

## 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 m<sup>2</sup>/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-Produced 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。