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，ナノ構造体

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) 銅アセチリド系化合物を前駆体とした金属ナノ触媒の創成
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高機能の炭素材料は，表面積が大きく，化学的に安定なグラファイト構造に富んだ多孔性のナノ構造体としての性質を有するが，これは高分子の焼結によって作られることが多い。しかしながら，この方法では不安定な結合を多く含み，単体のサイズも小さいことから，化学的に安定で電気伝導性に優れ，さらに究極的な広い表面積を有するメソ多孔体の創成が求められてきた。これは，最近の高性能な2次電池・空気電池・そして燃料電池にとって不可欠の要素であるが，同時に高いコストパフォーマンスも要求される。我々は，平均径2 nmの細孔を持ち，壁が主としてグラフェン単層で出来ているため BET 比表面積が 2000 m²/g に及ぶ Mesoporous Carbon Nano-Dendrite (MCND) を発表したが，更に大きなメソ細孔を有する炭素の開発を行った。銅アルキルアセチリド分子は $(R-C\equiv C-Cu)_n$ で示されるように，4個の分子がユニットとなってアルキル基を外に向け4個の銅原子が1サイクルらせんとなってクラスターユニットからなるらせんワイヤー超分子を形成する。このワイヤー分子が疎水性相互作用によって束状となりワイヤー結晶を生成する。このワイヤー結晶をランダムに集積させ，200 °C以上の温度に加熱すると炭素と銅ナノ粒子の混合物への偏析反応が起き，ワイヤー同士が接触していた部位は炭素の化学結合で繋がり，アルキル基はガスとなって飛んで行く。これは空隙を発生するが，さらに，真空加熱によって銅を昇華させると銅部分が空孔となり，銅の逃げ道が外部へ通じる開口部となる。この脱銅反応を 1400 °C 以上の加熱，或いはマイクロ波加熱すると銅との相互作用が手伝って炭素は3層程度のグラフェン壁に変換される。このようにして得られた「多層グラフェン壁を持つ炭素ナノ構造体」の大きさは厚さ数ミクロンで幅がほぼ数百ミクロンの大きさになる。平均細孔径は6 nm程度であり，この中にシリコンを担持するが，樹間空間にほぼ10 nm厚のシリコンナノテープ，ナノシート，ナノワイヤーも生成する。シリコン中には大量のリチウムを吸蔵させることが可能であり，これがナノシリコンであるため，短時間に大量のイオンを吸収・放出させることが可能である。我々は，このシリコン担持を高密度に行う，ライデンフロスト現象を応用した単純な方法によりシリコンナノ構造体のメソ空孔への担持と薄い銅薄膜表面を持つ様々なシリコンナノ構造体の作成に成功し，大量で極めて安価に大容量リチウムイオン2次電池負極を製造する道を開いた。
- b) 金属ナノ粒子は構成原子のうち表面および表面近傍に占める割合が非常に高いため，高活性な表面触媒になると期待されている。しかしながら 活性な表面は非常に酸化されやすく触媒への応用は金や白金といった安定な金属元素に限られている。本研究では，銅アセチリド系化合物を前駆体とすることで，触媒へと応用可能な銅ナノ粒子を得ることを試みた。アセチリド化合物を真空中で 100~200 °C 程度に加熱を行うと，銅元素と炭素への偏析反応が進行し直径4~10 nmの銅ナノ粒子を得ることができた。さらに，解離反応で生成した有機分子は銅ナノ粒子表面を覆い，酸化に対する保護膜も同時に作成できる

特徴がある。1～2時間程度の空気への暴露では銅ナノ粒子は金属表面を維持している一方、保護膜は程よく柔軟であり触媒反応における反応分子や生成分子を通過させることもできる。実際に、水素吸蔵反応や水性ガスシフト反応における触媒として利用できることを確認した。銅アセチリド化合物を前駆体として理想的な金属ナノ触媒を作成することに成功したといえる。

- c) 代表的な導電性分子である tetrathiafulvalene (TTF) がエチニル基により磁性遷移金属イオンへと直接配位した新規錯体 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-5\text{-methyl-4'5'-ethylene-dithio-TTF})_2]^+ (1^+)$ を合成するとともに、溶液中で電解酸化を行うことで磁性結晶 $(1)[\text{X}]_2(\text{MeCN})(\text{PhCl})_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) を得ることに成功した。本結晶中では隣接する錯体間で配位子を重ねるような構造をとっており、TTF 骨格は二量体を構築している。また電解により生じた二量体1つあたり +1 の電荷はこの二量体内で非局在化しており、部分酸化状態が実現している。磁気構造的には $S = 3/2$ の CrCyclam ユニットと $S = 1/2$ の二量体が交互に並び、その間がエチニル基で接続されたフェリ鎖が基本となっており、磁化率の測定結果から鎖内には $2J = -30 \text{ K}$ と非常に大きな交換相互作用が働いていることが明らかとなった。この強い相互作用は Cr^{3+} と TTF 二量体という二つのスピン源の間がエチニル基で直接結合していることに由来している。鎖間にも二量体同士が接することにより弱い相互作用が働いており、本物質は 23 K という高い転移温度を持つ弱強磁性体であった。

B-1) 学術論文

K. OHASHI, K. INOUE, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, "A Molecular Picture of Metal Ion Solvation: Infrared Spectroscopy of $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ in the Gas Phase," *J. Mol. Liq.* **147**, 71–76 (2009).

