

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：

- a) 金属と炭素によるナノ構造体の創成とその機能発現 (金属アセチリド化合物を用いた機能性物質の創成)
- b) 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・金属ドット列
- c) アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発
- d) 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

- a) 金属アセチリドを用いて，芳香族2次元縮合シートであるグラフェンで出来たナノセル積層体を1段階の反応で合成する事は，基礎科学的にも応用の面に於いても極めて重要な課題であった。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した。即ち，銀アセチリドを超音波を用いた合成法によって，サブミリの大きさのナノ樹状結晶として析出させ，急激な加熱刺激によってこの樹状形状を保ったまま内部の銀を突沸噴出させ，銀蒸気にふれた炭素は膨れ広がって化学的に安定な最薄のグラフェン壁となり，メソ多孔性炭素ナノ樹状体 (MCND) を生成させることに成功した。これは，BET 表面積が 1600 ~ 1760 m²/g，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。ラマンスペクトルはナノサイズの単層グラフェンと一致した。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，大電流を流しても発熱が少なく電気容量が極めて少ないことである。これは，これまで例がなかった革新的新物質であり，無数のグラフェン壁を持った空孔中に様々な金属や合金のナノ結晶を成長させると大表面の金属反応サイトが反応や電子移動の場として出現する。スーパーキャパシタとしての性能は，これまでのものより各段に優れた性能を発揮している。現在，様々な機能を発現する金属内包 MCND の開発とその物性研究を展開している。一方，炭素被覆銅ナノケーブルから合成されるアモルファス炭素 / 銅ハイブリッドナノ構造体は，数重量%の水素吸蔵能力がある事が判って来た。現在，水素吸蔵機構の解明によって更にこの性能を向上させる研究が進行している。
- b) 銀 - フェニルエチ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し，このワイヤーに光を照射すると銀原子が粒子状に析出して疑似1次元銀ドット列を簡便に作成することが出来るが，ラマン分光によって銀ナノ粒子の表面が電気二重層構造になっている事，マトリックスの脱水素化が進行し炭素物質に変化し，一層電気伝導度が高くなっている事が明らかになった。
- c) [Mn₂(Saloph)₂($\langle m \rangle\text{-OH}$)] [Ni(bdt)₂](CH₃CN)₂ という新規強磁性体を合成し，[Ni(bdt)₂]- アニオン間の強磁性相互作用が平面上垂直的配置に起因していることを明らかにした。

- 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。Ag⁺(NH₃)_n (n = 3–8) の分子線赤外光励起光解離スペクトルをクラスターサイズを選別して測定したところ、銀イオンは4個のアンモニア分子を第1配位圏に等価に配置した四面体構造を取り、これがより多くのアンモニア分子を第2配位圏以降に付加する骨格錯体として共通の構造となる事が明らかになった。a) の課題において銀アセチリドをアンモニア水溶液中の銀イオンから合成するが、この中に於いても銀イオンは同様の骨格錯体構造をとって安定となるが、アセチレン分子が陰イオ的な状態となってアセチリドが生成すると結論される。

B-1) 学術論文

K. JUDAI, S. NUMAO, A. FURUYA, J. NISHIJO and N. NISHI, “Increased Electric Conductance through Physisorbed Oxygen on Copper Nanocables Sheathed in Carbon,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **130**, 1142–1143 (2008).

B. -H. BOO, S. -J. KIM, M. -H. LEE and N. NISHI, “Molecular Structures and Energies of Low-Lying Li_xSi_x (x = 1–4) Clusters: Comparison with Li_xC_x (x = 1, 2, 4) Clusters,” *Chem. Phys. Lett.* **453**, 150–154 (2008).

K. YAMAMOTO, S. IWAI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI, “Strong Optical Nonlinearity and its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).

K. HINO, R. SHINGAI, T. MORITA, K. TOKU, T. KITANO, H. YOSHIKAWA, H. NAKANO and N. NISHI, “Size Distribution of Gold Nanoparticles Covered with Thiol-Terminated Cyanobiphenyltype Liquid Crystal Molecules Studied with Small-Angle X-Ray Scattering and TEM,” *Chem. Phys. Lett.* **460**, 173–177 (2008).

K. INOUE, K. OHASHI, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Coordination Structures of the Silver Ion: Infrared Photodissociation Spectroscopy of Ag⁺(NH₃)_n (n = 3–8),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3052–3062 (2008).

B-4) 招待講演

西 信之, “Structure and Functions of Nanomaterials produced from Metal Acetylides: NanoCrystals, NanoWires, NanoSheets, NanoSponge, and Carbon NanoDendrites,” The 9th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, 2008年1月.

西 信之, 「水溶液系に於ける会合性分子のマイクロな相分離について：混合と分離の原則」サントリー水科学研究所, 2008年2月.

西 信之, 「金属アセチリドを用いた機能性ナノ構造体の創成」新日鉄化学総合研究所, 2008年7月.

B-5) 特許出願

特願 2008-120233, 「炭素ナノ構造体を用いたキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 水内和彦, 2008年.

特願 2008-281741, 「水素吸蔵ナノワイヤ, 及び水素吸蔵ナノワイヤの製造方法」西 信之, 十代 健, 水内和彦, 2008年.

特願 PCT/JP2008/072330, 「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, 炭素ナノ構造体の作製方法, 及びキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 十代 健, 西條純一, 水内和彦, 2008年.

B-6) 受賞, 表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).
西條純一, 日本化学会優秀講演賞 (2007).
十代 健, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).
沼尾茂悟, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

九州大学理学部運営諮問委員 (2007.4–2009.3).

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委員 (2008–2009).

日本学術振興会グローバルCOE プログラム委員会専門委員.

「元素戦略プロジェクト」における審査検討会委員 (2008–2009).

学会誌編集委員

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

競争的資金等の領域長等

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-10) 競争的資金

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).

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).

若手研究(B), 「銅アセチリド分子の自己組織化を用いたナノワイヤー合成法の確立と応用展開」十代 健 (2005年–2007年).

基盤研究(B), 「新規な金属原子単層担持グラファイト性多孔質ナノカーボンの創成」西 信之 (2008年–2010年).

若手研究(B), 「アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発」西條純一 (2008年–2010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, グラフェン壁で出来た炭素ナノ樹状構造体(MCND)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各種2次電池, 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。このグラフェン壁で出来たナノセルの中で, 金属ナノ粒子を小さな入り口からは脱出出来なくなるまで成長させると, 全てのナノ結晶表面を安定に露出させ, 気相ガス分子や溶媒中のイオン種や反応性分子と相互作用出来るようになる。即ち, MCNDの持つ膨大な表面積に近い表面が活性となり, 且つ, 樹状体の持つ気体や液体の高い透過性を最大限に活かした高効率の反応場, 電極電荷移動・蓄積場を構築出来る。これは, 水素や酸素吸蔵体ばかりでなく, イオン2次電池や金属空気電池等の高出力電極としても極めて有用であると期待される。更に, 膨大な表面で発現される金

属素子としての新しい物性機能を開拓して行きたい。

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。特に、電導性や磁性に焦点を当てて、この分子から生成する金属ナノ粒子配列系の研究を進めて行きたい。

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) 一光子・二光子紫外光電子磁気円二色性および光電子顕微鏡法の方法論開発

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 を用いた高磁場極低温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，Cu(001) 表面上にエピタキシャル成長させた強磁性 FeN 薄膜の STM，LEED/IV による構造評価と XMCD による磁気特性評価など共同研究も含めて多彩に検討を進めた。
- b) 一昨年度に我々が発見した，光エネルギーを仕事関数しきい値付近に合わせることで紫外磁気円二色性感度が 10% [試料は 12 原子層 Ni/Cu(001) 垂直磁化膜] にも達するという現象に基づいて，紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発してきた。昨年度末に納入された深紫外レーザー (Ti:sapphire レーザー 3,4 倍波，210–310 nm) を用いることでほぼ完成した。今年度はこれまで全く検討されていない二光子紫外光電子磁気円二色性法の検討を行った。やはり仕事関数近傍で同じ試料に対し 7% もの大きな円二色性が観測でき，さらには入射角 45° 程度では 28% にも達した。垂直磁化膜において斜入射で磁気円二色性感度が向上することは大変興味深く，また光電子顕微鏡観測にも非常に好都合な現象であり，今後の発展がおおいに期待できる成果であった。

B-1) 学術論文

T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, Y. MATSUMOTO and T. YOKOYAMA, "Enhancements of Spin and Orbital Magnetic Moments of Submonolayer Co on Cu(001) Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism Using a Superconducting Magnet and a Liquid He Cryostat," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2132–2136 (2008).

D. MATSUMURA, T. NAKAGAWA, H. WATANABE, H. ABE, K. AMEMIYA, T. OHTA and T. YOKOYAMA, "Magnetization Process of Co/Pd(111) Thin Films: Chemisorption-Induced Spin Reorientation Transition," *Surf. Sci.* **602**, 1999–2003 (2008).

Y. ITO, A. MIYAZAKI, K. FUKUI, S. V. VEETIL, T. YOKOYAMA and T. ENOKI, "Pd Nanoparticle Embedded with Only One Co Atom Behaves as a Single-Particle Magnet," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 103701 (4 pages) (2008).

X. D. MA, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, M. PRZYBYLSKI, F. M. LEIBSLE and T. YOKOYAMA, "Magnetic Properties of Self-Assembled Co Nanorods Grown on Cu(110)-(2×3)N," *Phys. Rev. B* **78**, 104420 (9 pages) (2008).

Y. TAKAGI, K. HANAI, H. HOSOKAWA, H. ISHIBASHI, T. ISHIKAWA, A. SAITO, Y. KUWAHARA and Y. TAGUCHI, "Roughening Surface of Layered Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ by Scanning Tunneling Microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6456–6458 (2008).

Y. TAKAGI, K. NAKATSUJI, Y. YOSHIMOTO, T. IIMORI, K. YAJI, K. TOMATSU, Y. HARADA, T. TAKEUCHI, T. TOKUSHIMA, Y. TAKATA, S. SHIN, T. ISHIKAWA and F. KOMORI, “Soft X-Ray Emission Spectroscopy of Co Nanoislands on a Nitrogen-Adsorbed Cu(001) Surface,” *Surf. Sci.* **602**, L65–L68 (2008).

