABE and O. OISHI, “Photo-Induced Evolution of Copper Sheets from Cluster Molecules and Its Application to Photolithographic Copper Patterning,” *Eur. Phys. J. D* **43**, 287–290 (2007).

T. IINO, K. OHASHI, K. INOUE, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Coordination and Solvation of Noble Metal Ions: Infrared Spectroscopy of $Ag^+(H_2O)_n$,” *Eur. Phys. J. D* **43**, 37–40 (2007).

A. FURUYA, M. TSURUTA, F. MISAIZU, K. OHNO, Y. INOKUCHI, K. JUDAI and N. NISHI, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $Al^+(CH_3OH)_n$ ($n = 1-4$),” *J. Phys. Chem. A* **111**, 5995–6002 (2007).

K. INOUE, K. OHASHI, T. IINO, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Coordination and Solvation of Copper Ion: Infrared Photodissociation Spectroscopy of $Cu^+(NH_3)_n$ ($n = 3-8$),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4793–4802 (2007) (Cover article).

M. INAMO, C. OKABE, T. NAKABAYASHI, N. NISHI and M. HOSHINO, “Femtosecond Time-Resolved Photo-Absorption Studies on the Excitation Dynamics of Chromium(III) Porphyrin Complexes in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **445**, 167–172 (2007).

J. NISHIJO, O. OISHI, K. JUDAI and N. NISHI, “Facile and Mass-Productible Fabrication of One-Dimensional Ag Nanoparticle Arrays,” *Chem. Mater.* **19**, 4627–4629 (2007).

T. IINO, K. OHASHI, K. INOUE, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Spectroscopy of $Cu^+(H_2O)_n$ and $Ag^+(H_2O)_n$: Coordination and Solvation of Noble-Metal Ions,” *J. Chem. Phys.* **126**, 194302 (2007).

B-4) 招待講演

N. NISHI, “Structure and Functionality of Metal Acetylides: Nanocrystals Nanowires, Nanosheets, Nanosponge, and Hollow Graphitic Polyhedrons,” Gordon Research Conference, “Clusters, Nanocrystals & Nanostructures,” Mount Holyoke College, South Hadley (U.S.A.), July–August 2007.

西 信之, “Structure and Functions of Nano-Materials Produced by Microwave Heating, Photoirradiation or Normal Heating,” 冒頭招待講演, 文部科学省特定領域研究「マイクロ波励起・高温非平衡反応場の科学」公開シンポジウム「マイクロ波による物質材料の加熱と処理」ホテルゆうぼうと, 東京, 2007年 12月.

B-5) 特許出願

特願PDT/JP2007/069690,「酸素検出素子、及び酸素ガス検出素子用ナノワイヤー」西 信之、十代 健, 2007年.

特願 2007-321170,「金属内包樹状炭素ナノ構造物、炭素ナノ構造体、金属内包樹状炭素ナノ構造物の作製方法、及び炭素ナノ構造体の作製方法」西 信之、沼尾茂悟、十代 健、西條純一, 2007年.

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会學術賞 (1997).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、學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.

日本學術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2004–2005).

日本學術振興会グローバルCOE プログラム委員会専門委員.

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 (2002–2006).

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) 大学での講義、客員

大阪大学理学研究科, 非常勤講師「化学 A」2007年度前期.

九州大学理学研究院, 非常勤講師「分子科学特別講義」2007年度後期.

B-10) 外部獲得資金

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).

日本學術振興会未来開拓學術推進事業,「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).

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

金属アセチリドの研究の中から, その大きな発熱性を利用して金属を突沸によって系外に排出し, 炭素ナノ構造体を作るという手法を開発した。これは, ガス吸着体としてばかりでなく, 全体が1体となっており, グラファイト構造に富むために, スーパーキャパシタや燃料電池の電極として活用されることが期待される全く新しい炭素構造体である。化学結合の持つ力は大きく,

大きな圧力をかけてもスポンジのようにすぐに元に戻る。マイクロ波を使ってこの構造体を作るとグラファイト部の平坦面が多くなり、スポンジ特性は失われ空隙率は減少するが大きな表面積と高い電導特性は、表面に酸化バナジウム膜を張ることによってリチウムイオン電池電極にも発展しうる。このような新しい炭素物質の性質の解明と、金属原子やクラスターの担持体としての可能性も追求されるであろう。特に、チタン原子を細密に担持し、水素分子の分子状吸着の研究への発展も期待が持てる。

スーパークラスター研究の究極である、金属エチニル超超クラスター分子の研究も、芳香属分子の無限スタック構造が実現しているために様々なモディフィケーションによって電子構造的にも興味深い分子系が構築できそうである。

横山利彦(教授)(2002年1月1日着任)

A-1) 専門領域：表面磁性、X線分光学、磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性・磁気光学 Kerr 効果などの分光学的手法を用いた磁性薄膜の表面磁性
- b) 超高速時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し、基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。当研究室では、実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 法に加え、UVSOR-II BL4B を用いた X 線磁気円二色性法 (XMCD) を用いて、様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行ってきた。今年度は、XMCD 観測系において、超高真空仕様超伝導磁石 / 極低温クライオスタットを導入し、7 T, 5 K での測定が可能となるような大改造を行った (従来は 0.3 T, 100 K)。立ち上げはほぼ順調に終了し、Cu(001) 表面に作成した 0.4 原子層 Co の磁気異方性、Cu(001) 表面に作成した Co, Ni 薄膜の磁気特性の NO 吸着効果、N 吸着 Cu(001) 表面に作成した 1 原子層 FeN の磁気特性、Cu(001)Cu(110)-(2×3)N 表面に自己組織化的に成長させた Co ナノロッドの磁気特性などを検討した。
- b) 紫外光による磁気円二色性は放射光 X 線に比べ一般に感度が 2 桁程度も悪く、磁気ナノ構造を観測するための光電子顕微鏡には応用できないとされてきた。しかし、一昨年度から昨年度にかけて、我々は、光エネルギーを仕事関数しきい値付近に合わせると紫外磁気円二色性感度が 2 桁も向上し、放射光 X 線と同程度になり、しきい値から外れると急激に減衰する現象を発見した。この発見に基づき、昨年度、HeCd レーザーを用いた紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像を世界で初めて観測することに成功した。レーザーによるポンププローブ法を用いることで、時間分解能が容易に 100 fs 程度に到達でき、放射光 X 線の 100 ps よりはるかに高速な時間分解能が得られるので、この開発に着手した。既に 400 nm の Ti:sapphire レーザーを用いて試験的に時間分解 (100 fs 程度) 顕微鏡像を得ることに成功した。現在、220–300 nm 程度の深紫外レーザー (Ti:sapphire レーザー 3, 4 倍波) を導入し、また、試料槽の整備等を行っているところである。さらに、光電子分光器を導入し、二光子磁気円二色性光電子分光も検討している。

B-1) 学術論文

T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, M. HOSAKA and M. KATOH, "Measurements of Threshold Photoemission Magnetic Dichroism Using Ultraviolet Lasers and a Photoelastic Modulator," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 023907 (5 pages) (2007).

J. MIYAWAKI, D. MATSUMURA, A. NOJIMA, T. YOKOYAMA and T. OHTA, "Structural Study of Co/Pd(111) and CO/Co/Pd(111) by Surface X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *Surf. Sci.* **601**, 95–103 (2007).

T. NAKAGAWA, M. OHGAMI, H. OKUYAMA, M. NISHIJIMA and T. ARUGA, "Transition between Tetramer and Monomer Phases Driven by Vacancy Configuration Entropy on Bi/Ag(001)," *Phys. Rev. B* **75**, 155409 (7pages) (2007).

A. SAITO, K. TAKAHASHI, Y. TAKAGI, K. NAKAMATSU, K. HANAI, Y. TANAKA, D. MIWA, M. AKAI-KASAYA, S. SHIN, S. MATSUI, T. ISHIKAWA, Y. KUWAHARA and M. AONO, "Study for Noise Reduction in Synchrotron Radiation Based Scanning Tunneling Microscopy by Developing Insulator-Coat Tip," *Surf. Sci.* **601**, 5294–5299 (2007).

K. TOMATSU, K. NAKATSUJI, T. IIMORI, Y. TAKAGI, H. KUSUHARA, A. ISHII and F. KOMORI, "Atomic Seesaw Switch Realized by Tilted Asymmetric Sn-Ge Dimers on the Ge(001) Surface," *Science* **315**, 1696–1698 (2007).

Y. TAKAGI, K. NAKATSUJI, Y. YOSHIMOTO and F. KOMORI, "Superstructure Manipulation on a Clean Ge(001) Surface by Carrier Injection Using an STM," *Phys. Rev. B* **75**, 115304 (10 pages) (2007).

D. SEKIBA, Y. YOSHIMOTO, K. NAKATSUJI, Y. TAKAGI, T. IIMORI, S. DOI and F. KOMORI, "Strain-Induced Change in Electronic Structure of Cu(100)," *Phys. Rev. B* **75**, 115404 (12 pages) (2007).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. ABE, K. AMEMIYA, D. MATSUMURA, T. OHTSUKI, E. SAKAI, T. YOKOYAMA and T. OHTA, "Depth-Resolved XMCD Application to Fe/Ni/Cu(001) Films," *AIP Conf. Proc.* **882**, 384 (2007).

B-3) 総説、著書

中川剛志、横山利彦, 「可視・紫外レーザーによる磁性薄膜での光電子磁気二色性」*日本物理学会誌*, **62**, 522–526 (2007).

太田俊明、横山利彦, 編著, 「内殻分光——元素選択性をもつX線内殻分光の歴史・理論・実験法・応用——」1章「はじめに」p.1–5, 4章「XAFS」1節「はじめに」p.79–79, 2節「EXAFSと熱振動」p.80–86を横山が分担執筆, アイ・ピー・シー出版 (2007).

齋藤 彰、高橋浩史、高木康多、花井和久、中松健一郎、細川博正、田中義人、三輪大五、矢橋牧名、松井真二、石川哲也、辛埴、桑原裕司、青野正和, 「放射光STMを用いたナノスケール表面元素分析」*表面科学会誌*, **28**, 453–458 (2007).

小森文夫、高木康多、中辻 寛、吉本芳英, 「トンネルキャリア注入とその伝播によるナノスケール遠隔原子操作」*固体物理*, **42**, 19–27 (2007).

B-4) 招待講演

中川剛志, 「紫外レーザー誘起光電子を利用した磁気二色性の研究」日本表面科学会第27回表面科学講演大会, 東京, 2007年11月.

B-6) 受賞、表彰

中川剛志, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

Executive Committee member of the International XAFS Society (2003.7–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004.1–2005.12).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003.1–), 同化学材料分科会委員長 (2005.1–).

日本化学会関東支部幹事 (1999.3–2001.12).

日本XAFS研究会幹事 (2001.1–2007.12).

日本放射光学会評議員 (2004.1–2005.12).