Y. HARADA, C. OKABE, T. KOBAYASHI, T. SUZUKI, T. ICHIMURA, N. NISHI and Y.-Z. XU, "Ultrafast Intersystem Crossing of 4-Thiothymidine in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 480–484 (2010).

B-4) 招待講演

西 信之, 「グラフェン壁を持つメソ多孔性炭素ナノ構造体の創成とその応用」 社団法人新化学発展協会高選択性反応分子会講演会, 新化学発展協会, 2010年10月.

西 信之, 「クラスター科学とコロイドおよび界面化学との接点: Part 1: 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—: Part 2: グラフェン壁を持つ肺胞状炭素の創成とその蓄電池への応用」 日本化学会コロイド化学部会, 日本化学会館, 東京, 2010年11月.

B-5) 特許出願

特願 2010-179686, 「炭素ナノ構造体, 金属担持炭素ナノ構造体, リチウムイオン2次電池, 炭素ナノ構造体の製造方法, 及び金属担持炭素ナノ構造体の製造方法」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010年.

特願 2010-207936, 「炭素ナノ構造体」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010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).

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).
西條純一, 分子科学会平成21年優秀講演賞 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ナノ学会第8回大会主催 (2010年5月13日-15日, 岡崎コンファレンスセンター)

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 (2007.4-2010.3).

日本学術振興会特別研究員等審査会委員 (2008-2009, 2010-).

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

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(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).

B-11) 産学連携

共同研究(株)デンソー) 西 信之 (2010年).

共同研究(日産自動車(株)) 西 信之 (2010年).

共同研究(新日鐵化学(株)) 西 信之 (2010年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室は2011年3月までで解散となり, それぞれのメンバーが新しい環境で新たな活動を展開する予定である。

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) 一光子・二光子紫外光電子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，NH₃ による表面化学処理により不活性化した Si(111) 表面上に成長させた強磁性 Fe 薄膜の STM，MOKE，XMCD による構造や磁気特性評価，磁性金属フタロシアニン薄膜の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。また，金属フタロシアニンの X線磁気円二色性の理論解析にも着手した。
- b) 2006 年に我々が発見した，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，超高速時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発してきた。今年度は新たに自然円二色性を利用したキラル顕微鏡の開発に着手した。

B-1) 学術論文

H. YOSHIKAWA, S. HAMANAKA, Y. MIYOSHI, Y. KONDO, S. SHIGEMATSU, N. AKUTAGAWA, M. SATO, T. YOKOYAMA and K. AWAGA, "Rechargeable Batteries Driven by Redox Reactions of Mn₁₂ Clusters with Structural Changes: XAFS Analyses of the Charging/Discharging Processes in Molecular Cluster Batteries," *Inorg. Chem.* **48**, 9057–9059 (2009).

Y. TAKAGI, K. ISAMI, I. YAMAMOTO, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Structure and Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films on Cu(001)," *Phys. Rev. B* **81**, 035422 (8 pages) (2010).

H. IRIE, T. SHIBANUMA, K. KAMIYA, S. MIURA, T. YOKOYAMA and K. HASHIMOTO, "Characterization of Cr(III)-Grafted TiO₂ for Photocatalytic Reaction under Visible Light," *Appl. Catal. B* **96**, 142–147 (2010).

I. YAMAMOTO, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, "Spin Reorientation Transitions of Ni/Pd(111) Films Induced by Fe Deposition," *Phys. Rev. B* **81**, 214442 (7 pages) (2010).

T. NAKAGAWA, I. YAMAMOTO, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, "Magnetic Circular Dichroism Study of Ultrathin Ni Films by Threshold Photoemission and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181**, 164–167 (2010).

K. HILD, G. SCHÖNHENSE, H. J. ELMERS, T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, K. TARAFDER and P. M. OPPENEER, "Energy- and Angle-Dependent Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism from an Ultrathin Co/Pt(111) Film," *Phys. Rev. B* **82**, 195430 (11 pages) (2010).

K. NAKATSUJI, Y. TAKAGI, Y. YOSHIMOTO, T. IIMORI, K. YAJI, K. TOMATSU, Y. HARADA, T. TAKEUCHI, T. TOKUSHIMA, Y. TAKATA, S. SHIN, T. ISHIKAWA and F. KOMORI, "Polarization Dependent Soft X-Ray Emission Spectroscopy of Cobalt Nano-Islands on a Nitrogen-Adsorbed Cu(001) Surface," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181**, 225–228 (2010).

B-4) 招待講演

中川剛志, 「レーザー光電子磁気円二色性顕微鏡の開発と磁性超薄膜研究への応用」第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚, 2010年3月.

中川剛志, 「閾値光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.

中川剛志, 「短パルスレーザー光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」放射光学会若手研究会「顕微分光の最先端」東京, 2010年8月.

横山利彦, 「紫外およびX線磁気円二色性による磁性薄膜表面の磁気特性評価」応用物理学会第16回シリサイド系半導体研究会「シリサイド微細構造の利用と関連評価技術」長崎, 2010年9月.

横山利彦, 「Mn フタロシアニン / 強磁性薄膜の相互作用と Mn-L 吸収端 XMCD」日本表面科学会放射光表面科学部会・SPRING-8 利用者懇談会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 東京, 2010年12月.