A. SAITO, Y. TAKAGI, K. TAKAHASHI, H. HOSOKAWA, K. HANAI, T. TANAKA, M. AKAI-KASAYA, Y. TANAKA, S. SHIN, T. ISHIKAWA, Y. KUWAHARA and M. AONO, “Nanoscale Elemental Identification by Synchrotron-Radiation Based Scanning Tunneling Microscopy,” *Surf. Interface Anal.* **40**, 1033–1036 (2008).

K. NAKATSUJI, Y. YOSHIMOTO, D. SEKIBA, S. DOI, T. IIMORI, K. YAGYU, Y. TAKAGI, S. OHNO, H. MIYAOKA, M. YAMADA and F. KOMORI, “Electron Correlation Effects in Co Nanoscale Islands on a Nitrogen-Covered Cu(001) Surface,” *Phys. Rev. B* **77**, 235436 (8 pages) (2008).

K. NAKATSUJI, T. IIMORI, Y. TAKAGI, D. SEKIBA, S. DOI, M. YAMADA, T. OKUDA, A. HARASAWA, T. KINOSHITA and F. KOMORI, “Surface Restructuring Process on a Ag/Ge(001) Surface Studied by Photoelectron Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7638–7641 (2008).

I. YAMAMOTO, M. MIKAMORI, R. YAMAMOTO, T. YAMADA, K. MIYAKUBO, N. UENO and T. MUNAKATA, “Resonant Two-Photon Photoemission Study of Electronically Excited States at the Lead Phthalocyanine/Graphite Interface,” *Phys. Rev. B* **77**, 115404 (6 pages) (2008).

I. YAMAMOTO, N. MATSUURA, M. MIKAMORI, R. YAMAMOTO, T. YAMADA, K. MIYAKUBO, N. UENO and T. MUNAKATA, “Imaging of Electronic Structure of Lead Phthalocyanine Films Studied by Combined Use of PEEM and Micro-UPS,” *Surf. Sci.* **602**, 2232–2237 (2008).

B-3) 総説，著書

T. YOKOYAMA, T. NAKAGAWA and Y. TAKAGI, “Magnetic Circular Dichroism for Surface and Thin Film Magnetism: Measurement Techniques and Surface Chemical Applications,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 449–505 (2008).

B-4) 招待講演

中川剛志, 「レーザー誘起光電子による磁気二色性とドメイン観察」日本物理学会第63回年次大会シンポジウム「反転対称性の破れた表面におけるスピンと軌道」大阪, 2008年3月.

高木康多, 「走査トンネル顕微鏡を用いたキャリア注入によるGe(001)表面構造変化の研究」日本物理学会第63回年次大会若手奨励賞受賞記念講演, 大阪, 2008年3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).

高木康多, 日本物理学会 第2回若手奨励賞受賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

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).

学会の組織委員等

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 (1998-2008).

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).

競争的資金等の領域長等

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

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-10) 競争的資金

萌芽研究, 「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」横山利彦 (2008年-2009年).

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).

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。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁氣的性質,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目指し,超高真空表面磁気光学 Kerr 効果法,高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR 利用),磁氣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の手法を展開している。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 さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し,極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。

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 , クラスタ化学

A-2) 研究課題 :

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相金属クラスターの構造と反応過程の相関を念頭におきながら , 合理的な指針に基づいた高活性金属クラスター触媒の開発を目指している。ポリビニルピロリドン (PVP) 保護金クラスターの電子状態とアルコールの空気酸化に対する触媒活性の相関を調べた。その結果 , PVP からの電子供与によって微小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。マイクロミキサーを利用して粒径 1 nm 程度の単分散金クラスター触媒を合成し , これが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。サイズ規定された配位子保護金クラスターを前駆体とする担持金触媒の合成法を開発した。
- b) 化学組成が厳密に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。チオラート保護金クラスターの組み立て原理を解明することを目指して , $Au_{38}(SC_{12}H_{25})_{24}$ や $Au_{144}(SC_{12}H_{25})_{59}$ などの幾何構造を X 線回折法を用いて調べた。

B-1) 学術論文

Y. MURASE, T. KITAGAWA, M. IMAMURA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA, S. UEDA, Y. YAMASHITA, H. YOSHIKAWA and K. KOBAYASHI, “Electronic Structure of Dendrimer-Au Hybrid Nanoparticle: Hard X-Ray Photoemission Study,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 169–172 (2008).

N. K. CHAKI, Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, Y. SHICHIBU and T. TSUKUDA, “Ubiquitous 8 and 29 kDa Gold: Alkanethiolate Cluster Compounds: Mass-Spectrometric Determination of Molecular Formulas and Structural Implications,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8608–8610 (2008).

E. S. SHIBU, M. A. HABEEB MUHAMMED, T. TSUKUDA and T. PRADEEP, “Ligand Exchange of $Au_{25}SG_{18}$ Leading to Functionalized Gold Clusters: Spectroscopy, Kinetics and Luminescence,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12168–12176 (2008).

F. S. HAN, M. HIGUCHI, T. IKEDA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA and D. G. KURTH, “Luminescence Properties of Metallo-Supramolecular Coordination Polymers Assembled from Pyridine Ring Functionalized Ditopic Bis-Terpyridine and Ru(II) Ion,” *J. Mater. Chem.* **18**, 4555–4560 (2008).

H. TSUNOYAMA, N. ICHIKUNI and T. TSUKUDA, “Microfluidic Synthesis and Catalytic Application of PVP-Stabilized, ~1 nm Gold Clusters,” *Langmuir* **24**, 11327–11330 (2008).

B-3) 総説 , 著書

佃 達哉 , 「原子数を制御した金属ナノ粒子・クラスター」 「ナノ粒子の創製と応用展開」 米澤徹編 , フロンティア出版 , pp. 110–117 (2008).

角山寛規, 佃 達哉, 「ポリマー保護金クラスターのサイズ選択合成と水中触媒作用」, ナノ学会会報 **6**, 61–66 (2008).

佃 達哉, 「チオレートによる金クラスターの安定化のメカニズム: staple (ホッチキス針 型) 界面の形成」, 化学と工業 **61**, 868–869 (2008).

佃 達哉, 「金属ナノクラスターのキラリティー」, 化学 **63**, 72–73 (2008).

B-4) 招待講演

佃 達哉, 「有機保護金クラスターのサイズ選択合成と触媒作用」, PF 研究会「時間分解 XAFS 研究の動向と展望」, つくば, 2008年3月.

佃 達哉, 「魔法組成配位子保護金クラスターの合成と構造・物性」, 2008年春季第55回応用物理学会, 船橋, 2008年3月.

T. TSUKUDA, “In Search of Magic Au:SR Cluster Compounds,” ISMPC, Jyväskylä (Finland), September 2008.

T. TSUKUDA, “Ligand-Protected Gold Clusters—Synthesis, Structures, and Stabilities—,” ISSPIC 14, Valladolid (Spain), September 2008.

佃 達哉, 「ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒活性——サイズ依存性とその起源」, 第102回触媒討論会, 名古屋, 2008年9月.

T. TSUKUDA, “Ligand-Protected Gold Clusters—Synthesis, Structures, and Stabilities—,” FACSS 2008, Reno (U.S.A.), September 2008.

佃 達哉, 「有機保護金クラスターの合成と触媒への展開」, ナノ統合拠点分子科学WG 連続研究会「元素戦略・ナノクラスター連続研究会」, 岡崎, 2008年12月.

佃 達哉, 「有機保護金クラスターの構造と安定性」, 放射光 / 表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム・第4回放射光表面部会シンポジウム, 札幌, 2008年12月.

B-6) 受賞, 表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

角山寛規, 第16回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞 (2005).

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).

根岸雄一, 第57回日本化学会進歩賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

学会の組織委員等

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, 大学共同利用機関等の委員等

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).

Chemistry Letters, Associate Editor (2008–).

B-10) 競争的資金

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).

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).
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).

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

高分子保護金クラスターの電子構造と酸化触媒活性の相関を調べていくなかで, 気相金クラスターの場合と多くの類似点があることを実感した。今後は, 金属クラスター自体の性質を理解し, その特質を生かすための合理的な設計指針に基づいて触媒を開発することによって, モデル系と実在系のギャップを埋めていきたい。

*) 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

唯 美津木 (准教授) (2008 年 10 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：触媒化学，物理化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 触媒反応の選択制御を意図した新規高活性構造の創出
- b) ゼオライト担持 Re 触媒によるベンゼンと酸素からのフェノール一段合成
- c) 時間分解 XAFS による触媒反応過程の動的構造解析による構造速度論の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 酸化物固体表面に金属錯体や有機官能基を固定化し，触媒活性構造へと選択的に変換することで，表面特異的な高活性構造を分子レベルで作分けすることに成功した。特に，シリカ表面に固定化した Ru 単核錯体の配位子を紫外光照射によって選択的に脱離させ触媒活性構造を作り出す新しい活性構造形成法を見出し，生成した配位不飽和活性種が酸素を酸化剤としたアルカン類の選択酸化に触媒活性を有することを明らかにした。
- b) ベンゼンと酸素からのフェノール一段合成に世界最高の触媒性能を示す HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒の触媒活性構造を各種分光法，及び in-situ XAFS 測定により決定した。実用レベルに到達する触媒活性の向上を実現するために第二金属の添加効果を検討し，HZSM-5 担持 Re-Pt 触媒がベンゼン転化率 30%，フェノール選択性 90% という驚異的な触媒性能を示すことを見出した。
- c) 燃料電池作動過程における Pt ナノ粒子の in-situ 時間分解 XAFS 測定を実現し，電極反応進行時の Pt ナノ触媒の構造変化をリアルタイム計測することに成功し，カソード電極表面の反応機構を明らかにした。また，担持バナジウム酸化物触媒のアルコール酸化反応過程の in-situ 時間分解 DXAFS 測定を行い，アルコールによるバナジウムの還元過程，酸素による酸化過程におけるバナジウム種の構造変化の速度定数を算出することに成功した。

B-1) 学術論文

T. SASAKI, M. TADA, C. ZHONG, T. KUME and Y. IWASAWA, “Immobilized Metal Ion-Containing Ionic Liquids: Preparation, Structure and Catalytic Performances in Kharasch Addition Reaction and Suzuki Cross-Coupling Reactions,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **279**, 200–209 (2008).