日本放射光学会編集幹事 (2005.1–2006.12).

学会の組織委員

第11回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000.8).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007).

日本放射光学会年会組織委員、プログラム委員 (2005).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9–2002.8, 2004.1–2006.12).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005.1–2006.12).

科学研究費の研究代表者、班長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003–2006).

その他

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジーネットワーク「中部地区ナノテク総合支援：ナノ材料創製加工と先端機器分析」拠点長 (2007–2011).

B-8) 大学での講義、客員

東京工業大学大学院理学研究科、「薄膜表面磁性(化学特別講義第二)」2007年10月23日–24日.

理化学研究所播磨研究所(RIKEN/SPring-8)協力研究員, 2007年9月–。(高木康多)

B-9) 学位授与

馬曉東 (MA, Xiao-Dong), “Magnetism of chemically modified ultrathin metal films and nanorods studied by magneto-optical methods,” 2007年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A), 「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2007年–2009年).

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業 ナノテクノロジーネットワーク, 「中部地区ナノテク総合支援：ナノ材料創製加工と先端機器分析」横山利彦(拠点長)(2007年–2011年).

若手研究(A), 「磁性薄膜でのレーザー光電子による偏光可変・多光子磁気二色性と光電子顕微鏡の研究」中川剛志 (2007年–2009年).

若手研究(B), 「半導体表面のドーパントの元素識別 - 放射光STMを用いて - 」高木康多 (2007年–2009年)

若手研究(B), 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡の開発」中川剛志 (2003年–2006年).

特定領域計画研究, 「ナノスケール薄膜・ワイヤ・クラスターの表面化学的磁化制御と評価」横山利彦 (2003年–2006年).

住友財団基礎科学研究費, 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡」中川剛志 (2005年).

基盤研究(A)(2), 「表面磁気第二高調波発生法による磁性ナノ薄膜・ナノワイヤの表面化学的磁化制御の検討」横山利彦 (2003年–2005年).

基盤研究(B)(2), 「エネルギー分散型表面XAFS測定法の開発」横山利彦 (1999年–2001年).

基盤研究(C)(2), 「バルク及び表面融解のミクロスコピックな検討」横山利彦 (1997年–1998年).

C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降、磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。前者では、磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁気的性質、および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指している。後者としては、超高真空表面磁気光学 Kerr 効果法、X線磁気円二色性法(UVSOR 利用)、磁気的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphire レーザー使用)、極低温超高真空走査トンネル顕微鏡などがある。

今年度はX線磁気円二色性法システムの電磁石を超伝導磁石(7 T)とし、極低温下(5 K)での測定を可能とした。既に多くの共同研究を行い始めているが、高磁場極低温測定が必要な磁気異方性に関する研究やクラスター・ナノロッド磁性を検討する。また、紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し、紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発した。現在放射光を利用したX線磁気円二色性光電子顕微鏡の時間分解能は70 ps が世界最高であるが、このたび試験的にではあるが紫外パルスレーザー利用100 fs 超高速時間分解紫外光電子顕微鏡測定に成功した。紫外波長可変レーザーを整備したので、本実験に入る段階である。今後は、これまでほとんど全く研究されていない二光子磁気円二色性光電子分光を含めて検討する。さらに、空間分解能向上のため、走査トンネル顕微鏡を用いて同じ測定が可能かどうか、また、自然円二色性顕微鏡の開発などにも着手したい。

佃 達 哉 (准教授) (2000 年 1 月 1 日 ~ 2007 年 9 月 30 日) *)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター化学

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) 有機保護金属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。グルタチオン保護金クラスターの構造を ^{197}Au メスバウワー分光法で調べ、信定らが理論的に提唱した core-in-cage 構造を支持する結果を得た。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$ クラスターをモデルとして、レドックス反応とエレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いて、安定性の起源を検証した。その結果、電子的な効果よりもむしろ幾何的な閉殻構造をとることが安定性の原因であると結論した。
 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$ や $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{59}$ などの一連の魔法組成クラスターの選択合成と分子式の決定に初めて成功した。チオラート保護銀クラスターの魔法組成を見出した。
- 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。ポリビニルピロリドン保護金クラスター(平均サイズ 1.3 nm)の電子状態を、XPS, XANES, 吸着 CO の赤外分光によって調べた。その結果、金クラスターが負電荷を帯びることが活性増大の直接的な要因であることを明らかにした。星型高分子で安定化した金クラスターが、劣化することなくアルコール空気酸化に対して高い活性を示すことを明らかにした。また、熱感応性を利用した回収再利用を実証した。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions," *J. Organomet. Chem.* **692**, 368–374 (2007).

H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 212–213 (2007).

H. TSUNOYAMA, P. NICKUT, Y. NEGISHI, K. AL-SHAMERY, Y. MATSUMOTO and T. TSUKUDA, "Formation of Alkanethiolate-Protected Gold Clusters with Unprecedented Core Sizes in the Thiolation of Polymer-Stabilized Gold Clusters," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4153–4158 (2007).

N. K. CHAKI, H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Ag-Doping on Catalytic Activity of PVP-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4885–4888 (2007).

I. KAMIYA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Lewis Acidic Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes," *Chem. Lett.* **36**, 646–647 (2007).

Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, M. KANEHARA, T. TERANISHI and T. TSUKUDA, "Extremely High Stability of Glutathionate-Protected Au_{25} Clusters against Core Etching," *Small* **3**, 835–839 (2007).

Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, T. WATANABE, N. K. CHAKI, H. KAWAGUCHI and T. TSUKUDA, “Biicosahedral Gold Clusters $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ ($n = 2-18$): A Stepping Stone to Cluster-Assembled Materials,” *J. Phys. Chem. C* **111**, 7845–7847 (2007).

K. IKEDA, Y. KOBAYASHI, Y. NEGISHI, M. SETO, T. IWASA, K. NOBUSADA, T. TSUKUDA and N. KOJIMA, “Thiolate-Induced Structural Reconstruction of Gold Clusters Probed by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7230–7231 (2007).

M. IMAMURA, T. MIYASHITA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, “Electronic Structure of Dendrimer-Encapsulated Au Nanocluster,” *Eur. Phys. J. D* **43**, 233–236 (2007).

S. PANDE, S. K. GHOSH, S. PRAHARAJ, S. PANIGRAHI, S. BASU, S. JANA, A. PAL, T. TSUKUDA and T. PAL, “Synthesis of Normal and Inverted Gold-Silver Core-Shell Architectures in β -Cyclodextrin and Their Application in SERS,” *J. Phys. Chem. C* **111**, 10806–10813 (2007).

Y. NEGISHI, N. K. CHAKI, Y. SHICHIBU, R. L. WHETTEN and T. TSUKUDA, “Origin of Magic Stability of Thiolated Gold Clusters: A Case Study on $\text{Au}_{25}(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{18}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11322–11323 (2007).

S. KANAOKA, N. YAGI, Y. FUKUYAMA, S. AOSHIMA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, “Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ester Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060–12061 (2007).

T. MATSUMOTO, P. NICKUT, T. SAWADA, H. TSUNOYAMA, K. WATANABE, T. TSUKUDA, K. AL-SHAMERY and Y. MATSUMOTO, “Deposition and Fabrication of Alkanethiolate Gold Nanocluster Film on $\text{TiO}_2(110)$ and the Effects of Plasma Etching,” *Surf. Sci.* **601**, 5121–5126 (2007).

T. MATSUMOTO, P. NICKUT, H. TSUNOYAMA, K. WATANABE, T. TSUKUDA, K. AL-SHAMERY and Y. MATSUMOTO, “Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces,” *Surf. Sci.* **601**, 5226–5231 (2007).

B-3) 総説、著書

T. TSUKUDA, H. TSUNOYAMA and Y. NEGISHI, “Systematic Synthesis of Monolayer-Protected Gold Clusters with Well-Defined Chemical Compositions,” in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size-Control*, B. Corain, G. Schmid, N. Toshima, Eds., Elsevier, 385–394 (2007).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「有機保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的構造・機能」ナノ学会第五回大会, 筑波, 2007年5月.

根岸雄一, 「チオール保護金クラスターの示すサイズ特異的構造と機能」神戸大VBLセミナー, 神戸, 2007年7月.

佃 達哉, 「配位子保護金クラスターの合成と構造」錯体化学夏の学校, 箱根, 2007年8月.

佃 達哉, 「金クラスターのサイズ選択的合成と構造・物性」第1回分子科学討論会, 仙台, 2007年9月.

佃 達哉, 「魔法数金クラスターの化学合成と構造・物性評価」日本物理学会第62回年次大会, 札幌, 2007年9月.

T. TSUKUDA, “Magic Gold Cluster Compounds: Synthesis and Structures,” ICAM Bangalore (India), October 2007.

佃 達哉, 「金クラスターのサイズと構造・物性」理学研究流動機構シンポジウム, 東京, 2007年11月.

佃 達哉, 「魔法数金クラスター——合成・構造・機能——」第18回日本MRS学術シンポジウム, 東京, 2007年11月.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).
根岸雄一, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).
角山寛規, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).
佃 達哉, GOLD2006 ベストプレゼンテーション賞 (2006).
根岸雄一, 第1回PCCP Prize (2007).

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 (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 (2005–2007).

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 (2005–2007).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003–2004).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎電子化学」2007年前期.
九州大学先端物質科学研究所, 非常勤講師「金クラスターのサイズ選択合成と構造・物性・触媒作用」2007年12月3日.

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究「元素相乗系化合物の化学(領域代表: 宮浦憲夫)」, 「配位子保護金属クラスターの組成制御と機能探索」佃 達哉 (2006年–2009年).
第7回貴金属に関わる研究助成金制度 MMS 賞, 「金サブナノクラスターの湿式調製法の開発および水中触媒への応用」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).
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).
特定領域研究「実在系の分子理論(領域代表: 榊茂好)」, 「チオール修飾魔法数25量体クラスターの電子・幾何構造とチオール構造の相関の解明」根岸雄一 (2007年).

若手研究(B),「金属サブナノクラスターにおける触媒機能のサイズ依存性と機能発現機構の解明」根岸雄一 (2006年-2008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).