T. NAKAGAWA, "Magnetic Domain Imaging of Ultrathin Films Using Laser-PEEM," The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe (Japan), October 2010.

B-6) 受賞, 表彰

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

高木康多, 日本物理学会第2回若手奨励賞受賞 (2008).

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

学協会役員等

Executive Committee member of the International X-ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

日本化学会関東支部幹事 (1999–2001).

日本 XAFS 研究会幹事 (2001–2007, 2010–).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

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).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2010).

日本放射光学会年会組織委員, プログラム委員 (2005).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2010–).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009).

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–), 同
化学材料分科会委員長 (2005–2009).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2000–2002, 2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

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

総合研究大学院大学物理科学研究科，「物性化学」2010年後期.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A)，「キラル光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2010年–2012年).

科研費挑戦的萌芽研究，「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」横山利彦 (2008年–2009年).

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費特定領域計画研究，「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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

B-11) 産学連携

共同研究，富士フィルム株式会社，「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦 (2010年).

受託研究，日本学術振興会学術システム研究センター・学術動向等の調査研究「シンクロトロン放射光の化学への応用に関
する学術動向の調査研究」横山利彦 (2010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、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。今年度から、全く新たな展開として、自然円二色性光電子分光・光電子顕微鏡の開発に着手した。これまでのキラル顕微鏡は光学顕微鏡レベルであり、成功すれば全く例のない新しい顕微鏡として大きな成果が期待できる。

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) 金属錯体の表面固定化による新規固定化金属錯体触媒の構築と in-situ 構造解析
- b) 酵素インスパイアードモлекуラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- c) 燃料電池電極触媒の燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 構造解析
- d) In-situ 空間分解 XAFS 計測法の開発と in-situ 触媒構造解析への展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 複数の金属による表面での協同触媒作用の発現を目指して，Ir ダイマーや Mn₄ 核クラスター，Re クラスター，Ru₃ 核クラスター等の金属クラスターをシリカやアルミナ等の酸化物表面に固定化して，新しい複核金属触媒活性構造を表面に創出した。FT-IR，固体 NMR，XPS，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の構造解析法により，表面における触媒活性構造を明らかにした。
- b) 表面の固定化金属錯体の配位子を鏑型分子とした表面モлекуラーインプリンティング法を発展させ，インプリント空間内部に分子認識サイトを有する新しいモлекуラーインプリンティング触媒を設計した。
- c) Pt 及び Pt 系合金ナノ粒子カソード触媒の燃料電池作動条件下での in-situ XAFS 測定を行い，Pt 系触媒の溶出過程の構造解析を行った。
- d) X線マイクロビームを用いた走査型空間分解 XAFS 法のための in-situ XAFS 測定セルを開発し，Ni 触媒粒子の空間分解 XAFS 構造解析を行った。

B-1) 学術論文

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Layered Materials with Coexisting Acidic and Basic Sites for Catalytic One-Pot Reaction Sequences," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7944–7945 (2009).

M. TADA, S. MURATSUGU, M. KINOSHITA, T. SASAKI and Y. IWASAWA, "Alternative Selective Oxidation Pathways for Aldehyde Oxidation and Alkene Epoxidation on a SiO₂-Supported Ru Monomer Complex Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 713–724 (2010).

S. ICHIKAWA, T. SEKI, M. TADA, Y. IWASAWA and T. IKARIYA, "Amorphous Nano Structured Silicas for High-Performance Carbon Dioxide Confinement," *J. Mater. Chem.* **20**, 3163–3165 (2010).

M. TADA, Y. UEMURA, R. BAL, Y. INADA, M. NOMURA and Y. IWASAWA, "In-situ Time-Resolved DXAFS for the Determination of Kinetics of Structural Changes of H-ZSM-5-Supported Active Re-Cluster Catalyst in the Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂," *J. Phys. Chem. C* **12**, 5701–5706 (2010).

T. TANIKE, M. TADA, R. COQUET, Y. MORIKAWA, T. SASAKI and Y. IWASAWA, "A Novel Mechanism for Spectator CO-Mediated Reaction with Unique *cis*-(NO)₂ Dimer on a Co²⁺-Dimer/ γ -Al₂O₃ (110) Model Catalyst: Density Functional Theory Calculations," *J. Mater. Chem.* **20**, 3163–3165 (2010).

M. TADA, "Surface-Mediated Design and Catalytic Properties of Active Metal Complexes for Advanced Catalysis Creation," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 855–876 (2010).

B-3) 総説, 著書

唯美津木, 「放射光が拓く触媒科学」*学術の動向* 8月号, 12-17 (2010).

唯美津木, 「モレキュラーインプリンティング金属錯体触媒の展開」*化学と工業* 9, 722-723 (2010).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「選択反応制御のための分子レベル触媒表面設計とリアル系触媒の動的構造解析」*理化学研究所ナノサイエンス研究施設交流会*, 埼玉, 2010年3月.

唯美津木, 「選択触媒機能創出を目指した表面触媒活性構造の構築」*第3回豊田中央研究所 - 分子科学研究所研究交流会*, 愛知, 2010年3月.

唯美津木, 「in-situ 時間分解 XAFS による固体触媒の動的構造解析」*日本セラミックス協会 2010 年会*, 東京, 2010年3月.