K. MOTOKURA, M. TOMITA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Acid-Base Bifunctional Catalysis of Silica-Alumina-Supported Organic Amines for Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions,” *Chem. Eur. J.* **14**, 4017–4027 (2008).

M. L. KANTAM, U. PAL, B. SREEDHAR, S. BHARGAVA, Y. IWASAWA, M. TADA and B. M. CHOUDARY, “Aerobic Alcohol Oxidation by Ruthenium Species Stabilized on Nanocrystalline Magnesium Oxide by Basic Ionic Liquids,” *Adv. Synth. Catal.* **350**, 1225–1229 (2008).

M. TADA, K. MOTOKURA and Y. IWASAWA, “Conceptual Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalyses,” *Top. Catal.* **48**, 32–40 (2008).

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Acid-Base Bifunctional Catalytic Surfaces for Nucleophilic Addition Reaction,” *Chem.–Asian J.* **3**, 1230–1236 (2008).

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Cooperative Catalysis of Primary and Tertiary Amines Immobilized on Oxide Surface for One-Pot C–C Bond Forming Reactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9230–9235 (2008).

M. TADA, Y. AKATSUKA, Y. YANG, T. SASAKI, M. KINOSHITA, K. MOTOKURA and Y. IWASAWA, “Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO₂,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9252–9255 (2008).

B-3) 総説, 著書

唯美津木, 「固定化触媒の調製法」, 「触媒便覧」, 講談社サイエンティフィック, pp. 287–290 (2008).

唯美津木, 岩澤康裕, 「金属錯体を用いた表面上の3次元活性構造の構築と触媒作用」, *表面* **33**, 267–283 (2008).

唯美津木, 「サイズと形の違うPtナノ粒子を作り分ける」, *化学* **63**, 63–64 (2008).

T. E. MUELLER, K. HULTZSCH, M. YU, F. FOUBELO and M. TADA, “Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes,” *Chem. Rev.* **108**, 3795–3892 (2008).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「表面の精密設計による触媒機能創出と動的構造解析」, 第101回半導体表面化学セミナー, 東京, 2008年1月.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Utrecht University, Utrecht (Netherlands), February 2008.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Netherlands), February 2008.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Technische Universität München, München (Germany), February 2008.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, CNRS-CPE Lyon, Lyon (France), February 2008.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Paris University 6 Pierre & Marie Curie, Paris (France), February 2008.

唯美津木, 「表面を媒体とした高活性金属錯体触媒設計と反応機構解明」, 第2期菅野シンポジウム(第4回) 東京, 2008年3月.

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS による実高活性触媒のダイナミック構造解析」, 第25回PF シンポジウム, つくば, 2008年3月.

唯美津木, 「ダイナミック XAFS による燃料電池触媒のリアルタイム解析」, 第63回日本物理学会年次大会, 大阪, 2008年3月.

唯美津木, 「選択触媒機能創出を目指した表面を媒体とする高活性金属錯体の構築と反応機構解明」, 第88回日本化学会春季年会(日本化学会進歩賞受賞講演) 東京, 2008年3月.

M. TADA, “Reaction Mechanism of Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen on Re₁₀N₂-Cluster/HZSM-5 Catalysts,” 235th ACS National Meeting, New Orleans (U.S.A.), April 2008.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on a Novel Supported Re Catalyst,” ULP-JSPS Joint Forum on Frontiers in Biology/Chemistry/Physics, Strasbourg (France), May 2008.

M. TADA, “Novel Molecularly-Organized Materials for O₂ Activation in Catalysis,” 2008 Gordon Research Conference on Catalysis, New London (U.S.A.), June 2008.

M. TADA, “In-situ Time-resolved XAFS Study on Reaction Dynamics of Pt/C Cathode Catalysts in Fuel Cell,” International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the Celebration of 50th Anniversary of the Catalysis Society of Japan (ICC 14 Pre-Symposium), Kyoto, July 2008.

M. TADA, “Active Structure and Dynamic Mechanism for Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on a Novel Re₁₀(N)₂-Cluster/HZSM-5 Catalyst,” 14th International Congress on Catalysis, Seoul (Korea), July 2008.

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS による触媒活性構造の動的解析」第11回 XAFS 討論会, 姫路, 2008年8月.

唯美津木, 「担持 Re 触媒によるベンゼンからのフェノール直接合成」第102回触媒討論会, 名古屋, 2008年9月.

M. TADA, “SiO₂-Supported Coordinatively-Unsaturated Ru-Complex Catalysts Highly Active for Selective Oxidation Using O₂,” 7th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Sapporo, October 2008.

唯美津木, 「触媒表面反応の動的解析」第28回表面科学講演大会, 東京, 2008年11月.

B-5) 特許出願

特願 2008-098460, 「ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法」岩澤康裕, 唯美津木, 王林勝, 及川隆(国立大学法人東京大学, 三井化学(株)) 2008年.

B-6) 受賞, 表彰

M. TADA, 3rd International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

M. TADA, 18th North American Catalysis Society Meeting Kokes Travel Award (2003).

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

M. TADA, 5th World Congress on Oxidation Catalysis Best Oral Presentation Award (2005).

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

M. TADA, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

唯美津木, 東京大学グローバルCOE 若手海外レクチャーシップ賞 (2008).

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会関東地区幹事 (2005).

触媒学会代議員 (2006).

触媒学会若手会代表幹事 (2006).

触媒学会有機金属研究会世話人 (2007-).

学会の組織委員等

International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science 組織委員会委員 (2006).

第22回日本放射光学会年会実行委員会委員 (2007–2008).

B-10) 競争的資金

特別研究員奨励費, 「表面分子インプリンティング法による不斉金属錯体触媒の構築と不斉触媒作用」 唯美津木 (2003年–2004年).

若手研究(B), 「分子インプリンティングマンガン錯体触媒の表面設計と不斉光酸化反応の制御」 唯美津木 (2005年–2006年).

特定領域研究(公募研究) 「配位空間の化学」 「固定化金属錯体の不斉自己組織化を利用した多機能不斉触媒空間の構築と触媒反応制御」 唯美津木 (2006年–2007年).

特定領域研究(計画研究) 「協奏機能触媒」 「表面を媒体とする選択酸化触媒機能の創出と高度反応制御に関する研究」 唯美津木 (2006年–2009年).

若手研究(A), 「ベンゼン及び炭化水素類の高選択酸化反応を実現する担持レニウムクラスター触媒の開発」 唯美津木 (2008年–2011年).

B-11) 産学連携

日産自動車(株) 総合研究所, 「XAFS法を用いた白金触媒表面の電子状態・構造解析」 唯美津木 (2008年).

三井化学(株) 触媒科学研究所, 「炭化水素類の選択酸化触媒の開発研究」 岩澤康裕, 唯美津木 (2006年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

環境有害な副産物を作らず目的の有用物質のみを効率良く合成できる, 優れた固体触媒の合理的設計法の確立が望まれているが, 選択触媒反応制御を意図した固体触媒表面の分子レベル設計は依然として確立されていない。金属錯体の表面固定化, 孤立化, 表面化学修飾, 表面分子インプリンティング等の触媒表面の設計手法を駆使し, 固体表面上に電子的, 立体的に制御された触媒活性構造とその上の選択的触媒反応空間を同時構築する新しい触媒表面の設計法を提案し, 選択酸化反応や不均一系不斉触媒等の高難度触媒反応の制御を実現することを目指している。

更に, 放射光硬X線を用いた時間分解XAFS法の開発, 改良に取り組み, 触媒反応が進行するその場(in-situ)で実高活性金属触媒や燃料電池ナノ粒子触媒の働きをリアルタイム計測し, 触媒自身の構造速度論を明らかにすることで, 次世代の触媒開発に通じる分子レベルでの触媒構造情報を引き出したい。

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と隣接する電子相の研究
- b) 分子導体における電子強誘電性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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。我々はこの境界領域に位置する物質の多彩な電子状態を主に振動分光法を用いて研究している。

- a) これまでの数年間蓄積してきた β' -type BEDT-TTF 塩のデータを整理して、電荷不均化率と超伝導発現との関係を局在モデルを用いて精査した。分子配列に由来する不均一なクーロン力によって基底状態近傍に複数の電子配置が発生するが、これらの非等価な電子配置が不均化の原因であると解釈した。この考えによると、僅かなエネルギー差の電子配置間を時間的にゆらいでいる状態が小さな不均化率をもたらし、この小さな（しかしゼロではない）不均化率をもつ状態が超伝導相に隣接していることを見出した。また、本年度より α -型の BEDT-TTF 塩の電子状態を系統的に調べる研究を開始した。まずバンド幅の狭い α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の相転移の研究を行い、この物質の低温相が電荷秩序相であることを明らかにした。この他、多数の超伝導体を有する BDA-TTP 錯体の研究も新たに開始し、まず、この分子の基準振動解析を行い、電荷鋭敏モードの帰属を行った。
- b) 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。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て第二高調波の観測や対向分極した分域の観測などの研究を行ってきた。本年度は自作した SHG 顕微鏡を用いて新たに α -(BEDT-TTF)₂I₂Br と α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂ において自発分極の観測に成功した。前者の物質は α -(BEDT-TTF)₂I₃ に類似しているが、後者の物質では電気抵抗が跳ぶ温度よりかなり低い温度で不均一な強誘電相を示すなど異常な結果が得られた。

B-1) 学術論文

M. TANAKA, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, T. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, S. KIMURA and H. MORI, "Charge-Ordering Phase Transition in β -(DMBEDT-TTF)₂PF₆ Neighboring on a Superconducting State," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (8 pages) (2008).

S. IWAI, K. YAMAMOTO, F. HIRAMATSU, H. NAKAYA, Y. KAWAKAMI and K. YAKUSHI, "Hydrostatic Pressure Effect on Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in Layered Organic Salt α -(BEDT-TTF)₂I₃," *Phys. Rev. B* **77**, 125131 (5 pages) (2008).

T. YAMAMOTO, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. SATO-AKUTSU, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY, “Inhomogeneous Site-Charges at the Boundary between the Insulating, Superconducting, and Metallic Phases of β' -Type ET Molecular Charge-Transfer Salts, (ET = bisethylene-dithiatetrafulvalene),” *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (14 pages) (2008).

H. NAKAYA, F. HIRAMATSU, Y. KAWAKAMI, S. IWAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “30 fs Infrared Spectroscopy of Photo-Induced Phase Transition in 1/4 Filling Organic Salt,” *J. Luminescence* **128**, 1065–1068 (2008).