C) 研究活動の課題と展望

チオール保護金属クラスターの電子構造・安定性・物性と化学組成の相関を理解するためには、幾何構造の解明は不可欠である。単結晶X線構造解析に加えて、衝突誘起解離や負イオン光電子分光などの新しい実験を立ち上げ、構造決定にむけて努力したい。また、金クラスターの触媒機能に関しては、2 nm 以下で空気酸化反応に対して高い活性を示すことがわかったので、クラスターサイズを厳密に制御することに注力したい。

*) 2007年10月1日北海道大学触媒化学研究センター教授, 分子科学研究所教授兼任

電子物性研究部門

薬 師 久 彌 (教授) (1988 年 5 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子導体における電荷秩序相の研究
- b) 電荷移動を伴う相転移の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子間のクーロン反撥エネルギーが電子の運動エネルギー利得を上回るとき電子は局在化する。分子導体の多くの物質では両エネルギーが拮抗する境界領域にあるために、電子の局在化に起因する金属・絶縁体転移が数多く観測されている。このような絶縁状態では、クーロン反発エネルギーを最小にするために、電荷分布に規則正しい濃淡が発生する。電荷秩序相をもつ物質の中には反転対称性を失って自発分極を発生する強誘電性の物質がある。また、電荷秩序相を圧力等で壊すと超伝導性が発現する物質がある。このような物質における超伝導の対生成には電荷ゆらぎがかかっているとの提案がある。我々はこのような電荷秩序状態を振動分光法を用いて研究している。本年度は β -(*meso*-DMBEDT-TTF)₂PF₆ の金属絶縁体転移が電荷秩序状態への相転移であることを明らかにした。また、この構造変化を伴う電荷秩序相転移は電気抵抗が上昇に転ずる温度より低いいため、電荷均一な金属状態から、電荷均一な非金属状態を経て、電荷不均一な電荷秩序状態（絶縁体）へと変化することが明らかになった。ラマン分光法を用いて圧力・温度相図を作成したところ、超伝導状態は電荷秩序状態に隣接しているのではなく、電荷均一な非金属状態と接していることが分かった。電荷均一な非金属状態の詳細はまだ良く分かっていないが、異なる配列を持つ電荷秩序状態がフラストレートしながら高速でゆらいでいる状態ではないかと推測している。強誘電性に関する研究では α -(BEDT-TTF)₂I₃ について非線形分光法を用いた研究を行ってきたが、本年度は SHG 顕微鏡を自作して自発分極をもつ対向分域の観測に成功した。分域の大きさは大きいもので数百 μm 程度ある。主な分域壁は *a* 軸に沿っており、*b* 軸方向に配列した電荷秩序状態と整合している。この実験結果は強い SHG 信号と共に電荷秩序相が強誘電体であることを強く指示している。
- b) イオン結晶であるピフェロセン-(F₄TCNQ)₃ は価数変換相転移を起こす。この物質の相転移が広い温度範囲で連続的に発現していることに興味を持ち、研究を開始した。昨年度は幅広い相転移の温度領域では高温相と低温相の分域が共存し、この分域の大きさが巨視的な大きさであることを明らかにした。広い温度幅でこのような相分離状態が発生するとき、通常はスピנקロスオーバー錯体やリラクサー強誘電体のように、高温相と低温相の分域はナノメートル以下の非常に小さなサイズをもつ。この物質は 50 度という広い温度範囲でマクロなサイズの相分離状態をとるのが特徴である。何故、このような相分離状態が発現するのか分かっていないが、たとえば結晶内に生ずる大きな歪に原因を求める模型を提唱した。大きな歪は高温相と低温相の体積差が 3% にも及ぶ大きな値をもつために発生すると考えている。

B-1) 学術論文

S. IWAI, K. YAMAMOTO, A. KASHIWAZAKI, H. NAKAYA, K. YAKUSHI, H. OKAMOTO, H. MORI and Y. NISHIO, “Photoinduced Melting of Stripe-Type Charge Order and Metallic-Domain Formation in Layered BEDT-TTF Based Salt,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 09740 (4 pages) (2007).

T. YAMAMOTO, J. EDA, A. NAKAO, R. KATO and K. YAKUSHI, “Charge Ordered State and Frustration of the Site-Charges in $(\text{ET})_3\text{Te}_2\text{I}_6$ and $(\text{BETS})_2\text{Te}_2\text{I}_6$,” *Phys. Rev. B* **75**, 205132 (17 pages) (2007).

M. URUICHI, Y. YUE, K. YAKUSHI and T. MOCHIDA, “Two-Phase Coexistence in the Monovalent-to-Divalent Phase Transition in Dineopentylbiferrocene-Fluorotetracyanoquinodimethane, $(\text{npBifc}-(\text{F}_1\text{TCNQ})_3)$, Charge-Transfer Salt,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 124707 (6 pages) (2007).

T. KUBO, Y. GOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, A. FUYUHIRO, Y. MORITA and K. NAKASUJI, “Syntheses and Characterizations of Acetylene-Linked Bisphenalenyl and Metallic-Like Behavior in Its Charge-Transfer Complex,” *Chem. -Asian J.* **2**, 1370–1379 (2007).

B-4) 招待講演

葉師久弥, 「Electronic structure of one-dimensional phthalocyanine conductors: Comparison between $(\text{NiPc})_2\text{AsF}_6$ and $(\text{CoPc})_2\text{AsF}_6$ 」 d- π 系の物理と化学に関する研究会, 北陸先端大学, 2007年9月.

葉師久弥, 「赤外・ラマン分光法による α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ の電荷秩序相転移の研究」 基研研究会「分子性ゼロギャップ物質の新物性」京都大学基礎物理学研究所, 2007年12月.

葉師久弥, 「赤外ラマン分光法による分子導体の電荷秩序状態の研究」東京工芸大学ナノ科学センターナノ科学セミナー, 東京工芸大学, 2007年12月.

B-6) 受賞、表彰

山本 薫, ISCOM2007 (International Symposium on Crystalline Organic Metals, superconductors, and ferromagnets) Poster Prize (2007).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事 (1984–1985).

日本化学会東海支部常任幹事 (1993–1994, 1997–1998).

日本分光学会東海支部支部長 (1999–2000).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6, 7, 8, 9回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回, 9回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007).

第5, 6, 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回, 7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985–1986).

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 (2000–2001).

科学研究費委員会専門委員 (2002–2006).

その他

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 国際共同研究評価委員 (1990).

チバ・ガイギー科学振興財団 選考委員 (1993–1996).

東京大学物性研究所 共同利用施設専門委員会委員 (1997–1998, 2001–2002, 2007–).

東京大学物性研究所 物質設計評価施設運営委員会委員 (1998–1999).

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究 (A), 「 π -d 電子系分子導体の固体電子物性の研究」 薬師久弥 (1997年–1997年).

基盤研究 (B), 「金属フタロシアニンを主とする π -d 電子系の研究」 薬師久弥 (1997年–2000年).

特定領域研究 (B), 「 π -d および π 電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」 薬師久弥 (1999年–2001年).

特別研究員奨励費, 「分子性導体における電荷整列現象のラマン分光法による研究」 薬師久弥 (2001年–2002年).

基盤研究 (B), 「分子性導体における電荷整列現象の研究」 薬師久弥 (2001年–2003年).

特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」 薬師久弥 (2003年–2007年).

特別研究員奨励費, 「電荷秩序する分子導体における光非線形現象の研究」 薬師久弥 (2006年–2008年).

基盤研究 (B), 「電荷秩序系を中心とする不均一な電子状態をもつ電荷移動塩の研究」 薬師久弥 (2007年–2009年).

奨励研究 (A), 「顕微赤外共鳴ラマン分光法による種々の分子配列様式をもつ有機伝導体の電荷状態観測」 山本 薫 (2000年–2001年).

若手研究 (B), 「遠赤外反射スペクトルによる二次元電荷整列系の電子構造解」 山本 薫 (2002年–2003年).

若手研究 (B), 「伝導性電荷移動錯体の電荷秩序相における非調和分子振動と非線形光学効果」 山本 薫 (2005年–2006年).

萌芽研究, 「有機伝導体の電子強誘電転移における分域成長の観測と分域壁への光電荷注入」 山本 薫 (2007年).

C) 研究活動の課題と展望

θ -型 BEDT-TTF 塩の金属相と電荷秩序相の中間相で発生する遅い電荷のゆらぎを観測するために光散乱の実験を試みているが、未だ成功していない。光の波長や温度、また物質を変えて、引き続き最適の条件を探している。

遠赤外用の反射分光法の装置がほぼ立ち上がったので、 α -、 β -、 κ -(BEDT-TTF)₂I₃ の光学伝導度の温度依存性また、懸案の β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) の遠赤外領域の光学伝導の温度依存性を測定し、温度と共に変化する充填率 1/4 の電子系の電子状態を解明することを計画している。

β -(DMBEDT-TTF)₂PF₆ の電荷均一非金属相における速い電荷ゆらぎを観測するためには伝導面の発達した大きな単結晶が必要である。伝導面での光学スペクトル(できれば遠赤外領域まで)とラマン分光法における幅広い 10 meV モードの観測で速い電荷ゆらぎの存在を示唆できると考えている。

従来の強誘電体はその発現機構から BaTiO₃ のようなイオン変位型と NaNO₂ のような秩序無秩序型に大別されている。いずれもイオンの動きが強誘電性発現を担っている。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ の強誘電性は電荷秩序化が引き金になっているため、我々は電子強誘電性の可能性が強いと主張している。今後、電子-格子相互作用の役割を明らかにするために遠赤外領域のソフトモードの有無を確認しようと考えている。さらに、非線形分光法を用いて強誘電性を発現する物質の探索も計画している。これに関連して、操作型円二色性 (CD) 顕微鏡を自作して、強誘電分域を観測する手法の開発を計画している。

小林 速 男 (教授) (1995年7月1日～2007年3月31日)*)

A-1) 専門領域：物性分子科学

A-2) 研究課題：

- a) ポーラス分子空間を利用した誘電体の開発
- b) 超高压下の有機分子性結晶の電気抵抗

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近ポーラス結晶のナノ空間に閉じ込められたゲスト分子の機能に注目した新規な機能性分子物質の開発を行って来たが、最近ポーラス結晶中の水分子が高温で液体状態にあり、350 K程度の温度で大きな格子変形を伴って反強誘電固体状態に転移する系を見いだした。新たな機能性物質の開発やナノ空間内の分子クラスターの物理化学的研究の観点から意義があるものと思われる。
- b) 最近、単一種の分子だけで構成された金属結晶が開発されたが、単一種の分子が集合して金属となる条件を単純化して考えると、 高压を加える事によりによりバンド幅を HOMO-LUMO ギャップ程度にまで増大させる事、および HOMO-LUMO ギャップを通常の分子性伝導体のバンド幅程度まで極端に小さくする事、という2通りの方法が考えられる。このうち単一分子性金属の開発は の方法を用いた事に相当する。残った のプロセスを具体的に考えには、従来あまり考えてこられなかった「分子構造の崩壊」という状況を考察する必要があると考えている。

B-1) 学術論文

B. ZHANG, Z. WANG, M. KURMOO, S. GAO K. INOUE and H. KOBAYASHI, “Guest-Induced Chirality in the Ferrimagnetic Nanoporous Diamond Framework $Mn_3(HCOO)_6$,” *Adv. Funct. Mater.* **17**, 577–584 (2007).

E. FUJIWARA, K. YAMAMOTO, M. SHIMSMURA, B. ZHOU, A. KOBAYASHI, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. CUI and H. KOBAYASHI, “(Bu_4N)[Ni(dmstfdt) $_2$]: A Planar Nickel Coordination Complex with an Extended-TTF Ligand Exhibiting Metallic Conduction, Metal–Insulator Transition and Weak Ferromagnetism,” *Chem. Mater.* **19**, 553–558 (2007).