M. TADA, “Design of Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts on SiO₂,” 第90回日本化学会 Asian International Conference—Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry, Inorganic Chemistry—, 大阪, 2010年3月.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene on a Novel Re Catalysts Supported on HZSM-5 Zeolite,” Catalysis Research Center, Hokkaido University 及び Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft 共催「サステイナブル社会を目指した触媒化学・表面科学シンポジウム」, 札幌, 2010年4月.

唯美津木, 「酵素インスパイアード触媒表面の創出と選択触媒反応制御」*ナノ学会第8回大会「未来を拓くナノサイエンス: 理学, 工学, 医学へのひろがり」* 岡崎, 2010年5月.

唯美津木, 「放射光を用いた in-situ 時間分解 XAFS による触媒構造の動的解析」*化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会*, 東京, 2010年5月.

唯美津木, 「選択触媒機能を生み出す高活性金属構造の分子レベル設計と構造解析」*東北大学理学部化学科一般雑誌会*, 仙台, 2010年5月.

唯美津木, 「選択触媒機能制御を目指した固体触媒表面の分子レベル設計」*理化学研究所ワークショップ*, 浜名湖, 2010年5月.

M. TADA, “In-situ Time-resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis,” The 5th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSTR), Pohang (Korea), July 2010.

M. TADA, “Advanced Design of Supported Metal-Complex Catalysts for Selective Oxidation Catalysis,” (KEYNOTE LECTURE), 1st International Conference on Molecular and Functional Catalysis, Singapore (Singapore), July 2010.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and Oxygen on Supported Re-Pt Catalysts,” RSC-CSJ Joint Symposium, London (U.K.), July 2010.

M. TADA, “Structures and Catalytic Performances of Oxide-Supported Ir-Dimer Catalysts,” 8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Xianyang (China), August 2010.

唯美津木, 「固体触媒表面の分子レベル設計と動的触媒構造解析」*新化学発展協会講演会*, 東京, 2010年8月.

唯美津木, 「固定化金属錯体を用いた酸素の活性化」*第60回錯体化学討論会*, 大阪, 2010年9月.

S. MURATSUGU, “Surface Design of A Molecularly Imprinted Ru Complex for Catalytic Regioselective Epoxidation of Limonene using O₂,” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka (Japan), September 2010.

M. TADA, “Preparation and Structures of New Ir Dimer and Monomer Supported on Oxide Surfaces for Transfer Hydrogenation Catalysis,” 総研大海外レクチャー in バンコク「第一回 CU-IMS ジョイントシンポジウム」, Bangkok (Thailand), October 2010.

唯美津木,「リアル系固体触媒の分子科学」分子研所長招聘研究会「2020年の物質分子科学を語る」岡崎, 2010年12月.
S. MURATSUGU, “Design of Surface Molecularly Imprinted Ru Catalysts for Regioselective Epoxidation of Limonene,” JSPS-DST Asian Academic Seminar 2010, Kolkata (India), November 2010.

M. TADA, “Design and Catalytic Performances of Supported Metal-Complex Catalysts on Oxide Surfaces,” The 9th JOM symposium “Frontiers in Organometallic Chemistry” (PACIFICHEM 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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).

唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).

唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).

唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).

S. MURATSUGU, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry *Dalton Transactions* Poster Prize (2009).

邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

邨次 智, 日本化学会優秀講演賞(学術)(2010).

唯美津木, 触媒学会若手優秀講演賞 (2010).

S. MURATSUGU, The Royal Society of Chemistry Poster Prize (2010).

唯美津木, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2010).

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-).

触媒学会表面化学と触媒設計の融合研究会世話人 (2009-).

触媒学会西日本地区幹事 (2010-).

日本放射光学会放射光サイエンス将来計画特別委員会委員 (2010-2011).

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).

第89回日本化学会春季年会特別企画企画担当 (2008–2009).

International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Program Committee Member (2009–2010).

ナノ学会第8回大会実行委員会委員 (2009–2010).

International Symposium on Surface Science—Focusing on Nano-, Green, and Biotechnologies— (ISSS-6), Program Committee Member (2010–2011).

学会誌編集委員

Catalysis Letters, Editorial Board Member (2010–).

Topics in Catalysis, Editorial Board Member (2010–).

Catalysis Science & Technology, Editorial Board Member (2010–).

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費, 「表面モレキュラー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).

科研費若手研究(B), 「モレキュラー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).

科研費特定領域研究「配位空間の化学」(公募研究)「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).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」(計画研究)「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).

科研費若手研究(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).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業研究シーズ探索プログラム(物質・機能探索分野)「酵素インスパイアード触媒表面の創製によるテイラーメイド触媒反応空間の設計と選択触媒反応制御」 唯美津木 (2010年).

科研費新学術領域研究「配位プログラム」(公募研究)「テンプレート電気化学法を駆使した合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製」 邨次 智 (2010年–2011年).

科研費新学術領域研究「分子活性化」(計画研究)「固体表面での高反応性活性構造の創出と触媒的高効率物質変換」 唯美津木 (2010年–2014年).

NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析, 「時空間分解 X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」 唯美津木 (2010年–2012年).

B-11) 産学連携

(株)本田技研研究所四輪開発センター, 「In-situ XAFS 法を用いた燃料電池の構造解析研究」 唯美津木 (2009年–2010年).
井上科学振興財団井上リサーチアワード, 「分子認識能を組み込んだ表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒の設計による触媒反応の精密制御法の構築」 唯美津木 (2009年–2011年).