K. YAMAMOTO, S. IWATI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI, “Strong Optical Nonlinearity and Its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).

T. MURATA, G. SAITO, Y. ENOMOTO, G. HONDA, Y. SHIMIZU, S. MATSUI, M. SAKATA, O. DROZDOVA and K. YAKUSHI, “Complex Formation between a Nucleobase and Tetracyanoquinodimethane Derivatives: Crystal Structures and Transport Properties of Charge-Transfer Solids of Cytosine,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 331–344 (2008).

K. KUBO, A. NAKAO, Y. ISHII, T. YAMAMOTO, M. TAMURA, R. KATO, K. YAKUSHI and G. MATSUBAYASHI, “Electrical Properties and Electronic States of Molecular Conductors Based on Unsymmetrical Organometallic-Dithiolene Gold(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **47**, 5495–5502 (2008).

M. URUICHI, C. NAKANO, M. TANAKA, K. YAKUSHI, T. KAIHATSU and J. YAMADA, “Infrared and Raman Spectroscopic Study of BDA-TTP [1,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene] and Its Charge-Transfer Salts,” *Solid State Commun.* **47**, 484–489 (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI, “Effects of Pressure and Shear Stress on the Absorption Spectra of Thin Films of Pentacene,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **461**, 111–122 (2007).

Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Isotope Effect on Metal–Insulator Transition of (EDO-TTF)₂XF₆ (X = P, As) with Multi-Instability of Metallic State,” *Solid State Sci.* **10**, 1780–1785 (2008).

Y. YUE, C. NAKANO, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO, “Charge-Ordering Phase Transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012007 (7 pages) (2008).

A. A. KOWALSKA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Ferroelectric Polarization in α -(ET)₂I₂Br Studied by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012006 (5 pages) (2008).

B-4) 招待講演

薬師久弥, 「赤外・ラマン分光法でみた分子導体の電荷秩序状態」分子研ナノフォーラム, 岡崎, 2008年3月.

K. YAKUSHI, “Infrared and Raman studies of α -type BEDT-TTF salts,” International Symposium of Molecular Conductors ISMC2008, Okazaki, July 2008.

山本 薫, 「電子の結晶化で分極する有機強誘電体: その光学非線形性と超高速光応答」分子研コロキウム, 2008年10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

学協会役員等

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).

学会の組織委員等

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, 大学共同利用機関等の委員等

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, 2007-2008).

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-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, 「物性化学」2008年10月14日-11月25日.

B-10) 競争的資金

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

電荷秩序相に隣接する電子相で重要な課題は電荷密度ゆらぎと超伝導の関係で、これまでに我々の研究を含めて超伝導相に電荷密度ゆらぎの発達した電子状態が隣接しているとの研究が発表されているが、まだ電荷密度ゆらぎを直接観測した例はない。ゆらぎを直接観測するにはより局在性の強い物質が有利である。今後は α -型BEDT-TTF塩における電荷密度ゆらぎと超伝導との関係を調べる方向へ向かう。局在性の強い α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の遠赤外領域の反射率は広い温度範囲での相転移のゆらぎ現象を示唆している。 θ -型BEDT-TTF塩その他の物質の高温相で発生する遅いゆらぎと共通の現象である。このような物質で温度変調反射率の測定を試み、可視領域で十分な反射率変化を確認した後、ゆらぎを観測する手段として動的散乱法を適用することを計画している。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電相である。現在強誘電相の確定しているのは α -(BEDT-TTF)₂I₃だけであるので、できるだけ多くの物質で強誘電相を見出すことが重要であるとの視点で研究を進めている。本年度 α -(BEDT-TTF)₂I₂Brにおいて強誘電相を発見できたのは有意義であった。ただし、この物質のその他の物性については何も分かっていない。電気、磁気、熱などの基本的な物性を明らかにすべきである。また、同型ではないが類似の構造をもつ α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂において不均一な強誘電相を発見した。巨視的な分極が発生する温度がこの物質の電気抵抗に現れる相転移温度よりかなり低いなど、この物質についてはさらに詳しい研究が必要である。

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) NMR 法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) 導電性・磁性非晶性分子性物質の電子状態研究
- 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、高圧力下の測定ならびに新規の塩を作成し、電荷秩序相および基底状態に対する研究を行っている。この他、二次元電荷秩序系やディラック粒子系に対しても研究を行っている。
- b) 上記の結晶性分子性固体研究のほかに、種々の導電性・磁性自己組織化系に対する研究も行っている。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により調べている。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、同グループが開発したヘリカル磁性体や、分子研江グループが開発した自己組織化 Cu, Ni 錯体の磁性研究も行っている。
- 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ダ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. MAEDA, T. HARA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "Multi-Frequency ESR Studies on Low-Dimensional Antiferromagnets, ζ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (THF) and γ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 84–90 (2008).

H. M. YAMAMOTO, Y. KOSAKA, R. MAEDA, J. YAMAURA, A. NAKAO, T. NAKAMURA and R. KATO, "Supramolecular Insulating Networks Sheathing Conducting Nanowires Based on Organic Radical Cations," *ACS Nano* **2**, 143–155 (2008).

M. ITOI, C. ARAKI, M. HEDO, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA, "Anomalously Wide Superconducting Phase of One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF) $_2$ SbF $_6$," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 023701 (4 pages) (2008).

T. HARA, K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, Y. YAMAMOTO, A. KOSAKA, W. JIN, T. FUKUSHIMA and T. AIDA, "Possible One-Dimensional Helical Conductor: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Nanotube," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034710 (6 pages) (2008).

R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA, "Charge Disproportionation and Dynamics in θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄," *Phys. Rev. B* **77**, 115113 (10 pages) (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "¹³C NMR Study of the Chemical Pressure Effect in (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}] ($x \sim 0.5$)," *J. Phys.: Conf. Series B* **132**, 012015 (4 pages) (2008).

B-3) 総説, 著書

古川 貢, 中村敏和, 「W-band ESR による分子性固体の物性研究」*日本赤外線学会誌* **16**, No.2特集「ミリ波, テラヘルツ, 赤外分光の物性応用」40-44 (2007).

中村敏和, 古川 貢, 「光誘起相転移・光誘起現象の観点から迫る分子性固体」*レーザー研究* **36**, No.6特集「光誘起相転移とその計測技術」339-342 (2008).

荒木千恵子, 上床美也, 糸井充穂, 辺土正人, 中村敏和, 「超高压下における(TMTTF)₂SbF₆の異常超伝導—擬一次元有機導体の新規な相図の提案—」*固体物理* **43**, No.7, 409-418 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

電子スピンサイエンス学会担当理事 (2004-2006).

電子スピンサイエンス学会運営理事 (2006-).

Asia-Pacific EPR/ESR Society, Secretary/Treasure (2004-2008).

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).

学会の組織委員等

Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, Novosibirsk, Russia, International Organizing Committee (2006).

分子構造総合討論会2006 (静岡) プログラム委員 (2006).

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 (2007).

Asia Pacific EPR Society—EPR Symposium 2008, Cairns, Queensland, Australia, International Advisory Committee (2008).

学会誌編集委員

電子スピンサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンサイエンス学会編集委員長 (2004-2005).

電子スピン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

総合研究大学院大学物理科学研究科，「電子状態動力学・分子エネルギー変換」2008年12月15日-17日。

B-10) 競争的資金

基盤研究(B)，「低次元系の特異な電子相を利用したデバイス創製ならびにスピンドYNAMIX研究」中村敏和 (2008年-2011年)。

特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」公募班「シアロバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」中村敏和 (2008年-2009年)。

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)。

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：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 電子系共役多核金属集積体の創製と電子機能の開拓
- b) 電子系シート状高分子および共有結合性有機骨格構造の創製と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、 π 電子系で連結した新規な共役多核遷移金属錯体を設計し、 π - π 相互作用を活用することにより金属錯体の空間配置が精密に制御された集積体の構築に成功した。この場合、金属サイトは互いに共役しているため、分子内の磁氣的・電子的な相互作用に加え、集積化することにより、 π 共役系を介した長距離分子間相互作用が期待できる。二核金属錯体は軸比の極めて高いベルトを与えることを見いだした。この場合、反強磁性相互作用が観察され、二つの金属は互いに逆のスピンの向きを保つことが分かった。興味深いことに、ベルトは電子伝導とホール伝導を持ち合わせるという特異な伝導機能を示した。これまでに、有機反強磁性半導体材料は有機半導体と磁性金属塩の共結晶のみに実現されている。この分子のバージョンアップとして、周囲に両親媒性ユニットを導入した。この場合、異種金属イオンを位置選択的に搭載できるという著しい特徴を持つ。特に、金属種を種ごとに整理して並ぶことで、これまでに困難であった異方性の持った金属集積体の構築が可能となった。興味深いことに、常磁性金属を用いた場合、温度に依存しない Pauli 常磁性が観察された。さらに、PCI-AFM 法を用いて検討したところ、中性分子にもかかわらず、伝導性を示すというユニーク現象を見いだした。これは、中性有機分子の集積体で伝導を示す例として、注目されている。以上とは関連して、共役三核金属錯体は二次元シートを形成し、光励起エネルギーを運搬でき、光伝導であることを見いだした。
- b) 共有結合性有機骨格はメゾやマイクロサイズの細孔を有する結晶性高分子である。重縮合反応により合成され、細孔サイズが骨格により一義的に規定されるため、ガス吸着・貯蔵ための多孔性物質として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機骨格が提供する規則正しい配列構造に着目し、 π 電子系シート状高分子を設計し、光、電子、ホールなどの相互作用を通じて、世界に先駆けて光・電子機能性共有結合性有機骨格構造の創出に成功した。具体的に、拡張 π 共役分子であるトリフェニレンやピレン誘導体をモノマーとして使い、重縮合反応により新規な π 電子系共有結合性高分子骨格構造を合成した。この場合、シート状ポリマーを形成し、 π - π スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数ミクロンという軸比の極めて高いベルトを与える。紫外線や可視光を用いてトリフェニレンやピレンユニットを励起すると、いずれも強い青色蛍光を放すことが分かった。励起スペクトル測定からユニット間のエネルギー移動が示唆された。また、励起子は特定のユニットに局在することなく、骨格を移動していることが分かった。すなわち、有機骨格構造体は紫外から可視光まで幅広い領域の光を捕集し、青色発光に効率的に変換できることを実証した。さらに、電気伝導を示し、p 型半導体であることを見いだした。『光・電子機能性有機骨格構造体』の初めての例として注目されている (*Angew. Chem., Int. Ed.* の VIP およびアメリカ化学会会員誌 *C&EN* にハイライト)。

B-1) 学術論文

S. WAN, J. GUO, J. KIM, H. IHEE and D. JIANG, “A Belt-Shaped, Blue Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8826–8830 (2008).