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

日本化学会賞 (2006).

B-7) 学会及び社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1999–2000).

特別研究員等審査会専門委員 (1999–2000).

学会誌編集委員

日本化学会トピックス委員 (1970–1972).

日本化学雑誌編集委員 (1981–83).

日本結晶学会誌編集委員 (1984–86).

日本化学会欧文誌編集委員 (1997–1999).

J. Mater. Chem., Advisory Editorial Board (1998–2007).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域(B)「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」領域代表者 (1999–2001).

科学技術振興事業団 戦略的創造研究推進事業「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」研究代表者 (2002–2008).

その他

日本化学会学術賞選考委員 (1995).

東大物性研究所物質評価施設運営委員 (1996–1997).

東大物性研究所協議会委員 (1998–1999).

東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (1999–2000).

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B)「高圧下のX線単結晶構造解析技術と有機結晶の高圧固体化学」小林速男 (1998年–2000年).

特定領域研究(B) (磁性分子導体)「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」小林速男 (2001年–2003年).

戦略的創造研究推進事業(CREST)「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」小林速男 (2004年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

分子科学研究所での研究活動は2007年3月末を持って終了した。

*) 2007年10月1日 日本大学文理学部客員教授

中村敏和(准教授)(1998年6月1日着任)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体広幅 NMR による有機導体・分子性固体の電子状態理解
- b) パルス ESR による一次元電子系の相転移近傍スピンドイナミクス
- c) パルスおよび高周波 ESR を用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機導体・導電性分子性固体・低次元スピン系の特異な電子状態に興味を持ち、微視的な観点からその電子状態やスピン・電荷ダイナミクスを明らかにするため NMR 測定を行っている。吸収線の温度依存性・異方性ならびにスピン格子緩和率 T_1^{-1} 、スピンエコー緩和 (T_{2G}^{-1} , T_{2L}^{-1}) を測定すると共に詳細な解析を行っている。1/4-filled 一次元電子系 TMTTF 塩は、同一の結晶構造を持ちながら近接した温度・圧力領域に種々の電子相が競合しており、非常に興味を持たれている。この系の競合電子相の起源に迫るために、種々の塩に対して電荷秩序相および基底状態に対する研究を行っている。東大工・ERATO-SORST の相田グループからヨウ素酸化により電気伝導性を示すヘキサベンゾコロネン (HBC) ナノチューブが開発された。我々は、HBC ナノチューブの電子状態を磁気共鳴測定法を用いて調べている。ヨウ素をドーブすると、スピンを持ったキャリアが生成し高い伝導性を持っていることが分かる。 ^1H NMR スピン格子緩和時間 T_1 は、極低温で非常に遅くなり量子極限状態に入っているものと考えられる。これは幾何学的かつ電子状態的に特異な構造を持つスピン系に由来するものと考えている。この他、超伝導相近傍に存在する二次元系の電荷の乱れに対しても研究を行っている。
- b) 上記の一次元電子系の競合電子相問題に関連し、基底状態相転移点近傍での電荷・スピン再配列問題に関する知見を得るため、パルス ESR 法による研究を行っている。1/2 バンド充填 (モットハバード絶縁体) 系であり典型的なスピンパイエルズ転移を示す MEM(TCNQ)₂ と 1/4 バンド充填で電荷秩序転移を示す (TMTTF)₂PF₆ に対してスピンパイエルズ転移近傍でのスピン - 格子・スピン - スピン緩和率の温度依存性を測定した。1/4 バンド充填系では、通常のスピンギャップ生成では説明できない異常なスピン格子緩和が観測された。スピンパイエルズ転移温度以下で電荷秩序再配列が起こり、低温で通常のスピン一重項に転移しているものと考えている。
- c) 分子研所有のパルスおよび高周波 ESR を用いて、高分解能 ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定、多周波領域にわたるスピンドイナミクス計測といった種々な点から、スピン科学研究展開を行っている。今後さらに、当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り、パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し、大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

K. MIZOGUCHI, S. TANAKA, M. OJIMA, S. SANO, M. NAGATORI, H. SAKAMOTO, Y. YONEZAWA, Y. AOKI, H. SATO, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "AF-Like Ground State of Mn-DNA and Charge Transfer from Fe to Base- π -Band in Fe-DNA," *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 043801 (4 pages) (2007).

M. ITOI, M. KANO, N. KURITA, M. HEDO, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA, “Pressure-Induced Superconductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF)₂AsF₆,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 053703 (5 pages) (2007).

T. NAKAMURA, K. FURUKAWA and T. HARA, “Redistribution of Charge in the Proximity of the Spin-Peierls Transition: ¹³C NMR Investigation of (TMTTF)₂PF₆,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 064715 (5 pages) (2007).

T. KAKIUCHI, Y. WAKABAYASHI, H. SAWA, T. TAKAHASHI and T. NAKAMURA, “Charge Ordering in α-(BEDT-TTF)₂I₃ by Synchrotron X-Ray Diffraction,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 113702 (4 pages) (2007).

B-2) 総説、著書

T. NAKAMURA, T. HARA and K. FURUKAWA, “Pronounced Enhancement of Charge Ordering Transition Temperatures in TMTTF Salts with Deuteration,” in *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, G. SAITO, F. WUDL, R. C. HADDON, K. TANIGAKI, T. ENOKI, H. E. KATZ, M. MAESATO, Eds., Royal Society of Chemistry; Cambridge, pp.83–86 (2007).

中村敏和,「*高压技術ハンドブック*」毛利 信男他編,丸善, pp.274–280 (2007).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Pulsed ESR and NMR Investigation of Charge and Spin Dynamics in One-dimensional Organic Conductors,” Molecular Photoscience Research Center International Workshop—Low Energy excitations in Condensed Phases—, Kobe (Japan), November 2007.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域7世話人 (2000–2001).

日本物理学会代議員 (2001–2003).

日本物理学会名古屋支部委員 (2001–2007).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002–).

電子スピサイエンス学会担当理事 (2004–2006).

電子スピサイエンス学会運営理事 (2006–).

Asia-Pacific EPR/ESR Society, Secretary/Treasure (2004–).

東京大学物性研究所物質合成・設備共同利用委員会委員 (2005–2007).

学会の組織委員

A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007) Shizuoka, Japan Organizing Committee.

学会誌編集委員

電子スピサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピサイエンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピサイエンス学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義、客員

大阪市立大学大学院理学研究科,「電子物性学特別講義I」2007年12月25日-26日.

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究,「分子導体における電荷の遍歴性と局在性の研究」代表者 薬師久弥(中村敏和は準代表者で実質独立)
(2003年-2007年).

基盤研究(C)(2),「一次元有機導体の逐次SDW転移における電子状態の解明」中村敏和(2001年-2003年).

特定領域研究(B),「NMRによる遍歴-局在複合スピン系の微視的研究:新電子相の開拓」中村敏和(1999年-2001年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体,「dmit系金属錯体の微視的研究:磁気構造と電荷局在状態」中村敏和(1999年).

奨励研究(A),「有機導体におけるFermi液体-Wigner結晶転移の可能性」中村敏和(1998年-1999年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体,「微視的手法によるdmit系金属錯体競合電子相の研究」中村敏和(1998年).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは,分子性固体の電子状態(磁性,導電性)を主に微視的な手法(ESR,NMR)により明らかにしている。有機導体に対して研究をもとに強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに,新規な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索している。また,多周波(X-,Q-,W-bands)・パルスESRを用いた他に類を見ないESR分光測定を行い,分子性導体など種々の機能性物質に対して電子状態やスピン構造に関する研究を行うと同時に,ESR測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ,最先端のESR測定研究の展開を全世界に発信している。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに,物質科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

分子機能研究部門

江 東 林 (准教授)(2005 年 5 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：無機化学、有機化学、高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 多核金属集積体を用いたスピン空間の精密構築
- b) 新規 π 共役電子系の構築と機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多核金属集積体を用いたスピン空間の精密構築：サレンなどのシフ塩基配位子は、ほとんど全ての金属と安定な平面錯体を作ることが知られ、中心金属の種類によって、強磁性やスピン転移などの磁氣的性質、発光などの光機能性、不斉反応などへの触媒活性を示す。本研究は、空間形態が明確な樹木状分子を活用することで、サレン金属錯体の配列制御を通じて、ならびにこのような手法でスピン活性ナノ物質群を創出し、小分子には見られない特異な機能を開拓することを目的としている。具体的に、本年度では、次元・サイズ・形態の異なるサレン金属集積体の構築、具体的に、 π 共役系を用いた低次元金属集積体の構築を中心に検討した。その結果、多核金属錯体を有する平面状共役系分子の合成に成功し、溶液から容易に一次元ナノワイヤーやシートをつくれることを見いだした。また、一次元ロッド状金属配位高分子を合成し、溶液において室温付近で急峻なスピン転移を有することを見いだした。従来のスピン転移物質は溶けないばかりか分解してしまう。これに対して、樹状組織で包み込むことにより水溶性を持たせるだけでなく、スピン状態を制御できる。興味深いことに、キャストニングにより得られたフィルムでは一次元ロッドが自己組織化、分子間相互作用により高・低スピンの両状態をともに安定化することが可能となり、広い温度範囲をわたってヒステリシスを示した。
- b) 新規 π 共役電子系の構築と機能：本研究では、金属配位結合や水素結合、 π - π 相互作用などの分子間相互作用を利用・制御し、新規な光機能性ナノ構造体を創出し、小分子ユニットに見られない新しい機能の開拓を目指している。本年度では新規拡張型 π 電子系の合成を行い、自己組織化による光機能性ナノ構造体の構築に成功した。

B-1) 学術論文

- T. FUIGAYA, D. -L. JIANG and T. AIDA**, "Spin-Crossover Physical Gels: A Quick Thermoreversible Response Assisted by Dynamic Self-Organization," *Chem. -Asian J.* **2**, 106–113 (2007).
- A. XIA, J. HU, C. WANG and D. -L. JIANG**, "Synthesis of Magnetic Microspheres with Controllable Structure via Polymerization-Triggered Self-Positioning of Nanocrystals," *Small* **3**, 1811–1817 (2007).
- Z. HE, T. ISHIZUKA and D. -L. JIANG**, "Dendritic Architectures for Design of Photo- and Spin-Functional Nanomaterials," *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)* **39**, 889–922 (2007).

B-3) 総説、著書

江 東林, 「ナノテクノロジー入門シリーズ(II) ナノテクのための化学・材料入門」第1章「ナノスケール構造 基本構造 機能性有機分子、超分子、ナノチューブ、機能性モチーフとしての dendrimer」, 共立出版社 (2007) .