化学技術戦略推進機構萌芽技術研究奨励金,「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」唯美津木(2009年-2011年).

C) 研究活動の課題と展望

目的の物質のみを効率良く合成するための新しい固体触媒表面の分子レベル設計のために、金属錯体の表面固定化、孤立化、表面空間化学修飾、表面モレキュラーインプリンティング等の独自に考案した触媒表面設計法により、固体表面上に電子的、立体的に制御された新規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を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMRやEXAFSにより明らかにすることで、表面の触媒活性構造とその触媒作用の相関を分子レベルで解明したい。

また、放射光硬X線を用いたin-situ時間分解XAFS、in-situ空間分解XAFS法の開発に取り組んでいる。触媒反応が効率良く進行する場合(in-situ)で実高活性触媒の働き(時間情報)や空間的な情報を計測することにより、新規触媒機構の提案や固体触媒に内在する新現象の解明を行いたい。

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

電子間クーロン斥力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) 電荷秩序相に隣接する金属相の電子状態の特徴は電荷密度ゆらぎである。対称性の高い θ -(BEDT-TTF)₂Xでは、金属相において短距離電荷秩序に由来する構造ゆらぎがX線散漫散乱で観測されている。 α -(BEDT-TTF)₂Xの金属相ではこのような構造ゆらぎをX線回折で観測することができないが、振動分光法を用いれば、電荷密度の時間度ゆらぎを観測することができる。このような観点から α -(BEDT-TTF)₂I₃の金属相における電荷密度ゆらぎの相関時間を求めた。そして、相関時間が長い事からこのゆらぎは金属相において様々な配列の短距離電荷秩序が熱励起されている事に由来すると解釈した。この解釈は遠赤外領域の光学伝導度にドローデ応答が観測されない事で裏付けられた。この他、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂の相転移に同位体効果のある事を見出し、この物質でポーラロン効果が働いていることを明らかにした。さらに、電荷秩序状態にある物質の電子遷移に現れる特徴的な窪み(dip)がC=C伸縮振動の倍音であり、なぜ電荷秩序状態でのみ現れるかを理論的に明らかにした。
- 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。この種の物質は電子が整列する事に起因して自発分極が発生する事から電子強誘電体と呼ばれている。今年度は α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂のSHG信号を丁寧に測定し直し、相転移温度210 Kより低温の160 Kから自発分極が急速に発達する事を見出した。160 Kの異常は比熱でも観測された。また、低温で自発分極が飽和せず、発散する様に振舞う異常な現象を見出した。さらに、圧力と共に二つの相転移温度が融合することも見出した。

B-1) 学術論文

H. NAKAYA, K. ITHO, Y. TAKAHASHI, H. ITOH, S. IWAI, S. SAITO, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Terahertz Responses of High-Temperature Metallic Phase and Photoinduced Metallic State in Ferroelectric Charge-Ordered Organic Salt," *Phys. Rev. B* **81**, 15511 (6 pages) (2010).

K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA and K. YAKUSHI, "Direct Observation of Ferroelectric Domains Created by Wigner Crystallization of Electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]₂I₃," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122901 (3 pages) (2010).

T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMOCHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI, G. SAITO and K. TANAKA, "Tuning of Multi-Instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆," *Chem. Mater.* **22**, 3121–3132 (2010).

S. HIROSE, A. KAWAMOTO, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Reexamination of ^{13}C -NMR in $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$: Comparison with Infrared Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **81**, 205107 (6 pages) (2010).

Y. YUE, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, C. NAKANO, K. YAKUSHI, S. YAMADA, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO, “Non-Uniform Site Charge Distribution and Fluctuation of Charge Order in the Metallic State of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$,” *Phys. Rev. B* **82**, 075134 (8 pages) (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, K. KOBAYASHI, K. MASUDA, T. SASAKI, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, J. S. BROOKS, D. JEROME, K. BECHGAARD, M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. NOGAMI and R. KATO, “Field-Induced Successive Phase Transitions in the CDW Organic Conductor HMTSF-TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103702 (4 pages) (2010).

K. KAWAKAMI, T. FUKATSU, Y. SAKURAI, H. UNNO, H. ITOH, S. IWAI, T. SASAKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and K. YONEMITSU, “Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge Ordered Organic Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (4 pages) (2010).

A. SHIMIZU, T. KUBO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. SHIOMI, K. SATO, T. TAKUI, Y. HIRAO, K. MATSUMOTO, H. KURATA, Y. MORITA and K. NAKASUJI, “Alternating Covalent Bonding Interactions in One-Dimensional Chain of Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekule Structures,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14421–14428 (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

R. MORGUNOV, A. DMITRIEV, A. CHERNENKAYA, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and Y. TANIMOTO, “Charge Order–Disorder Phase Transition Detected by EPR in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S138–S140 (2010).

T. HIEJIMA, S. YAMADA, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF) $_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ with $\text{M} = \text{K}$ and NH_4 at Low Temperature—the Charge Ordering Fluctuation with Breaking of the Inversion Symmetry,” *Physica B* **405**, S153–S156 (2010).

M. HIGA, R. KONDO, A. MURATA, S. KAGOSHIMA, H. NISHIKAWA and K. YAKUSHI, “Electronic States of Organic Quasi-Two Dimensional Conductor β' -(DODHT) $_2\text{PF}_6$: Charge Ordering and Superconductivity,” *Physica B* **405**, S172–S175 (2010).