D. YANG, G. GUO, J. HU, C. WANG and D. JIANG, “Hydrothermal Treatment to Prepare Hydroxyl Group Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Mater. Chem.* **18**, 350–354 (2008).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Supramolecular Approach to Spin Functional Materials,” China-Japan Joint Symposium on the π -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing (China), February 2008.

D. JIANG, “Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Materials,” The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting, KAIST, Deajeon (Korea), March 2008.

D. JIANG, “Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photofunctional Nanomaterials,” The Second CAS Symposium on Applied Chemistry, Changchun (China), September 2008.

D. JIANG, “Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Nanomaterials,” 5th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-V), Beijing (China), October 2008.

D. JIANG, “Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photofunctional Nanomaterials,” 2008 National Symposium on Solar Energy Photochemistry and Photocatalysis, Shanghai (China), November 2008.

D. JIANG, “Topological Design of Sheet-Shaped Macromolecules and Organic Frameworks,” China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing (China), December 2008.

B-6) 受賞, 表彰

江 東林, 2000年度日本化学会年次大会講演賞 (2000).

江 東林, 2005年度日本化学会若手特別講演賞 (2005).

江 東林, 2006年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).

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

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

Winter School of JSPS Asian Core Program on Frontiers of Materials, Photo and Theoretical Molecular Science, Beijing, December 5–8, Organizer (2006).

China-Japan Joint Symposium on the π -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing, February 24–25, Organizer (2008).

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” Okazaki, December 9–12, Co-Organizer (2008).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, December 20–21, Organizer (2008).

B-10) 競争的資金

奨励研究,「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).

特定領域研究(A),「デンドリマーで被覆した分子ワイヤーの合成と機能」江 東林 (1999年).

若手奨励研究(A),「赤外線を用いた人工光合成系の構築」江 東林 (1999年-2000年).

科学技術振興機構さきがけ研究「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).

基盤研究(B),「光・磁気スイッチング配位高分子の設計と機能」江 東林 (2008年-2010年).

C) 研究活動の課題と展望

分子研に着任して4年目になりますが,『ゼロ』からの設計と合成をもとに出発しました。今頃やっと芽がすこし見えてきています。これから大きな木になれるように育てていきます。

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) 膜表面性タンパク質フォスホリパーゼ C- $\delta 1$ PH ドメインの膜曲率依存性構造・機能変化に関する固体 NMR による研究
- b) 固体 NMR 研究のための膜表面性タンパク質結合自発磁場配向脂質膜試料調製法の開発
- c) 静止試料を対象とした新規固体 NMR 分極移動法の開発
- d) Spin-1 核の高感度固体 NMR 測定法の開発
- e) 920MHz 超高磁場固体 NMR 用試料温度調節機能付き MAS プロープの開発
- f) 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) 細胞内情報伝達に關与する膜表面性タンパク質フォスホリパーゼ C(PLC)- $\delta 1$ は基質である IP_3 に特異的に結合する脂質結合ドメインであるプレクストリンホモロジー (PH) ドメインを有する。PH ドメインはまた、非特異的に脂質膜表面に結合するアンカー部位が存在することが発見されている。本研究では、これらの脂質結合部位が脂質膜表面の曲率によって構造変化することを見出し、当該タンパク質への構造的影響について固体 NMR を用いて解析を行った。
- b) バイセルは一般に飽和脂質からなり、含有脂質が液晶相となる温度域において静磁場下で円盤状の平面膜を形成して自発的磁場配向する。本研究では適切な割合で不飽和脂質を添加することにより、脂質膜厚を調整すると共に、室温付近で自発磁場配向するバイセル試料の調製法開発を行った。さらに、低水和条件下で凝集し易い膜表面性タンパク質が低水和条件を経ずに本研究で開発したバイセル表面に結合させる試料調製法を開発した。上述の PLC- $\delta 1$ PH ドメイン - バイセル試料の ^{31}P -NMR を観測し、自発磁場配向を確認した。
- c) 配向試料を対象とした新規の異種核間分極移動法を開発した。本測定法では、既存の測定法に対して、双方の核種でラジオ波の搬送周波数への依存性を著しく改善し、定量的な信号強度が得られることを、液晶試料を用いて検証した。
- d) 重水素核 (2H) や窒素核 (^{14}N) など核スピン $I=1$ 四極子核の固体 NMR において、シフト項が存在する場合にもスペクトルの感度を向上させ得る手法を開発した。本手法は微量試料で測定が可能であり、高温や極低温等での測定にも適用できる。本手法の有用性を、モデル化合物の 2H NMR で実証した。
- e) 共同利用に供する試料温度調節が可能な 920MHz 超高磁場固体 NMR 用の MAS プロープの開発を日本電子社と共同で開始した。既存の 920MHz 用 MAS プロープのベアリングガスのラインに真空ガラス二重管デュアーを導入して断熱し、ベアリングガスをデュアー内部に設置したヒーターの発熱調節により試料温度を調節する方式を用いた。本機構の導入により 0 ~ 80 °C まで試料温度を精密に調節することを目標にしている。現在、接合部位周辺の断熱性の改善のため設計変更を行っており、来年度の完成、運用を目指している。
- f) 誘電損失の大きい含水生体試料に有効な静止プロープの開発を行っている。これに試料状態を変調する機構を組み込み、年度内の完成を目指す。また、無機材料の観測を目的として、既存の市販プロープを小径コイル仕様に改造し、強いラジオ波の照射と温度可変測定を可能なプロープを作成した。

B-4) 招待講演

西村勝之,「固体NMRの基礎」第20回高分子学会NMR講座,東京工業大学,2008年10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).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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) 競争的資金

萌芽研究,「試料状態変調型固体NMRプローブ開発とその適用」西村勝之(2008年-2009年).

若手研究(B),「揺動磁場下の固体高分解能NMR——二次元展開と高速化——」飯島隆広(2008年-2009年).

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)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

当グループで研究対象としている膜表面性タンパク質の検出感度が著しく低いため,多次元固体NMR測定を行うことができない状況にあった。本年度は検出感度改善を目的に試料調製法の開発に多くの時間を費やした。今後,これまで開発した測定法を膜表面性タンパク質に適用して本格的な解析を行いたいと考えている。また,この試料調製により試料感度の改善に加え,当該試料に必要な測定条件での磁場配向能も確立しつつある。今後は当該タンパク質の配向条件下での構造解析に備え,それに向けた配向試料を対象とした新規測定法の開発を行っていく予定である。また,その過程で得られたアイデアに基づき,分子材料等を対象とした測定法開発も行いたい。

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）

平本 昌宏（教授）（2008年4月1日着任）

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) 超高純度化有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池
- b) 有機薄膜太陽電池の長期動作試験
- c) 近赤外域に感度を有する有機薄膜太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので，その真の性質，機能を見だして実用デバイスに利用するには，精製によって，シリコンと言われるイレブンナイン（11N）並みに，超高純度化する技術が欠かせない。我々のグループでは，有機半導体を1気圧の窒素気流中で昇華精製することで，大きな有機単結晶の形で取り出し，精製効率を格段に向上させることに成功した。例えば， C_{60} の場合，数ミリ角の単結晶が得られ，純度はセブンナイン（99.99999%，7N）以上であることを確認した。7N- C_{60} と5N- H_2Pc （無金属フタロシアニン）の共蒸着i層を有する，p-i-n接合セル [Ag/NTCDA(透明n層：600 nm)/ C_{60} : H_2Pc (共蒸着i層：1ミクロン)/ H_2Pc (p層：30 nm)] において，曲線因子（FF）の値は，共蒸着i層膜厚1ミクロンという驚くべき厚さでも低下せず，セルは黒茶色で，可視域の太陽光をほぼ100%吸収利用できたため，シリコン太陽電池とほぼ同等の，20 mA/cm²近い短絡光電流（ J_{sc} ），世界最高の変換効率5.3%を観測した。なお，低純度 C_{60} を用いたp-i-nセルでは，共蒸着i層を130 nmを越えて厚くすると，セルの内部抵抗が増大して，深刻なFF， J_{sc} の低下が起きるため，可視光すべてを吸収利用できず， J_{sc} は10 mA/cm²どまりで高効率は得られない。以上の結果は，有機半導体の電子材料レベルの高純度化が，セル性能の本質的な向上にいかにより重要であるかを示している。
- b) 有機薄膜太陽電池の実用化のためには，長期動作を実証する必要がある。今回は，p-i-n接合セルを，透明電子輸送層として働く，AlドープZnO（AZO）で被覆し，長期動作試験を行った。セル構造は，[Ag(100 nm)/AZO(50 nm)/In(20 nm)/ C_{60} (50 nm)/ H_2Pc : C_{60} 共蒸着i層(100 nm)/ H_2Pc (15 nm)/ITO]である。AZOは，空気導入下（ 10^{-4} Torr），基板温度+50 °Cにおいて，電子ビーム蒸着によって有機薄膜上に堆積した。伝導度は 3.7×10^3 Scm⁻¹で，ITOに匹敵する値が得られた。AZOは，シヨート防止層として非常に有効で，面積1 cm²のセルを歩留まり良く作製できた。高真空（ $< 10^{-7}$ Torr），短絡状態光照射下での，1000時間（42日）動作テストを行ったところ，42日（1000時間）後も，効率低下は5%内におさまっており，ほぼ安定動作を実証できた。
- c) シリコン太陽電池は1100 nmまでの近赤外まで感度を持っているが，有機太陽電池は，これまで700 nmまでの可視域にしか感度を持っていなかった。今回，我々のグループでは，鉛フタロシアニンと C_{60} の共蒸着による活性層によって，700 nmから1000 nmの近赤外域に感度を持つ有機太陽電池を初めて作製することに成功した。外部量子収率は900 nmで約50%に達した。可視域に感度を持つセル（結果(a)）と，本セルを組み合わせることで，20 mA/cm²を越える短絡光電流（ J_{sc} ）の実現も可能と考えている。

B-1) 学術論文

K. SAKAI and M. HIRAMOTO, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Consisting of Highly Purified Organic Semiconductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 284–289 (2008).