江 東林,「自然科学研究機構シンポジウム講演収録集2 科学者が語る科学最前線 爆発する光科学の世界 量子から生命体まで」,「光を吸う分子の木」(株)クパプロ, pp.113-126 (2007) .

B-4) 招待講演

D. -L. JIANG, “Dendritic and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Materials,” National Polymer Symposium of China, Chengdu (China), October 2007.

D. -L. JIANG, “Synthesis and Functions of Spin-Crossover Soft Materials,” The 9th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photo-conduction in Organic Solids and Related Phenomena, Beijing (China), October 2007.

B-6) 受賞、表彰

江 東林, 平成18年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2006).

江 東林, 平成18年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

日本学術振興会・アジア研究教育拠点事業「物質・光・理論分子科学のフロンティア」第一回冬の学校(北京)日本側Chair (2007).

B-8) 他大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「相関分子科学」2007年12月3日-5日.

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会特別研究員奨励費,「デンドリマー組織を用いた高反応性金属ポルフィリン錯体の空間的孤立化と新反応の開拓」江 東林 (1997年-1998年).

日本科学協会笹川科学研究,「デンドリマーを用いた金属ポルフィリン錯体の孤立化」江 東林 (1997年).

奨励研究(A),「デンドリマーの光捕集アンテナ機能: 赤外線をエネルギー源とする人工光合成系の開拓」江 東林 (1999年-2000年).

特定領域研究(A),「光捕集デンドリマーで被覆した共役ポリマーの合成と機能」江 東林 (1999-2000年).

科学技術振興機構戦略的基礎推進事業(さきがけタイプ)・構造制御と機能領域,「樹木状金属集積体を用いたスピン空間の構築と機能開拓」江 東林 (2005年-2008年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室はスタッフや学生が増え,研究体制を整えた。合成を基本とする我々の研究室は新しい物質の誕生を目指して,分子科学の未踏領域の開拓を狙っている。

西村 勝之(准教授)(2006年4月1日着任)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴、構造生物学

A-2) 研究課題：

- a) 分子運動下の脂質結合型生体分子を対象とした新規固体 NMR 測定法の開発
- b) 膜表在性タンパク質フォスホリパーゼ C- $\delta 1$ の運動性解析
- c) スペクトルの高分解能化を行う新規固体 NMR 測定法の開発
- d) 分子材料の固体高分解能 NMR による局所構造解析
- e) 固体 NMR 装置周辺機器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子運動によって著しく平均化を受けた弱い磁気双極子相互作用を等方化学シフトで分離し、2次元スペクトルではなく1次元スペクトルの信号強度変化として、増幅して観測することにより、短時間測定で精密に決定する2種の新規測定法開発に成功した。本測定法は脂質分子や、脂質膜に結合した膜表在性タンパク質の局所的な磁気双極子相互作用を検出可能であり、適切な解析法と組み合わせることにより、分子運動性、構造解析の双方が可能になる。開発した測定法は飽和、不飽和脂質から調製したマルチラメラベシクルの脂質分子に適用し、その有用性および精度を証明した。
- b) 開発した上記測定法を完全水和した脂質二重膜に結合した膜表在性タンパク質フォスホリパーゼ C- $\delta 1$ の PH ドメインの解析に適用した。Ala 側鎖メチル基炭素を ^{13}C 安定同位体標識した試料を大腸菌株で発現し、不飽和脂質から調製したマルチラメラベシクル表面に結合した状態で残留磁気双極子相互作用の測定を行った。結合した脂質との協調的な回転拡散運動に基づく解析から、各 Ala 残基での局所運動性の解析に成功した。現在さらに詳細な分子運動モデルを構築し、分子運動の寄与の分離解析を試みている。
- c) 特定の内部相互作用を MAS 下、配向試料で増幅して観測する2次元固体 NMR 測定法の汎用的アルゴリズムを開発した。開発したアルゴリズムを用いて MAS 下および配向試料を対象とする測定法をデザインし、各々の条件下で偶数倍に増幅した内部相互作用を反映するスペクトルの観測に2つの異なる内部相互作用で実験的にも成功した。本アルゴリズムは結果としてスペクトル分解能向上を実現するため、微弱な相互作用を精度良くスペクトルとして観測することが可能である。現在、さらに様々な測定法拡張を試みている。
- d) 触媒等の無機材料に含まれる核種の多くは核スピンの1以上の四極子核であり、一般に高分解能 NMR スペクトル測定は容易でない。より高感度な高分解能スペクトルの測定を目標に、ラジオ波パルス列を試料に照射した時の核スピンの振る舞いや検出される NMR 信号をシミュレーションするコンピュータ・プログラムの開発を行った。本プログラムを用いて最適ラジオ波パルスの照射方法の検討を行い、現在、標準物質で NMR 測定を行っている。
- e) 昨年度開発を開始した生体配向試料用自作プローブのデザインを改良し、温度調節機構の見直し、および回路の再検討を行った。現在、有効試料領域を拡大し、かつ試料発熱の原因となるラジオ波の電場成分を抑制するコイルデザインおよび実装の検討を行っている。また無機材料で特に有用な低周波二核を対象とした XY 二重共鳴 MAS プローブを開発中である。

B-1) 学術論文

I. KAWAMURA, N. KIHARA, M. OHMINE, K. NISHIMURA, S. TUZI, H. SAITO and A. NAITO, "Solid State NMR Studies of Two Different Backbone Conformation at Tyr185 as a Function of Retinal Configurations in the Dark, Light, and Pressure Adapted Bacteriorhodopsin," *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1016–1017 (2007).

I. KAWAMURA, Y. DEGAWA, S. YAMAGUCHI, K. NISHIMURA, S. TUZI, H. SAITO and A. NAITO, "Pressure Induced Isomerization of Retinal on Bacteriorhodopsin as Disclosed by Fast Magic Angle Spinning NMR," *Photochem. Photobiol.* **83**, 346–350 (2007).

B-4) 招待講演

西村勝之,「生体分子を対象とした固体NMRの基礎と最近の研究について」第8回若手NMR研究会, 岡崎, 2007年7月.

西村勝之,「脂質膜結合型生体分子運動性解析のための新規固体NMR測定法開発」第46回NMR討論会, 札幌, 2007年9月.

西村勝之,「固体NMRによる水和生体分子の解析」第17回JEOLユーザーズミーティング, 名古屋, 2007年12月.

B-6) 受賞、表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会 若手ポスター賞 (2002).

飯島隆広, 日本核磁気共鳴学会 若手ポスター賞 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本生物物理学会分野別専門委員 (2004–).

日本核磁気共鳴学会選挙管理委員 (2005).

学会誌編集委員

日本生物物理学会欧文誌 *Biophysics*, Advisory board (2005–).

B-10) 外部獲得資金

若手研究(B),「新規な多量子コヒーレンス生成法に基づく固体高分解能NMR」飯島隆広 (2006年–2007年).

財団法人新世代研究所 研究助成,「生体含水試料のための低発熱型新規固体NMRナノ構造解析法開発」西村勝之 (2005年).

若手研究(B),「脂質膜結合型生理活性ペプチド立体構造解析のための低発熱型固体NMR測定法開発と適用」西村勝之 (2004年–2005年).

若手研究(B),「固体高分解能NMR新規手法の開発と生理活性ペプチドの膜結合構造の決定への適用」西村勝之 (2002年–2003年).

C) 研究活動の課題と展望

昨年は着任後1人での研究室立ち上げを行ったが, 2007年1月から助教, 4月からはIMSフェローがメンバーとして加わり, ようやく研究室と呼べる状態になった。本年度は研究を本格的に立ち上げるため 生体分子を対象とした測定法開発に注力し,

目的とした測定法の開発に成功した。今後、水和生体分子の解析に必要な一連の関連測定法の開発を進め、さらにそれらを用いたデータの解析法も開発し、研究手法のフレームワークとして完成させたい。また、上記研究で開発した測定法から発したアイデアで特定内部相互作用を増幅して観測する新しい汎用測定法開発アルゴリズムの発見に至った。これは生体分子に限らず、既存の多くの測定法に適用可能であり、今後定式化を行いたい。分子材料分野は無機材料を対象にした測定法開発の進行が遅れており、来年度の完成を期待する。一方、ハードウェア開発は測定法開発に時間を割いたために、自作生体配向試料用プローブ開発は進展しなかった。しかし、無機材料等で有用な低周波二核用二重共鳴プローブを製作中であり、この完成を期待する。来年度はハードウェア開発に、より多くの研究時間を配分する予定である。

ナノ分子科学研究部門 (分子スケールナノサイエンスセンター)

小川 琢 治 (教授) (2003年2月1日 ~ 2007年9月30日)*)

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) 表面上での有機分子自己組織化の制御
- c) 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
- d) 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) 分子ワイヤーと称するものの多くは電導性基板上で作製されており、絶縁性基板上で直線的な構造を保った例はなかった。サブマイクロメータ長 共役ポルフィリンワイヤーが HOPG 表面で直線的な自己組織化体を表面上一様に形成する条件を見いだすことに成功し、またこの組織体を絶縁性のエポキシ樹脂やアルミナ上に転写することに成功した。
- b) HOPG 表面上での有機分子自己組織化をドナー分子として代表的なポルフィリンとアクセプター分子として代表的なジイミドを用いその構造を STM で観察した。アルキル基の長さが異なる一連のジイミド化合物を用いて研究したところ、アルキル基の長さによりドラスティックに2次元組織体の構造が変わることを見だし、その分子レベルでの構造を決定した。
- c) 硫化銀 / 白金のギャップ間に光応答性の有機分子を挟み込み「光応答性原子スイッチ」を目指した実験を行ったところ、基本的な動作を確認することに成功した。
- d) 二探針電導性原子間力顕微鏡がほぼ完成した。

B-1) 学術論文

R. NEGISHI, T. HASEGAWA, K. TERABE, M. AONO, H. TANAKA, H. OZAWA and T. OGAWA, "Different I-V Characteristic of Single Electron Tunneling Induced by Using Double-Barrier Tunneling Junctions with Differing Symmetric Structures," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223112 (3 pages) (2007).

T. OGAWA, H. OZAWA, M. KAWAO and H. TANAKA, "Photo Responsibility of Au Nano-Particle/Porphyrin Polymer Composite Device Using Nano-Gap Electrodes," *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **18**, 939-942 (2007).

H. OZAWA, M. KAWAO, H. TANAKA and T. OGAWA, "Synthesis of Dendron Protected Porphyrin Wires and Preparation of a One-Dimensional Assembly of Gold Nanoparticles Chemically Linked to the π -Conjugated Wires," *Langmuir* **23**, 6365-6371 (2007).

W. HUANG, Z. CHU, S. GOU and T. OGAWA, "Construction of Macrocyclic-Based Molecular Stairs Having Pendant 4-Aminopyridine, 4-Dimethylaminopyridine and Isonicotinonitrile Groups," *Polyhedron* **26**, 1483-1492 (2007).