Y. YUE, K. YAMAMOTO, C. NAKANO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO, “Order–Disorder Type of Charge-Ordering Phase Transition in Narrow-Bandwidth Compound, α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S232–S236 (2010).

T. YAMAMOTO, Y. NAKAZAWA, R. KATO, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. S. AKUTSU, H. YAMAMOTO, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY, “Charge Fluctuation of the Superconducting Molecular Crystals,” *Physica B* **405**, S237–S239 (2010).

K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA, C. NAKANO and K. YAKUSHI, “Inhomogeneous Ferroelectric Polarization in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$ Revealed by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *Physica B* **405**, S363–S364 (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Transport Properties of HMTSF-TCNQ up to 8 GPa and a Novel Hysteresis and Quantum Oscillatory Behavior in Magnetoresistance in Magnetic Field up to 31 Tesla,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012064 (5 pages) (2010).

K. TAKEDA, S. SASAKI, J. HAYASHI, S. KAGAMI, I. SJOROTANI and K. YAKUSHI, “X-Ray and Optical Studies of One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)Pd(II), Pd(dmg)₂ at High Pressures,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012065 (5 pages) (2010).

T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and K. TANAKA, “Metal–Insulator Transition of Alloyed Radical Cation Salts, (Me_xEDO-TTF)₂PF₆,” *Physica B* **405**, S45–S48 (2010).

Y. NAKANO, T. NISHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCHI, “Synthesis, Crystal Structure, and Physical Property of Radical Cation Salt of 2-(thiopyrana-4-ylidene)-4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole (TP-EDTT): (TP-EDTT)₂SbF₆,” *Physica B* **405**, S49–S54 (2010).

X. F. SHAO, Y. NAKANO, G. SAITO, K. YAKUSHI, S. KOSHIHARA, K. TANAKA and H. YAMOCHI, “The Effect of a Methyl Group Incorporated in EDO-TTF,” *Physica B* **405**, S75–S78 (2010).

K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Successive Bi-Stable Quantum Phases in HMTSF-TCNQ Induced by Field-Sweep,” *Physica B* **405**, S111–S112 (2010).

K. KODAMA, M. KIMATA, Y. TAKAHIDE, T. TERASHIMA, H. SATSUKAWA, A. HARADA, K. HAZAMA, S. UJI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Non-Linear Current–Voltage Characteristics in α -(BEDT-TTF)₂I₃,” *Physica B* **405**, S176–S178 (2010).

Y. NAKANO, Y. MISAKI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCHI, “Charge Disproportionation in Semiconducting θ -Type Salt of BTM-TTP,” *Physica B* **405**, S198–S201 (2010).

B-3) 総説, 著書

K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Second-Harmonic Generation Study of Ferroelectric Organic Conductors α -(BEDT-TTF)₂X (X = I₃ and I₂Br),” in *Molecular Electronic and Related Materials—Control and Probe with Light*, T. Naito, Ed., Transworld Research Network; Kerala, 185–201 (2010).

B-4) 招待講演

K. YAKUSHI, “Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂,” ISSP-MDF “Spin-related phenomena in organic materials,” Kashiwa (Japan), July 2010.

K. YAKUSHI, “Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂,” 10th Japan–China Joint Symposium, “Conductive and photo-conductive organic solids and related phenomena,” Kyoto (Japan), October 2010.

山本 薫, 「電荷秩序による有機導体の強誘電相転移」日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.

山本 薫, 「 α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂ 塩の強誘電体転移に対する圧力効果」研究会「相関電子系における電荷秩序と誘電異常」東京, 2010年11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, 10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, 2010).

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).

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).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985-1986).

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学研究科, 「物性化学」 2010年10月-11月.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

科研費基盤研究(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).

科研費特定領域研究, 「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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(C), 「分子導体における電荷密度ゆらぎの研究」 薬師久弥 (2010年-2013年).

科研費奨励研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費萌芽研究,「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).

科研費新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学 (公募研究)」 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂における電子型強誘電相の不均一分布」山本 薫 (2009年-2010年).

C) 研究活動の課題と展望

電荷秩序相に隣接する高伝導相の電子状態を特徴づけているのは電荷密度ゆらぎである。電荷に敏感なC=C伸縮振動モードの線形を解析するとによりサイト電荷の時間ゆらぎの相関時間を知ることができるが、二つの系統の物質があることが分かってきた。一つは α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂に代表される局在性の強い物質で、個別的に運動するスモールポーラロンのサイト間ホッピングによって理解する事ができる。相転移温度の同位体効果はスモールポーラロンを強く示唆する実験事実であるので、この方向を裏付ける実験が重要である。もう一つは α -(BEDT-TTF)₂X₂に代表される遍歴性の強い物質で、金属相における相関時間はバンド充満率 1/4 の拡張ハバードモデルにおける電荷相関関数 $C(q, \omega)$ の相関時間と対応させる事ができる。このような観点からこれまでの電荷秩序系物質の金属相の電子状態を統一的に理解する道が開けると考えている。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電性である。現在強誘電性の確定しているのは α -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂I₂Br と α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ のみである。これらの物質は電子の配列が自発分極を発生する電子強誘電性として認知されつつある。理想的な電子強誘電体は超高速の光応答や低い閾値電場による分極反転など応用面からの期待がもてる。さらに、室温付近で電荷秩序相をとる物質も多数あることから、室温における電子強誘電体の発見が期待できる。この他、一軸圧によって強誘電相を崩壊させる事により、低温における超伝導の発現が期待される。