H. SHIOKAWA and M. HIRAMOTO, “Nanostructure Control by Interlaminated Fullerene/Phthalocyanine Ultrathin Films in p-i-n Organic Solar Cells,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 277–283 (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HIRAMOTO, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Composed of Highly Purified Organic Semiconductors,” *Proc. SPIE Vol. 7052*, Organic photovoltaics IX, 70520H-1–6 (2008).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「有機太陽電池」*応用物理(基礎講座)* **77**(5), 539–544 (2008).

平本昌宏, 「超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池」*機能材料(特集企画「有機薄膜太陽電池の最新動向」)* シーエムシー出版, **28**(6), 25–32 (2008).

平本昌宏, 「実用化に向けた有機薄膜太陽電池技術動向」*ディスプレイ(特集「燃料電池・太陽電池」)* **14**(10), 34–38 (2008).

平本昌宏, 「低分子系有機固体太陽電池の開発」*化学工業* **59**(10), 776–781 (2008).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の現状と将来」*未来材料(特集: エネルギー化学材料・デバイスの現状と将来)* **8**(12), 25–30 (2008).

平本昌宏, 「有機半導体の超高純度化による高効率有機薄膜太陽電池」*Molecular Electronics & Bioelectronics*, **19**(4), 221–230 (2008).

平本昌宏, 「有機太陽電池」*「プリンタブル有機エレクトロニクスの最新技術」* 第7章第6節, シーエムシー出版(株) pp. 220–230 (2008).

平本昌宏, 「分子袋小路の概念と有機増幅型光センサー」*「有機薄膜形成とデバイス応用展開」* 第2章ドライプロセスによる薄膜形成技術とデバイス応用 第7節, シーエムシー出版(株) pp. 70–79 (2008).

平本昌宏, 「有機太陽電池の高効率化と耐久性評価」*「新世代(プリンタブル)太陽電池——印刷プロセスと材料技術」* 第3章第5節色素増感太陽電池, 有機太陽電池, シーエムシー出版(株) pp. 220–230 (2008).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Efficient organic p-i-n solar cells having very thick codeposited i-layer composed of highly purified organic semiconductors,” *SPIE Vol. 7052*, Organic photovoltaics IX, San Diego (U.S.A.), August 2008.

M. HIRAMOTO, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Using Seven-Nine Purified Fullerene,” 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe Portpia Hotel, Kobe (Japan), December 2008.

平本昌宏, 「有機太陽電池の界面制御技術と実用化への課題」*JCII 界面制御による化学と電子工学の融合研究会(第2回)——電子材料の極限構造制御と超機能発現——「次世代有機電子デバイス・材料開発」実用化への期待(財)化学技術戦略推進機構(JCII)* 東京, 2008年3月.

平本昌宏,「実用化に向けた有機薄膜太陽電池技術動向」オルガテクノプレセミナー「フィルム型太陽電池技術動向——有機薄膜太陽電池の現状と未来」お茶の水「総評会館」東京,2008年4月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の現状と動向」電子ジャーナル193回技術セミナー:有機薄膜太陽電池徹底解説,お茶の水「総評会館」東京,2008年6月.

平本昌宏,「わかりやすく解説:有機薄膜系太陽電池」プレスジャーナル太陽電池入門セミナー,学士会館,東京,2008年6月.

平本昌宏,「Efficient organic p-i-n solar cells having very thick codeposited i-interlayer consisting of highly purified organic semiconductors」第5回「次世代の太陽光発電システム——薄膜太陽電池のイノベーションと地域連携——」宮崎市民プラザ,2008年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状技術と将来」自然順応型ネオマテリアル創成研究会新エネルギー技術創成研究会第1回合同研究会——新エネルギー分野での材料資源枯渇対策(減量・代替技術)——,大阪リバーサイドホテル,2008年7月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池」第4回有機太陽電池シンポジウム——ハイブリッドソーラーセルへの展開——,京大会館,2008年7月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体を用いた低分子系有機薄膜太陽電池」日本学術振興会合同研究会情報科学用有機材料第142委員会,東京理科大学森戸記念館,2008年7月.

平本昌宏,「有機半導体高純度化技術の太陽電池への応用」第69回応用物理学会シンポジウム「有機結晶はどこまで進化するか?(有機結晶成長の最新動向と光機能の発現)」,中部大学,2008年9月.

平本昌宏,「低分子系薄膜有機太陽電池の開発」出光興産(株)先進技術研究所,2008年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の高効率化,耐久性,将来展望」技術情報協会セミナー「有機薄膜太陽電池の高変換効率化・高耐久化と最適構造制御」ゆうぼうと,五反田,東京,2008年9月.

平本昌宏,「有機ヘテロ太陽電池」第35回アモルファスセミナー「薄膜太陽電池の現状と新展開」京都ガーデンパレス,2008年10月.

平本昌宏,「低分子有機太陽電池の基礎と将来展望」オルガテクノ2008有機ビジネステクニカルセミナー B2有機薄膜太陽電池技術展望,東京ビッグサイト,2008年10月.

M. HIRAMOTO, “Development of organic p-i-n solar cells,” Prof. Ching Tang Lab.seminar, University of Rochester, Chemical Engineering, Rochester (U.S.A.), November 2008.

平本昌宏,「有機太陽電池の最前線」平成20年度日本化学会東北支部講演会「次世代有機エレクトロニクスデバイス・材料の最前線」東北大学青葉記念会館,2008年11月.

平本昌宏,「有機太陽電池における有機半導体の基礎科学——特徴・作動メカニズムと高性能化へのアプローチ——」情報機構セミナー,大田区産業プラザ,東京,2008年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池に関する最近の技術動向」(社)電子情報技術産業協会薄膜系太陽電池技術調査分科会セミナー,千代田ファーストビル南館,東京,2008年11月.

平本昌宏,「有機系太陽電池実用化開発の現状」第5回集積光デバイス技術研究会——集積光デバイス技術のコンシューマ展開——,大阪大学銀杏会館,2008年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の実用化に向けて」第3回「太陽電池実用化技術研究会」名古屋桜華会館,2008年12月.

平本昌宏,「高純度有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池」日本画像学会シンポジウム「電子写真相材料の新展開」東京発明会館,東京,2008年12月.

平本昌宏,「有機半導体の超高純度化技術と有機太陽電池への応用」故関一彦先生追悼シンポジウム「有機エレクトロニクス関連薄膜・界面の電子構造と電子過程」名古屋大学野依記念学術交流館, 2008年 12月.

平本昌宏,「有機材料の純度と精製方法,物性への影響」大阪大学有機エレクトロニクス研究会 Winter School「有機エレクトロニクスにおける物性値の意味と評価法」神戸しあわせの村, 2008年 12月.

平本昌宏,「有機半導体高純度化技術の有機太陽電池への応用」放射光/表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム(第4回放射光表面科学部会シンポジウム)北海道大学, 2008年 12月.

B-5) 特許出願

韓国特許出願 10-2008-0022605,“ Organic photoelectric conversion film and photoelectric conversion device having the same,” 平本昌宏, Kim, 2008年.

韓国特許出願 10-2008-0049678,“ Organic photoelectric conversion film, and photoelectric conversion device and image sensor having the same,”平本昌宏, Kim, 2008年.

韓国特許出願 10-2008-0108509,“ Photoelectric conversion film, photoelectric conversion device and color image sensor having the photoelectric conversion film,”平本昌宏, Kim, 2008年.

B-6) 受賞,表彰

平本昌宏,国立大学法人大阪大学教育・研究貢献賞 (2006).

平本昌宏,応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会論文賞 (2006).

平本昌宏, JJAP(Japanese Journal of Applied Physics) 編集貢献賞 (2004).

平本昌宏,電子写真学会研究奨励賞 (1996).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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 (1997-1998, 2001-2002).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員 (2002-2003).

Korea-Japan Joint Forum (KJF)—Organic Materials for Electronics and Photonics, Organization Committee Member (2003-).

「有機固体における伝導性・光伝導性および関連する現象」に関する日中合同シンポジウム組織委員 (2007-).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員長 (2008-2009).

学会誌編集委員

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌 編集委員 (2001-2002, 2004-2007).

Japanese Journal of Applied Physics (JJAP) 誌 ゲストエディター (2005).

競争的資金等の領域長等

東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機半導体デバイスの基礎と応用」研究代表者 (2003-2005).

B-10) 競争的資金

基盤研究(C)(2),「高効率有機3層接合型固体太陽電池の開発」平本昌宏(2006年-2007年).

基盤研究(C)(2),「垂直接合型有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2004年-2005年).

基盤研究(C)(2),「分子結晶におけるステップ構造制御と増幅型光センシングデバイス」平本昌宏(2002年-2003年).

基盤研究(B)(2),「有機/金属界面のナノレベル構造制御と光電流増倍デバイス」平本昌宏(1977年-1998年).

特許補完研究プログラム,「光電流増倍現象等を利用したガス検知方法及びガスセンサー」平本昌宏(2003年).

シーズ育成試験,「p-i-n接合型有機固体太陽電池」平本昌宏(2005年).

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージ,「高効率有機固体太陽電池の実用化試験」平本昌宏(2006年-2007年).

科学技術戦略推進機構アカデミアショーケース研究助成,「p-i-n有機太陽電池の開発」平本昌宏(2006年).

(財)関西エネルギー研究基金(KRF)助成,「有機半導体のpn制御とp-i-n有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2008年).

B-11) 産学連携

共同研究(三洋電機)「高純度新規電子供与性材料による高効率有機薄膜太陽電池の作製」平本昌宏(2008年).

共同研究(新日本石油)「有機薄膜太陽電池の研究開発」平本昌宏(2008年).