T. YAJIMA, H. TANAKA, T. MATSUMOTO, Y. OTSUKA, Y. SUGAWARA and T. OGAWA, "Refinement of Conditions of Point-Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy for Molecular-Scale Conduction Measurements," *Nanotechnology* **18**, 095501 (5 pages) (2007).

R. NEGISHI, T. HASEGAWA, H. TANAKA, K. TERABE, H. OZAWA, T. OGAWA and M. AONO, "Size-Dependent Single Electron Tunneling Effect in Au Nanoparticles," *Surf. Sci.* **601**, 3907–3911 (2007).

B-4) 招待講演

小川琢治, "Construction of nano-structures from conductive nano-materials with functional molecules, and studies on their electric properties," International Scanning Probe Microscopy Conference, Jeju (Korea), 2007年6月.

小川琢治, 「分子エレクトロニクスのための有機分子/無機ナノ構造体の固体表面上での自己組織化」第56回高分子討論会, 名古屋工業大学, 名古屋市, 2007年9月.

小川琢治, 「分子エレクトロニクスのための有機分子・無機ナノ構造体の自己組織化」第68回応用物理学会学術講演会シンポジウム, 北海道工業大学, 札幌市, 2007年9月.

小川琢治, 「分子エレクトロニクス実現に向けての有機分子・無機ナノ構造体の自己組織化とナノスケール電気特性の計測」第4回鈴木シンポジウム, 愛媛大学, 松山市, 2007年9月.

小川琢治, 「有機分子・無機ナノ構造複合体の作製と物性計測」九州大学大学院工学研究科特別講演会, 2007年5月.

B-5) 特許出願

特願 2007-207166, 「スイッチング素子とその応用」長谷川剛、青野正和、矢野史子、寺部一弥、鶴岡徹、海老原知子、小川琢治、田中啓文、日野貴美, 2007年.

特願 2007-027190, "Carbon nanotube-porphyrin composite rectifying devices," Tanaka, Hirofumi; Ogawa, Takuji; Yajima, Takashi, 2007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 (2005–2008).

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).

Asia Nano 2006, 組織委員 (2006).

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 (2001-2006).

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 (2005-2008).

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 (2000-2006).

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 (2002-2006).

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 (2002-2007).

B-8) 大学での講義、客員

九州大学大学院工学研究科, 集中講義「分子ナノ科学」, 2007年5月21-22日.

B-9) 学位授与

小澤寛晃, 「Preparation and properties of nano-structures fabricated from porphyrin polymers with inorganic nano-materials」, 2007年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

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).

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ソ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).

基盤研究(B), 「カーボンナノチューブ電極による単分子電子素子の研究」, 小川琢治, 田中啓文 (2007年-2009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-).

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).

若手研究(B),「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の電気特性評価」田中啓文 (2006年-2007年)

C) 研究活動の課題と展望

計測機器としての二探針電導性原子間力顕微鏡やナノギャップ電極の作成技術,有機分子の自己組織化や転写など,分子スケール電子素子の研究に必要な基礎技術,手法はかなりの進展が見られた。2008年は大阪大学において単分子で機能を持つ有機分子の開発を行い,これらの手法で物性計測を行い,当初の目的を達成したい。

*) 2007年10月1日大阪大学大学院理学研究科教授,分子科学研究所教授兼任

鈴木敏泰(准教授)(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 素子のため有機半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機/金属界面における電子構造は、有機エレクトロニクス素子の性能を決める上で重要な因子である。角度分解紫外光電子分光法により、金基板上におけるペンタセン薄膜とパーフルオロペンタセン薄膜の界面を比較検討した。イオン化ポテンシャルはパーフルオロペンタセンのほうがはるかに高いが、単分子膜では両者のホール注入障壁がほぼ等しいという結果になった。これはペンタセン/金界面における真空準位シフトが、パーフルオロペンタセン/金界面のそれより大きいためである。再配向エネルギーはパーフルオロペンタセン/金界面で増大している。

B-3) 学術論文

N. KOCH, A. VOLLMER, S. DUHM, Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, "The Effect of Fluorination on Pentacene/Gold Interface Energetics and Charge Reorganization Energy," *Adv. Mater.* **19**, 112–116 (2007).

A. HINDERHOFER, U. HEINEMEYER, A. GERLACH, S. KOWARIK, R. M. J. JACOBS, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and F. SCHREIBER, "Optical Properties of Pentacene and Perfluoropentacene Thin Films," *J. Chem. Phys.* **127**, 194705 (6 pages) (2007).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「相関分子科学」2007年12月5日.

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).

奨励研究(A),「新規含フッ素芳香族化合物の合成と有機EL素子における電子輸送材料への応用」阪元洋一(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).

若手研究(B),「フッ素化ペンタセン類の合成と有機薄膜素子への応用」阪元洋一(2003年–2004年).

若手研究(B),「チューブ状多環芳香族炭化水素の合成」阪元洋一(2006年–2007年).

C) 研究活動の課題と展望

有機薄膜太陽電池は、有機EL素子および有機トランジスタに続く第三の有機半導体の応用分野として注目されている。有機太陽電池においてシリコンあるいは色素増感太陽電池にない特徴として、極端に薄く、軽くできる、フレキシブルであり、どのような形状にも対応できる、ウェットで作成できればコストがかなり抑えられる等が挙げられる。では、実用化の目途である効率10%を超える有機太陽電池を開発することは可能だろうか？ 私は素子構造と材料の両面からアプローチし、これを実現していきたいと考えている。

永田 央 (准教授) (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) 金属錯体と有機色素を用いた光励起電子移動系の開発と触媒反応への展開
- b) 金属錯体を用いた光合成酸素発生複合体のモデル研究
- c) 空間制御された大型有機分子内での電子移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポルフィリンとピピリジン・ジホスフィン配位子を結合した化合物を合成し、これを用いて一連のポルフィリン・コバルト錯体結合化合物を合成した。補助配位子としてペンタメチルシクロペンタジエニルを用いた場合、+3 価の錯体が得られ、ポルフィリンの蛍光は強い酸化的消光を受ける。一方、補助配位子としてターピリジンを用いた場合、+2 価の錯体が得られた。この錯体は常磁性種であるにもかかわらず、ポルフィリンの蛍光消光は比較的弱かった。以前に報告した常磁性金属錯体結合ポルフィリンでは、ポルフィリンの励起一重項からの系間交差が常磁性種の存在により加速され、酸化還元を伴わない消光が見られていたが、今回の系はこれとは異なっている。この結果は、常磁性金属錯体を結合したポルフィリンでも、電位を適切に設定すれば光励起電子移動を主要反応経路に導くことができることを示唆しており、今後の分子設計に重要な手がかりを与える。
- b) 光合成酸素発生複合体に見られるマンガン多核カルボキシラト錯体を合理的に合成するため、トリアリールメシチレン骨格を用いたトリカルボン酸配位子について検討した。この配位子はアリール・アリール結合の回転障害のため、3つのカルボン酸側鎖がメシチレン平面に対して同じ向きに突き出しており、多核錯体を形成するのに適切な位置となっている。鉄・マンガン錯体を合成し、鉄錯体についてはX線構造解析により期待通りの錯体が形成していることが確認できた。また、これらの錯体を用いて、植物の光化学系IIタンパク質複合体の酸素発生部位の再構成実験を試みたところ、これらのマンガン錯体は無機マンガン塩よりも効果的に再構成を起こすことがわかった。
- c) ベンズアニリド型 dendrimer を結合したポルフィリン合成を行った。この骨格は剛直性と比較的高い溶解度とを合わせ持っており、キノンプール分子の基本骨格として有望であることがわかった。

B-1) 学術論文

T. NAGATA, T. NAGASAWA, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, V. V. KLIMOV and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-Depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Binuclear Mn(II) and Mn(IV) Complexes: Production of Hydrogen Peroxide," *Photosynth. Res.* **93**, 133–138 (2007).

T. NAGASAWA and T. NAGATA, "Synthesis and Electrochemistry of Co(III) and Co(I) Complexes Having C₅Me₅ Auxiliary," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 666–670 (2007).

T. NAGATA and Y. KIKUZAWA, "An Approach towards Artificial Quinone Pools by Use of Photo- and Redox-Active Dendritic Molecules," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 648–652 (2007).

T. NAGATA, "Automated Design of Protecting Molecules for Metal Nanoparticles by Combinatorial Molecular Simulations," *J. Organomet. Chem.* **692**, 225–233 (2007).

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).

学会の組織委員

International Meeting “Photosynthesis in the Post-Genomic Era: Structure and Function of Photosystems” 組織委員 (2006).

学会誌編集委員

Biochimica and Biophysica (“Photosynthesis” Special Issue), Guest Editor (2006).

B-8) 大学での講義、客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「ナノ分子の分類・合成・活用法(基礎電子化学)」, 2007年4月–6月.

東京工業大学資源化学研究所, 「人工分子で光合成を組み立てる(化学エネルギー変換論)」, 2007年11月13日.

B-10) 外部獲得資金

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」, 永田 央 (2004年–2005年).

基盤研究(C), 「人工キノプールのを用いた光合成物質変換系の構築」, 永田 央 (2007年–2009年).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(a)については, 光照射下での反応を追求していく。有望な予備的結果が得られており, 金属錯体部分の酸化還元電位を系統的に変化させて挙動の変化を観測する必要がある。研究課題(b)については, より複雑な錯体設計が可能な配位子を開発していく。現在検討している配位子は, 一部が課題(a)の金属錯体と共通の合成ルートを持つため, 効率よく開発を進めることができる。研究課題(c)については, 新しい骨格を採用することで合成操作を大幅に省力化できると考えており, 独自性の高いキノプールの化学をさらに発展させる足がかりを得た。

分子研在任中の目標は, 上記(a)–(c)の要素をすべて盛り込んだナノサイズ分子を開発することである。そのためには(a)(b)で用いている配位子をさらに精密に設計する必要があり, また(c)の分子のハンドリングをさらに高める必要がある。次年度はこれらの問題点を意識しながら具体的な結果を出して行く。

また, 植物の光合成分子との融合が興味深い展開を見せつつある。未だ萌芽的な段階ではあるが, 将来の研究展開のため, 所外(海外)研究者との共同研究を引き続き継続して行く。

櫻井英博(准教授)(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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいは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。我々はバッキーボウルの「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、ボウルキラリティを有する C_3 対称バッキーボウルのエナンチオマー合成に初めて成功することができた。またそのラセミ化速度を CD スペクトルにより測定し、バッキーボウルに特徴的な動的挙動であるボウル反転のエネルギー値を実測することにも成功した。
- 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し、従来にない触媒の開発が期待される。特に金属表面と分子との相互作用が弱く、バルクにおける触媒活性がない金のクラスターに注目して研究を行っている。今年度の研究においては、水溶性高分子ポリビニルピロリドン (PVP) で保護した平均粒径 1.3 nm の金クラスター触媒が、アルコール酸化反応、有機ホウ素化合物のホモカップリング反応において高い一般性を有していることを明らかにした。またこれらの空気酸化反応のみならず、同様な反応条件にもかかわらず酸化過程を伴わない、形式的なルイス酸触媒反応である炭素-炭素多重結合へのアルコールの付加反応も触媒することを見出した。さらに、大阪大学大学院理学研究科青島研究室との共同研究で、単分子ミセルを形成する星形ブロックコポリマーが、金クラスター触媒によるアルコール酸化反応に最適かつ回収再利用容易な保護マトリクスであることも見出した。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Oxidative Homo-Coupling of Potassium Aryltrifluoroborates Catalyzed by Gold Nanocluster under Aerobic Conditions," *J. Organomet. Chem.* **692**, 368–374 (2007).