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，物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 磁気共鳴法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) 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・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磁気共鳴測定を行っている。一次元電子系の競合電子相の起源に迫るために，4 GPa に迫る系統的な超高压力下の NMR 測定ならびにパルス ESR を行い，リエントラント反強磁性相や量子臨界点の是非，電荷秩序相と基底状態の相関について研究を行っている。この他，新規な自己ドーブ型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究，二次元モット - 超伝導近傍相での電荷注入に関する微視的研究も行っている。
- b) 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。本年度は Q-band の多重パルスシステムも稼働した。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. FURUKAWA, T. HARA and T. NAKAMURA, "Spin-Dynamics in Vicinity of Spin-Gap Phase Transition for Organic Conductor (TMTTF)₂X," *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 043702 (4 pages) (2010).

K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, Y. KOBAYASHI and T. OGURA, "Novel Type of Charge Generated System: Magnetic Investigations of TTF-Based Self-Doped Hydrogen-Bonding Conductor," *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 053701 (4 pages) (2010).

N. YONEYAMA, K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, T. SASAKI and N. KOBAYASHI, "Magnetic Properties of X-Ray Irradiated Organic Mott Insulator κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl," *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 063706 (4 pages) (2010).

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "The Ground States and Critical Behavior in the Quasi-One-Dimensional Complexes (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}]," *Phys. Rev. B* **81**, 245126 (6 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OHTA, N. MATSUMI, S. OKUBO, M. FUJISAWA, T. SAKURAI, H. KIKUCHI, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "Spin Gap Observation in Triangular Lattice Antiferromagnet InMnO₃ by High Field ESR," *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 022041 (4 pages) (2010).

F. IWASE, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "¹³C NMR Investigation of Low-Temperature States in One-Dimensional Organic Cation Radical Salt, (TMTTF)₂SbF₆, under High Pressures," *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012063 (4 pages) (2010).

N. YONEYAMA, T. SASAKI, N. KOBAYASHI, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “X-Ray Irradiation Effect on Magnetic Properties of Dimer-Mott Insulators: κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl and β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂,” *Physica B* **405**, S244–S246 (2010).

K. YOKOGAWA, H. YOSHINO, T. NAKAMURA, J. S. BROOKS and K. MURATA, “First Observation of Superconductivity by Uniaxial Strain in (TMTTF)₂X-Salt,” *Physica B* **405**, S291–S294 (2010).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Advanced ESR Study on Molecular-based Conductors,” Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES2010), International Convention Center, Jeju (Korea), November 2010.

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).

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).

電子スピンサイエンス学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンサイエンス学会運営理事 (2006–).

アジア環太平洋EPR/ESR学会(Asia-Pacific EPR/ESR Society)秘書/財務 (2004–2008), 日本代表 (2010–).

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).

第3回分子科学討論会2009(名古屋)プログラム委員 (2009).

第49回電子スピンサイエンス学会年会(名古屋)プログラム委員 (2010).

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

福井大学大学院工学研究科，「物性・電磁物理学特別講義I」2010年2月23日-24日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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YNAMICS研究」中村敏和 (2008年-2011年).

科研費特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学(公募研究)」「シアノ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).

科研費特定領域研究，「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).

科研費基盤研究(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).

科研費特定領域研究(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).

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。有機導体に対する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) 多孔性共役高分子による新規光捕集システムの創出
- b) 多孔性共役高分子による新規触媒システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光捕集は光エネルギー変換において最も基本的な過程であり，方向性を持って励起エネルギーを必要とする場所に伝達できることが，変換システムに欠かせないものである。本研究では，多孔性共役高分子に着目し，これまでにない新しい光捕集システムを構築した。多孔性共役高分子は広がった共役構造を持ちながら，巨大な表面積を有するユニークな高分子である。このような構造特徴により，多孔性高分子骨格は光捕集アンテナとして優れた特性を持ち，光を吸収するユニットを高密度に集積することができる。共役構造は三次元的に広がっているため，吸収した光エネルギーは特定のユニットにとどまることなく，分子骨格を高速移動できることが特徴である。これは，独自の手法により多孔性高分子の内部にアクセプター分子を組み込むことで，高分子骨格で捕集した光エネルギーをその分子に伝達させることを可能にした。本研究は，多孔性共役高分子の新しい機能を示したもので，分子設計が可能な光捕集システムとして大いに注目されている (*J. Am. Chem. Soc.* 2010, Highlighted by ACS Noteworthy Chemistry and NPG Asian Materials Highlights, 中日新聞, 科学新聞)。
- b) 本研究では，世界に先駆けて触媒ユニットをビルディングブロックとして持ち，極めて高い表面積を有する触媒内蔵型多孔性高分子の合成に成功した。多孔性高分子骨格は，共有結合でクロスリンクして細孔構造を形成しているため，高い構造安定性及びポア安定性を兼備する。ミクロン細孔を通して反応基質が容易に反応中心にアクセスすることができ，高い触媒機能が発揮できる構造となっている。さらに，ミクロン細孔を反応場として用いて，均一系よりはるかに高い触媒機能を有することを見いだした。反応選択性，触媒の再利用及び大量合成等において，いずれも優れており，ミクロン細孔及び触媒内蔵型骨格構造が特異な変換機能の発現に寄与していることを突き止めた (*J. Am. Chem. Soc.* 2010)。