C) 研究活動の課題と展望

2008年4月に分子研に着任したため,本年度は,有機半導体の超高純度化と有機太陽電池への応用のテーマに集中し,有機薄膜太陽電池研究の立ち上げを最優先とした。有機太陽電池については,以下の予定を考えている。有機半導体を単結晶析出によってイレブンナインまで超高純度化する技術,および,その純度を精確に評価する技術を確立し,多種多様な有機半導体に応用する。近赤外域に吸収を持つ有機半導体に超高純度化技術を応用し,また,3元共蒸着層によって,可視,近赤外域すべてをカバーすることで,短絡光電流(J_{sc})=20-30 mA/cm²を得る。1V程度の大きな開放端電圧(V_{oc})を示す,ドナー/アクセプター有機半導体の組み合わせの系に,超高純度化技術を適用して, J_{sc} を飛躍的に向上させ, V_{oc} が1V程度,かつ, J_{sc} が20 mA/cm²程度のセルを実現する。金属/有機界面をオーミック接合化する技術を確立し,曲線因子(FF)を0.8程度まで増大させる。可視光領域と近赤外領域にそれぞれ感度を持つ2つのセルを積層連結した,波長分割タンデムセルを作製する。

以上の研究とは別に,現在パーコレーションに頼っている共蒸着i層ナノ構造作製を,完全に人工的に自由自在に行うために,ナノインプリントと真空蒸着を融合したナノ構造設計方法を確立し,理想ナノ構造である直立超格子ナノ構造を組み込んだ有機太陽電池の実現を目指す。また,STMを用いた弾道電子放出顕微鏡(BEEM)による,有機/金属界面ナノエネルギー構造の解明を行う。

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) 有機 EL 素子のため有機半導体の開発
- b) 電界効果トランジスタ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) オリゴフルオレンはオリゴフェニレンより平面性が高く、共役がより有効なため、電子親和力が高くなることが期待される。今回、オリゴフルオレンを完全フッ素化し、4量体まで合成した。予想通り電子親和力が非常に高く、薄膜では既存の材料より高い電子移動度と優れたアモルファス性を示した。有機 EL の電子輸送材料、あるいは燐光 EL のホール・エキシトンブロック材料としての応用が今後期待される。
- b) p 型有機半導体であるアントラセン 2 量体は、高いイオン化ポテンシャル (5.6 eV) を有するため、酸化劣化に対する耐性が高い。今回、ゲート絶縁膜表面処理 (オクチルトリクロロシラン:OTS) およびコンタクト抵抗低減 (MoO_x/Au) を施すことにより FET 特性を大幅に改善することができた。これによって素子の移動度は $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ へ向上した。

B-1) 学術論文

K. OHKUBO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, T. TSUZUKI, D. KUMAKI and S. TOKITO, "Synthesis, Structure, and Transport Property of Perfluorinated Oligofluorenes," *Chem. Eur. J.* **14**, 4472–4474 (2008).

N. KOCH, A. GERLACH, S. DUHM, H. GLOWATZKI, G. HEIMEL, A. VOLLMER, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, J. ZEGENHAGEN, J. P. RABE and F. SCHREIBER, "Adsorption-Induced Intramolecular Dipole: Correlating Molecular Conformation and Interface Electronic Structure," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7300–7304 (2008).

I. SALZMANN, S. DUHM, G. HEIMEL, J. P. RABE, N. KOCH, M. OEHZELT, Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, "Structural Order in Perfluoropentacene Thin Films and Heterostructures with Pentacene," *Langmuir* **24**, 7294–7298 (2008).

D. KUMAKI, T. UMEDA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "High-Mobility Bottom-Contact Thin-Film Transistor Based on Anthracene Oligomer," *Org. Electron.* **9**, 921–924 (2008).

B-9) 学位授与

大久保公敬, 「Synthesis, Characterization, and Transport Property of Perfluorinated Oligofluorenes」2008年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

基盤研究(C), 「有機 EL 素子のため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 ディスプレーへの実用化研究」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 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、ウエ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) ビピリジン・ターピリジンの二成分結合型配位子を新たに開発し，コバルト(II)錯体の合成を行った。この研究の目的は，ポルフィリン・コバルト錯体結合化合物の光励起電子移動系を構築するにあたって，コバルト錯体の酸化数が変化しても構造を保持できるキレート型配位子を開発することである。このため，二成分を結合するのみならず，第三の成分を結合する官能基も導入した。メチレン鎖の長さの異なる化合物と，それぞれのコバルト(II)錯体を合成し，期待通り二成分が同じコバルトイオンに配位した単核錯体が得られた。また，電気化学測定から，メチレン鎖の長さによって酸化還元挙動が異なることが示唆された。
- b) 植物の光化学系IIタンパク質複合体の酸素発生部位に合成マンガン錯体を結合する実験を行った。植物から抽出したタンパク質からマンガンイオンを取り除き，合成マンガン錯体を結合させたところ，前年度に開発したトリアリールメシチレントリカルボン酸配位子のマンガン(III)錯体について，高い酸素発生活性が見られた。錯体が結合した際に起きる構造変化を検出するため，配位子にフッ素原子を導入し，¹⁹F NMRを測定したところ，非常に低濃度であるにも関わらず，配位子由来のシグナルが明瞭に観測された。この方法は，光化学系IIと合成金属錯体の相互作用について研究するための強力な手段となることがわかった。
- c) キノン結合 dendrimer・ポルフィリン・ニトロキソドラジカル(TEMPO)が順に結合した三元系分子を合成した。この研究の目的は，これまで展開してきたキノンプール分子の化学と，TEMPO・ポルフィリン・キノンをを用いたアルコールの光酸化反応を組み合わせることであり，アルコールを電子源としたキノンプールの光化学的還元反応を目指している。Dendrimer部分のアミノ基とポルフィリン部分のカルボキシル基を独立に保護・脱保護してキノン・TEMPOをそれぞれ結合することで，三元系分子の合成に成功した。

B-1) 学術論文

T. NAGATA, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, A. A. KHOROBRYKH, V. V. KLIMOV and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-Depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Mn Complexes: A Fluorine-19 NMR Study of the Reconstitution Process," *Photosynth. Res.* **98**, 277–284 (2008).

B-4) 招待講演

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Single-Molecular Quinone Pools: An Approach toward Photosynthetic Energy Conversion from Organic Chemistry," *Photosynthesis in the Global Perspective*, Indore (India), November 2008.

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer," The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, December 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員等

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 Acta, "Photosynthesis" Special Issue, Guest Editor (2006).

Photosynthesis Research, "Recent Perspectives of Photosystem II" Special Issue, Guest Editor (2008).

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, 「化学エネルギー変換論」2008年7月.

B-10) 競争的資金

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), 「人工キノール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(c)が本グループの独自の成果として認知されつつある。光合成の人工モデル系の研究は多いが,キノールを対象としたものは類例がない。還元体キノール(ヒドロキノール)は物質・エネルギー変換の中間生成物として鍵となる化合物であり,この化学を追究することで新しいエネルギー変換の形が見えてくるものとする。

一方,現状の化合物は, dendrimer の構造に依存しており,キノールを間にはさんだ多段階のレドックス反応を駆動するには適していない。異なるレドックス反応を同時進行させるためには,これらが空間的に離れていて間にキノールが存在しているという構造が実現されなくてはならない。このためには,キノールの骨格自体を見直す必要がある。この点については現在鋭意検討中である。

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、昨年度に開発した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法を基に、エナンチオマー過剰率を確定し、またキラルカラムを用いた光学分割法についても確立することができた。これらの知見により、様々なホモキラルバッキーボウルの調製が可能となった。また、本合成法を応用することで、様々なタイプの C_3 対称ホモキラル有機化合物を合成し、ホモキラル空間を有するかご状分子や、螺旋状分子の構築へと展開している。
- 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、ベンジルケトン類の自動酸化型反応や、 α -ヒドロキシ化反応が、金クラスター触媒存在下、穏やかかつ短時間の反応条件で速やかに進行し、またこれらの2形式の反応が、条件を変化することにより選択的に進行することを見いだした。本反応では共酸化剤は空気中の酸素だけであり、従来の反応と比べても環境調和的である。さらに、溶媒として用いるジメチルスルホキシドが効果的な犠牲還元剤として働くことも明らかにした。今後クラスター触媒とスルホキシド類との組み合わせによる酸化システムは、一般的な方法論になることが期待される。

B-1) 学術論文

R. C. S. WONG, M. -L. OOI, H. SAKURAI and S. -W. NG, "Tris[2-(deuteriomethylsulfanyl)phenyl]phosphinedeuteriochloroform 0.125-Solvate," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o898 (2008).

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8592–8593 (2008).

B-4) 招待講演

櫻井英博, 「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」第13回精密合成化学セミナー, 札幌, 2008年1月.

H. SAKURAI, "Synthesis of Homochiral Buckybowl," China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts, Beijing (China), January 2008.

櫻井英博, 「バッキーボウルの合成戦略と展望」グローバルCOE 有機若手ワークショップ, 京都, 2008年2月.

櫻井英博,「金ナノクラスターの特異な反応性:精密合成触媒への模索」九州大学理学府院生企画シンポジウム,福岡,2008年3月.

H. SAKURAI, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), May 2008.

H. SAKURAI, “Small Gold for Green Catalyst,” Chemical Congress-2008, Kathmandu (Nepal), May 2008.

櫻井英博,「有機合成における金属ナノクラスター触媒」第237回触媒化学研究センター談話会,札幌,2008年7月.

櫻井英博,「有機合成におけるメタルナノクラスター触媒」第39回触媒サマーセミナー,箱根,2008年8月.

櫻井英博,「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」福井大学大学院工学研究科セミナー,福井,2008年9月.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters Stabilized with Hydrophilic/Micellar Polymers as *quasi*-Homogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols,” China-Japan Joint Symposium on the Element-Based Molecular Functions, Beijing (China), October 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2008.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang (China), October 2008.

櫻井英博,「有機合成が拓く「バッキーボウル」の科学」東京大学大学院総合文化研究科物性化学ゼミ,東京,2008年10月.

H. SAKURAI, “Synthetic Method for C_3 -Symmetric Homochiral Compounds and its Application to the Preparation of Chiral Buckybowls,” Korea-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts: Chemistry Showcase, Daejeon (Korea), November 2008.

H. SAKURAI, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi (Vietnam), November 2008.

H. SAKURAI, “Synthetic strategy to construct C_3 -symmetric buckybowls, bowl-shaped aromatic compounds,” Department Seminar, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, November 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Anna University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Bharathidasan University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

H. SAKURAI, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum (India), December 2008.

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

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2005–2007).

競争的資金の領域長等

JSPS-INSA 二国間交流事業共同研究 研究代表者 (2008–).