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Synthesis of an Enantiopure *syn*-Benzocyclotrimer through Regio-Selective Cyclotrimerization of a Halonorborene Derivative under the Palladium Nanocluster Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 18–19 (2007).

H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, "Synthetic Application of PVP-Stabilized Au Nanocluster Catalyst to Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solution under Ambient Conditions," *Chem. Lett.* **36**, 212–213 (2007).

N. K. CHAKI, H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Ag-Doping on the Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Au Clusters in Aerobic Oxidation of Alcohol," *J. Phys. Chem. C* **111**, 4885–4888 (2007).

K. TANI, H. FUJII, L. MAO, H. SAKURAI and T. HIRAO, "Iridium(III) Complexes Bearing Quinoxaline Ligands with Efficient Red Luminescence Properties," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 783–788 (2007).

I. KAMIYA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, “Lewis Acid Character of Zero-Valent Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions: Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkenes,” *Chem. Lett.* **36**, 646–647 (2007).

S. KANAOKA, N. YAGI, Y. FUKUYAMA, S. AOSHIMA, H. TSUNOYAMA, T. TSUKUDA and H. SAKURAI, “Thermosensitive Gold Nanoclusters Stabilized by Well-Defined Vinyl Ether Star Polymers: Reusable and Durable Catalysts for Aerobic Alcohol Oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12060–12061 (2007).

B-3) 総説、著書

櫻井英博, 「無機化学と有機化学をつなぐ新しい「炭素」化合物」*化学と教育*, **55**, 606–609 (2007).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National University of Kaohsiung, Kaohsiung (Taiwan), June 2007.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy of C_{3v} -Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, National Cheng-Kung University, Tainan (Taiwan), June 2007.

櫻井英博, 「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」第48回白鷺セミナー, 堺, 2007年6月.

櫻井英博, 「過去の自分との対話～スマネンの逆合成計画を例に～」第42回有機反応若手の会, 岐阜, 2007年7月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National University of Malaya, Kuala Lumpur (Malaysia), August 2007.

櫻井英博, 「バッキーボウルのキラリテイ制御」日本化学会第1回関東支部大会, 八王子, 2007年9月.

櫻井英博, 「ナノメートルサイズのお椀と粒の話」大塚有機合成シンポジウム, 徳島, 2007年10月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), November 2007.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Madras, Chennai (India), November 2007.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_{3v} -symmetric Buckybowls, Bowl-shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Bombay, Mumbai (India), November 2007.

H. SAKURAI, “How to make a plan of your own project? —my personal history of buckybowl chemistry—,” The 3rd Mathematical & Physical Science Graduate Congress, Kuala Lumpur (Malaysia), December 2007.

B-5) 特許出願

国際出願PCT/JP2007/000503, 「触媒作用を有する金担持微粒子、その製造方法及びそれを用いた酸化方法」青島貞人、金岡鍾局、矢木直人、福山由希子、櫻井英博、佃達哉、角山寛規(国立大学法人大阪大学、大学共同利用機関法人自然科学研究機構、丸善石油(株))2007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 (2005–2007).

その他

出前授業岡崎市立矢作西小学校 (2007.12).

B-8) 大学での講義、客員

九州大学先端物質科学研究所, 非常勤講師, 2007年1月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「錯体触媒化学」 2007年12月17日–19日.

B-10) 外部獲得資金

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活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).

特定領域研究(公募研究) 「バッキーボウルの自在構築」 櫻井英博 (2006年–2008年).

特定領域研究(公募研究) 「3次元リンク実現のためのお椀型化合物の合成」 櫻井英博 (2006年–2007年).

特定領域研究(公募研究) 「金ナノクラスターの触媒活性を実現するためのマトリクス開発」 櫻井英博 (2006年–2007年).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究, 「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」 櫻井英博 (2007年–2010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ーラーメイド合成」 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4年目に入り, バッキーボウルの化学に関しては, 当初ターゲットのひとつであるキラルボウルの合成を達成することができた。今後は本手法を更に展開することで, 最終的にナノチューブのキラリティ制御への道筋をつけていきたいと考えている。他のターゲット分子も解決点が見え始めており, これまで焦らずに独自の反応, 合成経路を丹念に検討してきた成果が

徐々に上がってきていると思う。あとは、各研究者の不断の努力次第である。

金属ナノクラスター触媒の化学は、これまで共同研究を進めてきた佃グループが北海道大学に転出したことで転機を迎えつつある。今後は、他大学の研究室との共同研究も積極的に行いつつ、パッキーボウルの化学に直接関連する技術への展開を図る。

合成化学は最終的には人材の確保が極めて重要である。今後も積極的に共同研究を進めていくが、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。

田中彰治(助教)(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) 当研究室では、巨大分子内に多種多様な光・電子機能ブロックを非周期的、合目的に定序配列化するための逐次精密合成法の開拓により、「単一巨大分子内単電子ノ孔素子回路」の実現を目指している。今年度は、「位置選択的接合サイト」と「HUB機能ユニット(これを基点として数ステップ以内に20種以上の機能ユニットに変換可能)」を付与した汎用鎖状構築ブロックのサイズを、従来の10 nm級から40 nm級にまで拡張した。これにより、分子鎖長を1-80 nmの範囲で1 nm刻みで指定することが可能となり、微細加工で“再現性良く構築可能”なサイズ(20-30 nm以上)の平坦化ナノギャップ電極(単一分子の実空間観測用)に完全対応となった。共同研究として(阪大・多田G)、アンカーポイント及び絶縁被覆付きチオフェンオリゴマー(5, 8, 11, 14, 17, 20量体)の単一分子伝導度計測を、STM-ブレイクジャンクション法により実施し、従来研究(1-2 nm)よりも格段に広い範囲(1-8 nm)における伝導度-鎖長依存性を明らかにした。さらに、低エネルギーギャップユニットの導入により、単一分子伝導度を桁違いに向上可能なことも実験的に明らかにした。京大・松重/山田Gには、平坦化ナノギャップ電極上における大型分子の電場配向技術の開拓用に、10 nm超級の分子を各種供給している。また、汎用構築ブロックを他の合成研究グループに輸出することも始めた。愛媛大・宇野Gでは、量子井戸の候補であるポルフィリン系分子との接合に成功し、含ポルフィリン分子電線の伝導度計測の系統的研究が可能となった。京大・田中Gでは、発光性分子との接合が進行中である。
- b) 本項目は、横浜市大・横山Gとの共同研究に基づく。上記の汎用構築ブロックは、嵩高いブロック状置換基と長鎖アルキル基を合せ持つため、STMによる実空間観測に基づく分子鎖内配座異性体や鏡像異性体の識別が、在来分子系よりも容易である。今年度は、パルスジェット法で10 nm級分子を清浄金属基板上に設置、超高真空下の高分解能STM観測により基板上的孤立分子を多数観測して、その分子内配向を統計的に解析・検討した。結果、比較的簡単なモデル分子の配座解析計算結果を基に大型分子の分子内配座を予想できる可能性が判明した。これを実験的に確認するため、立体障害により特徴的な分子内配座を有する10 nm級分子を新たに作製した。その比較検討実験が進行中である。

B-4) 招待講演

田中彰治,「単一分子内トンネル接合系の逐次構築」高分子エレクトロニクス研究会「分子素子研究の新展開」東京, 2007年1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).

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

B-10) 外部獲得資金

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).

基盤研究(C)(2), 「単一分子内多重トンネル接合系の精密構築法の開拓」田中彰治 (2007年-2008年).

C) 研究活動の課題と展望

共役鎖中の単一荷電担体のサイズは2-3 nmと見積もられている。そのサイズよりも十分大きな共役系を有し、かつ系内ポテンシャルの凸凹を合目的に制御した分子を精密構築して、その単一分子骨格内の単一荷電担体の動きを直接観測・制御してみたいというのが基本的な願いである。その際の最初の関門が、「研究しようとする性質が最も純粋に発現すると予想される分子群」を作ることである(これを無視して基礎研究はありえない!)。分子が大型化するにつれ可能な化学プロセスの数も激増し、よって余計な過程を一つ一つ押さえるための分子修飾上の工夫も多大になる。色々な意味で一昔前は「無謀」とされた試みではあるが、ここ10年ほどの合成実績により「無謀」から「困難」くらいまでには進展した模様である。現在のボトルネックは、この種の巨大分子の取り扱いや精製の技術・設備を持った計測研究者が不足していることである。過去に無い分子群なので、指導者層も素人。うちから供与した大型分子群で経験をつんだ学生さんも卒業してしまうと振り出しにもどる。ため息ひとつ。まだまだ長丁場になりそうなので、とりあえず減量して体力をつけることにしよう。

先導分子科学研究部門（客員研究部門）（分子スケールナノサイエンスセンター）

加藤 晃 一（客員教授）（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) 免疫グロブリン G (IgG) は高等動物の生体防御系において中心的な役割を演じている多機能糖タンパク質である。IgG の発現するエフェクター機能は Fc 領域に存在する糖鎖の構造に依存しており、殊に糖鎖の還元末端付近に位置するフコース残基が欠落している IgG 分子は標的細胞を殺傷する ADCC 活性が 100 倍程度向上していることが最近明らかとされている。我々は、X線結晶構造解析法と超高磁場 NMR 分光法を利用して、フコース残基の欠失に伴うヒト IgG の Fc 領域の高次構造を比較解析した。その結果、フコース残基の除去に伴う Fc 領域の構造変化は当該残基の周辺に限局されているが、その周囲の水分子の配置とアミノ酸残基の運動性には有意な変化が生じていることが明らかとなった。また、酸味を甘味と感じさせる植物タンパク質クルクリンについて結晶構造解析と NMR 解析を行い、部位特異的変異実験の結果と併せて本タンパク質の味覚修飾活性の分子機構に関するモデルを提起した。
- b) 細胞内におけるタンパク質分解の中核を担うユビキチンリガーゼの作動メカニズムの構造基盤を明らかにするために NMR を利用した分子の相互作用解析を行なった。SCF 複合体と総称される一群のユビキチンリガーゼは、Cullin サブユニットに Nedd8 とよばれるユビキチン様タンパク質がイソペプチド結合を介して連結することを契機として活性化される。我々は、NMR 解析と部位特異的変異実験の結果に基づいて、Cullin 上で空間的に近接して存在する Nedd8 と Rbx1 が協働して、ユビキチンを担う酵素 (E2) を選択的にリクルートすることが SCF 複合体の活性発現の本質であることを示した。また、細胞質において糖タンパク質を認識するユビキチンリガーゼ SCF^{Fbs1} のレクチンドメインについて、安定同位体標識を施した糖ペプチドとの相互作用様式を明らかにした。これにより、本酵素は標的糖タンパク質の糖鎖とポリペプチド鎖との連結部と相互作用することを通じてそのフォールディング状態を認識し、さらにユビキチン鎖の形成に際して標的を脱糖鎖酵素より保護しているというモデルを提唱するに至った。
- c) 超高磁場における固体 NMR 計測は四極子核の観測においてメリットをもたらすことが期待される。¹⁷O を部位特異的に濃縮した単糖を用いて糖鎖の固体 NMR 構造解析における 920MHz NMR 装置の有用性を検討した。

B-1) 学術論文

E. SAKATA, Y. YAMAGUCHI, Y. MIYAUCHI, K. IWAI, T. CHIBA, Y. SAEKI, N. MATSUDA, K. TANAKA and K. KATO, "Direct Interactions between NEDD8 and Ubiquitin E2 Conjugating Enzymes Upregulate Cullin-Based E3 Ligase Activity," *Nature Struct. Mol. Biol.* **14**, 167–168 (2007).

S. MATSUMIYA, Y. YAMAGUCHI, J. SAITO, M. NAGANO, H. SASAKAWA, S. OTAKI, M. SATOH, K. SHITARA and K. KATO, “Structural Comparison of Fucosylated and Non-Fucosylated Fc Fragments of Human Immunoglobulin G1,” *J. Mol. Biol.* **368**, 767–779 (2007).

Y. YAMAGUCHI, T. HIRAO, E. SAKATA, Y. KAMIYA, E. KURIMOTO, Y. YOSHIDA, T. SUZUKI, K. TANAKA and K. KATO, “Fbs1 Protects the Malfolded Glycoproteins from the Attack of Peptide:N-Glycanase,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **362**, 712–716 (2007).

H. SASAKAWA, E. SAKATA, Y. YAMAGUCHI, M. MASUDA, T. MORI, E. KURIMOTO, T. IGUCHI, S. HISANAGA, T. IWATSUBO, M. HASEGAWA and K. KATO, “Ultra-High Field NMR Studies of Antibody Binding and Site-Specific Phosphorylation of α -Synuclein,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **363**, 795–799 (2007).

E. KURIMOTO, M. SUZUKI, E. AMEMIYA, Y. YAMAGUCHI, S. NIRASAWA, N. SHIMBA, N. XU, T. KASHIWAGI, M. KAWAI, E. SUZUKI and K. KATO, “Curculin Exhibits Sweet-Tasting and Taste-Modifying Activities through Its Distinct Molecular Surfaces,” *J. Biol. Chem.* **282**, 33252–33256 (2007).

B-3) 総説、著書

山口芳樹、加藤晃一、「NMRによる糖鎖 - タンパク質相互作用の解析」*実験医学*, **25**, 1137–1144 (2007).

加藤晃一、栗本英治、「ストップフロー法」*生物物理学ハンドブック*, 石渡信一、桂 勲、桐野豊、美宅成樹編, 朝倉書店, pp.552–555 (2007).

加藤晃一、山口芳樹、「NMRによる抗体の高次構造解析」*抗体医薬の最前線*, 植田充美監修, シーエムシー出版, pp.116–126 (2007).

N. TAKAHASHI, H. YAGI and K. KATO, “The two-/three-dimensional HPLC mapping method for the identification of N-glycan structures,” in *Comprehensive Glycoscience*, J. P. Kamerling, Ed., Elsevier; Oxford, **vol.2**, pp.283–301 (2007).

Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI and K. KATO, “Molecular interactions: Antibody structures,” in *Comprehensive Glycoscience*, J. P. Kamerling, Ed., Elsevier; Oxford, **vol.3**, pp.745–763 (2007).

K. KATO and Y. KAMIYA, “Structural views of glycoprotein-fate determination in cells,” *Glycobiology*, **17**, 1031–1044 (2007).

B-4) 招待講演

K. KATO, Y. YAMAGUCHI, Y. KAMIYA, M. UTSUMI, H. SASAKAWA and N. TAKAHASHI, “920 MHz ultra-high field NMR analyses of sugar-protein interactions,” *Glycobiology and Sphingobiology 2007*, Tokushima (Japan), February 2007.

K. KATO, “Stable-isotope-assisted NMR analyses of post-translational modifications,” *International Workshop on Perspectives on Stable Isotope Aided NMR Methods for Protein Structural Analysis*, Osaka (Japan), March 2007.

加藤晃一、「糖タンパク質の細胞内運命を決定するシステムの構造的基盤」第27回日本糖質学会年会, 福岡, 2007年8月.

加藤晃一、高橋禮子、矢木宏和、内海真穂、笹川拓明、栗本英治、山口芳樹、「超高磁場NMRと糖鎖ライブラリーによるアプローチ」第29回生体膜と薬物の相互作用シンポジウム, 仙台, 2007年11月.

加藤晃一、「翻訳後に多様化するタンパク質への構造生物学的アプローチ」CBRC2007, 東京, 2007年12月.

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

日本バイオイメーシング学会 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-).

日本核磁気共鳴学会評議員 (2006-).

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) 大学での講義、客員

お茶の水女子大学, 客員教授, 2006年6月-.

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・カルレチ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, 「神経変性疾患に関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)水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ライ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ライ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バイオものづくり中部,「糖鎖分科会」加藤晃一 (2005年-2006年).

特定領域研究「グライコミクス」,「NMR を利用した構造グライコミクス」,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).

ノバルティス研究奨励金,「NMR 構造生物学によるパーキンソン病発症メカニズムの解明」加藤晃一 (2006年).

基盤研究(B),「タンパク質分解における糖鎖修飾系とコピキチン修飾系のクロストークの構造的基盤」,加藤晃一 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

安定同位体標識を施した糖脂質の集合系を対象に超高磁場NMR 解析を行い,これまでにその可能性が提唱されていながら実体が明らかでなかった糖鎖間の相互作用の存在を明らかにする。さらにタンパク質と糖脂質クラスターの相互作用系を対象に超高磁場NMR 解析を行い,アルツハイマー病の発症にかかわるタンパク質会合体(アミロイド)の形成機構の構造基盤を明らかにする。一方,自己組織化する金属錯体を利用して形成した有限ナノ空間における生体高分子の挙動を,NMR を利用して探査することを通じて,生体分子のフォールディング,ダイナミクス,相互作用に関する新規概念の創出をはかる。

*) 本務は名古屋市立大学大学院薬学研究科教授

安全衛生管理室

戸村正章(助教)(2004年6月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、構造有機化学、有機固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子間の弱い相互作用による分子配列制御と機能性分子集合体の構築
- b) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) クロラニル酸と種々の窒素配位子を用いて、Bifurcate な水素結合系超分子シントンを開発し、その分子配列制御能を検討した。その結果、この超分子シントンにより、無限の一次元テープ構造を様々な分子系において構築できることを明らかにした。この系では、分子のスタッキングは、ほとんどの場合、分離積層型であり、分子配列がある程度予測可能であることを示唆している。以上のような指針に基づき、拡張電子系内に、水素結合・ヘテロ原子間相互作用・C-H... π 相互作用・C-H...O相互作用などの分子間の弱い相互作用を導入し、いくつかの興味ある超分子構造を見出した。
- b) 1,2,5-チアジアゾール、1,3-ジチオール、チオフェン、ピリジン、フラン、チアゾール、オキサジアゾールなどのヘテロ環を有する新しいドナーおよびアクセプター分子を合成・開発した。これらの中には、分子間ヘテロ原子相互作用により特異な分子集合体を形成するものや、高伝導性の電荷移動錯体およびラジカルイオン塩の成分分子となりうるものがあった。さらに、有機分子デバイスへの応用を目的として、オキサジアゾールやペンタセン骨格を持つ分子に関してはそのFET特性、ピリジンをもつイリジウム錯体に関してはそのEL特性、チエノ基やフラノ基を持つホウ素錯体に関してはその蛍光特性について検討し、いずれも有用な知見を得た。

B-1) 学術論文

K. ONO, K. YOSHIKAWA, Y. TSUJI, H. YAMAGUCHI, R. UOZUMI, M. TOMURA, K. TAGA and K. SAITO, "Synthesis and Photoluminescence Properties of BF_2 Complexes with 1,3-Diketone Ligands," *Tetrahedron* **63**, 9354–9358 (2007).

K. ONO, H. TOTANI, T. HIEI, A. YOSHINO, K. SAITO, K. EGUCHI, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Photooxidation and Reproduction of Pentacene Derivatives Substituted by Aromatic Groups," *Tetrahedron* **63**, 9699–9704 (2007).

M. TOMURA, K. ONO, M. KAIDEN, K. TSUKAMOTO and K. SAITO, "2H,10H-1,4-Dioxepino[5',6':4,5]thieno[3,2-e][1,4]dioxepine-5,7(3H,9H)-dione," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **63**, o4568–o4569 (2007).

M. TOMURA, K. ONO and K. SAITO, "9,9-Bis(4-methoxyphenyl)-9H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridine," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **63**, o4612–o4612 (2007).

M. KUJIME, T. KURAHASHI, M. TOMURA and H. FUJII, " ^{63}Cu NMR Spectroscopy of Copper(I) Complexes with Various Tridentate Ligands: CO as a Useful ^{63}Cu NMR Probe for Sharpening ^{63}Cu NMR Signals and Analyzing the Electronic Donor Effect of a Ligand," *Inorg. Chem.* **46**, 541–551 (2007).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会コンピューター統括委員会CSJ-Web 統括的管理運営委員会委員 (2001-2002).

日本化学会広報委員会ホームページ管理委員会委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

有機固体における電気伝導性、磁性、光学的非線形性などの物性の発現には、その分子固有の特質のみならず、集合体内でどのように分子が配列しているかということが大いに関与している。そのために、このような機能性物質の開発には分子配列および結晶構造の制御、すなわち「分子集合体設計」というコンセプトが極めて重要となってくる。しかしながら、現状では、簡単な有機分子の結晶構造予測さえ満足には成し遂げられていない。このことは、逆に言えば、拡張 π 電子系内に、水素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められていることを示している。今後は、水素結合だけでなく、ヘテロ原子間相互作用・C-H \cdots π 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計、特に、格子状有機超分子構造体の構築に取り組みたい。また、この分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので、「新しいドナーおよびアクセプター分子の合成」の研究課題も続行する。さらに、以上のような研究活動と安全衛生管理業務の効率的な両立を常に念頭に置いている。