JSPS 若手研究者交流支援事業～東アジア首脳会議参加国からの招へい～ コーディネーター (2008–).

B-8) 大学での講義，客員

総研大アジア冬の学校, 「Chemistry of buckybowls: bowl-shaped aromatic compounds」 2008年12月12日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

基盤研究(B) 「ヘテロフラレン自在合成へのアプローチ」 櫻井英博 (2008年–2010年).

新学術領域研究(研究領域提案型) 「精密有機合成によるカーボン空間の構築」 櫻井英博 (2008年–2012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).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきかけ研究, 「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

バッキーボウルの化学に関しては、いよいよ「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に近づいてきた。当然最先端の有機合成化学による成果も要求されつつも、ナノサイエンスへ導く新たな方法論の創出も同時に進めていかななくてはならないであろう。本領域を担当している各研究者の今後の益々の奮闘を期待する。

金属ナノクラスター触媒の化学は、環境調和型触媒としての可能性を追求する研究と、より本質的な反応過程の理解に関する研究に二分しつつある。両者ともに、外部との共同研究を通じて効果的に進めていきたい。

毎年のことではあるが、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と同時に、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) 大型パイ共役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) 「逐次精密合成法に基づく，単一電子トンネル回路素子の単一分子内集積化」について開拓研究を進めている。その第一段階として，1nm 長級から 40nm 長級にわたる汎用鎖状分子構築ブロック群をこの 10 年間に開発した。この構築ブロック群は，「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)」を装備しており，その官能基変換と逐次接合により，1-100nm 長のパイ共役主鎖中の任意の位置にポテンシャル井戸・障壁，光活性部，プロトン・金属配位部等を導入可能である。第二段階として，「基板表面上の単一巨大分子内の単電子移動過程を律する根幹原理」を系統的に探索するため，上記の基本構築ブロック群から様々な仕様の「基礎データ収集用モデル分子群」を作製，単一分子物性計測グループに供給し，次期モデル分子群の設計戦略についてフィードバックを受けている。今年度の成果は，絶縁被覆付きチオフェンオリゴマーの 288 量体までの合成・単離に成功した。そのパイ共役主鎖長は 110 nm である。これにより，重合法に頼らず逐次合成法のみで，パイ共役分子のサイズをトップダウン型微細加工技術が容易に適用可能なサイズ領域 (> 100 nm) にまで拡張可能なことを初めて例証した。共同研究として(阪大・多田/山田G)，各種ブレイクジャンクション法により単一分子鎖の伝導機構の鎖長依存性について系統的に検討した。分子架橋長を(前回は 1-8 nm)を 10 nm まで拡張して行ったところ，トンネル伝導からホッピング伝導への遷移が約 7nm 長で起こることを示す知見を得た。伝導機構をより詳細に解析するため，伝導度の温度変化につて検討中である。京大・田中Gには，分子パーツとして 1-12nm 長級の汎用構築ブロック群を供給した。京大Gにて発光性分子ユニットとの接合を試みた結果，5nm 長級までの発光ユニット含有オリゴマーの合成に成功した。現在，その 20nm 長級のものについて合成が進行中である。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，本年度は 20nm 長級のアンカーポイント付き被覆型オリゴチオフェンを供給した。
- b) 10-100nm 長の非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子を，物性計測ステージの定位置に，正しい配向・配座で設置する技術を確立することは，真実な計測実験を実施するための前提条件である。そのため，分子主鎖に非周期的な凸凹を意図的に導入し，「鍵と鍵穴原理」にて，基板表面上で適材分子が適所に自発的に定序配列化する方法論の開拓を行っている。今年度は，側鎖アルキル鎖の導入により，長方形，及びオフセット付き長方形に形状制御したチオフェン六量体分子群について，銀(110)基板表面上での配列様式を高分解能 STM 観測により検討した(横浜市大・横山Gとの共同研究)。結果，分子形状の長方形からのズレの程度(オフセット比)に応じて，分子集合形態に系統的な変化が生じることが分かった。より大型な分子において凸凹形態制御を行った場合について 現在検討中である。

B-1) 学術論文

R. YAMADA, H. KUMAZAWA, T. NOUTOSHI, S. TANAKA and H. TADA, “Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires,” *Nano Lett.* **8**, 1237–1240 (2008).

F. NISHIYAMA, K. OGAWA, S. TANAKA and T. YOKOYAMA, “Direct Conformational Analysis of a 10 nm Long Oligothiophene Wire,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5272–5275 (2008).

T. YOKOYAMA, S. KURATA and S. TANAKA, “Isomeric Discriminating and Indiscriminating Assembly of Adsorbed Oligothiophenes on Ag(110),” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12590–12593 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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) 競争的資金

基盤研究(C), 「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), 「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), 「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

かつては「もっとデカイ分子をつくれよ～」とのプレッシャーが単一分子物性研究軍団からきていたが、現在は状況が反転。「1–100nm 長のパイ共役主鎖中のお望みの位置に、ポテンシャル井戸・障壁、光活性部、プロトン・金属配位部なんかを導入できるけど、どないでっか？」と攻めるフェーズとなっている。重合法では構築不可な非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子の精密合成の進展は、Ni やPd 触媒によるパイ共役系間の精密カップリング技術、MALDI-TOF Mass による巨大分子の迅速構造決定技術の賜物であり、いずれも本邦発の必殺技である。この地場ネタで世界をブッチギる……はずであったが、思わぬ障害に直面した。分子物性研究分野に「規格外の巨大分子」を取り扱うノウハウの蓄積が無いことである。各業界の「典型分子(大抵は、市販分子)」とやらに“徹底的”に特化してしまった分子計測技術は、無差別級の闘いでは対応力不足である。計測研究の若手レスラーには、未知の強豪分子とデスマッチで闘えるよう「腕白でもいい、遅く育って欲しい」ものである。一方、分子開発業界においては「規格外の巨大分子」を必死のバッチで多段階合成するという気風が失われてきた。ウチの技術を移転する先が無いではないか。困った。

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) 弱い分子間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) 新しい機能性電子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) 以前より，クロラニル酸を用いた新しい分子集合体の構築を検討してきたが，今回，クロラニル酸 - 4-クロロピリジン錯体の結晶構造中に分子間 O-H...O，N-H...O，N...Cl 相互作用により形成される二次元格子状分子ネットワーク構造を見出した。また，ピ(チアジアゾロピリジリデン)誘導体とクロラニル酸との錯体では分子間 S...O ヘテロ原子相互作用と O-H...N 水素結合とによって結ばれた無限の一次元分子テープ構造が構築された。ヘテロ原子間相互作用の理論的研究はこれまでほとんど知られていないことから，上述の系やモデル化合物において MP2 法等の電子相関をも考慮した高いレベルの計算方法による S...O 相互作用の理論的解析を行いその本質を探った。
- b) 4,5-ジアザフルオレン，1,3,4-オキサジアゾール，チオフェン，ナフタセンジオン，ペンタセンなどのヘテロ環および芳香環骨格を持つ新しい機能性分子を合成・開発し，その構造ならびに機能性について検討したところ，いずれも有用な知見を得た。1,3,4-オキサジアゾール誘導体は EL 素子の電子輸送材料としてすぐれた特性を示した。また β ,13-ジアリールペンタセン誘導体は光照射により効率良く酸素の付加・脱離反応を行い，有機半導体層作製技術への応用が期待される。

B-1) 学術論文

M. TOMURA, "(E)-2-(2,6-Dichlorophenyl)-2-(phenylimino)acetamide," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o170–o171 (2008).

M. TOMURA, H. YAMAGUCHI, K. ONO, M. KAIDEN and K. SAITO, "6,11-Dihydroxynaphthacene-5,12-dione," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o172–o173 (2008).

K. ONO, M. TOMURA and K. SAITO, "Diethyl 2,3-Dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxine-5,7-dicarboxylate," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o468–o468 (2008).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "3,8-Bis(4-chlorophenyl)-4,7-dimethyltricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7-diene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o545–o545 (2008).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Crystal Structure of 4-Cyanopyridinium Hydrogen Chloranilate," *Anal. Sci.* **24**, x31–x32 (2008).

M. KUJIME, C. IZUMI, M. TOMURA, M. HADA and H. FUJII, "Effect of a Tridentate Ligand on the Structure, Electronic Structure, and Reactivity of the Copper(I) Nitrite Complex: Role of the Conserved Three-Histidine Ligand Environment of the Type-2 Copper Site in Copper-Containing Nitrite Reductases," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6088–6098 (2008).

K. ONO, K. TSUKAMOTO, M. TOMURA and K. SAITO, "1,4-Bis[(2,6-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o1069–o1069 (2008).

K. ONO, H. ITO, A. NAKASHIMA, M. UEMOTO, M. TOMURA and K. SAITO, "Synthesis and Properties of Naphthalene Trimers Linked by 1,3,4-Oxadiazole Spacers," *Tetrahedron Lett.* **49**, 5816–5819 (2008).

K. ONO, T. HIEI, M. TAJIKA, M. TOMURA, K. SAITO, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis of 6,13-Dithienylpentacenes by Photolysis of Their Endoperoxides," *Lett. Org. Chem.* **5**, 522–526 (2008).

M. TOMURA, "Theoretical Study for a Complex of 1,2,5-Thiadiazole with Formic Acid," *THEOCHEM* **868**, 1–5 (2008).

K. ONO, M. TOMURA and K. SAITO, "5,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,8-bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]-5H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dipyridine," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o2183–o2183 (2008).

M. TOMURA, K. ONO and Y. YAMASHITA, "Crystallographic and Theoretical Studies of 4,4'-Dimethyl-7,7'-bi([1,2,5]thiadiazolo[3,4-*b*]pyridylidene)–Chloranilic Acid (1/1) with Intermolecular O–H⋯N Hydrogen Bonds and S⋯O Heteroatom Interactions," *Struct. Chem.* **19**, 967–974 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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, 水素結合だけではなく, ヘテロ原子間相互作用・C–H⋯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。さらに, 合成された分子の分子配列を決定づけているこれらの分子間相互作用の理論的な精密解析を行い, 得られた情報に基づいてその構造や機能を理解すると共に, これらの構造を再現しうる高速計算手法の開発を通じて, 結晶構造の計算化学的な予測方法を探求することを最終的な目的としたい。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, 「新しい機能性電子ドナーおよびアクセプター分子の開発」の研究課題も続行する。加えて, 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。