B-1) 学術論文

L. CHEN, Y. HONSHO, S. SEKI and D. JIANG, "Light-Harvesting Conjugated Microporous Polymers: Rapid and Highly Efficient Flow of Light Energy with a Porous Polyphenylene Framework as Antennae," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6624–6628 (2010). (Cover Page)

L. CHEN, Y. YANG and D. JIANG, "CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-In Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9138–9143 (2010).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecule,” 3rd International Symposium on Creation of Functional Nanospace by Metal–Organic Frameworks, Kanagawa University, February 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecule,” 239th ACS National Meeting, San Francisco (U.S.A.), March 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecule,” China–Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Changchun (China), July 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecule,” Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems, Beijing (China), October 2010.

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).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Hokkaido, August 2–5, Organizer (2009).

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” Okazaki, December 2–5, Co-Organizer (2009).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Jilin University, Changchun, July 25–28, Organizer (2010).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(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).

科研費若手奨励研究(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).

科研費基盤研究(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).

科学技術振興機構さきがけ研究「太陽光と光電変換機能領域」 「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」
江 東林 (2009年-2012年).

C) 研究活動の課題と展望

分子研に着任して5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。芽が見えてきましたので,これから大きく育てていきます。

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) 固体 NMR による膜タンパク質研究のための自発磁場配向脂質膜の開発
- b) 固体 NMR 解析のための生体分子試料調製
- c) Keggin 型モリブデンポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR
- d) 920MHz 超高磁場固体 NMR 用試料温度調節機能付き MAS プローブの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では不飽和，および飽和脂質分子を適切な割合で混合することにより，少なくとも 30 °C から 65 °C の温度領域で安定的に自発磁場配向する超楕円体脂質膜試料の開発に成功した。その磁場配向特性について ^{31}P - 固体 NMR を用いて解析した。
- b) 固体 NMR を用いた膜表在型・膜貫通型タンパク質の解析法確立のための試料調製として，膜表在型タンパク質（ヒト由来 PLC- δ 1 PH ドメイン；hPH），細胞質内水溶性タンパク質（ヒト由来 FK506 結合タンパク質；FKBP），複数回膜貫通型タンパク質（大腸菌由来）の，大腸菌を用いた大量発現系構築を行った。その結果，hPH および FKBP の大量発現，精製および安定同位体標識試料の作成に成功した。また大腸菌由来膜タンパク質については，大量発現が確認されたため精製条件の最適化を行っている。
- c) 詳細な構造が不明な d^1 電子を有する Keggin 型モリブデンポリ酸について，固体高分解能 ^{95}Mo NMR の測定を行った。得られたスペクトルのシミュレーション解析や DFT 計算の結果から， d^1 電子はほぼ局在しており結晶は disorder 構造をとっていることが分かった。
- d) 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 プローブの開発を昨年度から行っており，プローブ本体の開発は昨年，暫定的完成を終えている。本年度は開発したプローブを実際に超伝導マグネット下で運用するために必要な，周辺機器接続のための専用台座などの設計，製作，および，設置テストを行い，本年度中の公開使用のための準備を完了した。

B-1) 学術論文

S. TORAYA, N. JAVKHLANTUGS, D. MISHIMA, K. NISHIMURA, K. UEDA and A. NAITO, “Dynamic Structure of Bombolitin II Bound to Lipid Bilayers as Revealed by Solid-State NMR and Molecular-Dynamics Simulation,” *Biophys. J.* **99**, 3282–3289 (2010).

T. IJIMA, T. YAMASE, M. TANSHO, T. SHIMIZU and K. NISHIMURA, “Solid-State ^{95}Mo NMR of Mixed-Valence Polyoxomolybdates (V, VI) with Localized or Delocalized d^1 Electrons,” *Chem. Phys. Lett.* **487**, 232–236 (2010).

B-6) 受賞，表彰

西村勝之，日本核磁気共鳴学会 優秀若手ポスター賞 (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 (2004–2009).

日本核磁気共鳴学会評議員 (2009–2010).

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 (2005–2009).

Global Journal of Biochemistry, Editorial Board (2010–).

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，講義「機能構造化学」2010年.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「固体 NMR による新規室温磁場配向膜を用いた膜表在性タンパク質脂質結合機構の解明」西村勝之 (2010年–2012年).

科研費萌芽研究, 「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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費若手研究(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

本年度より着任した特任助教の不断努力の結果，着任以来，試料調製に苦慮していた膜表在性タンパク質などの大量発現系の構築，精製法の確立にようやく成功した。昨年，および本年度に開発した自発磁場配向膜を有効活用し，膜表在性タンパク質など生体分子の構造解析を本格的に開始すると共に，それに必要な一連の新規測定法を開発し，グループ内で開発した測定法のみで一連の研究が完了するように体系的に研究を完成させたいと考えている。

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）

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) 有機半導体の pn 制御
- b) 高効率有機薄膜太陽電池の設計技術の開発
- c) p-i-n 有機太陽電池の共蒸着 i 層ナノ構造の設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a)

a-1) フラーレン (C_{60}) を p 型化できるドーパントの発見；有機半導体における精密な pn 制御技術の確立によって初めて、有機薄膜太陽電池の本質的効率向上ができるという考えに基づき、 C_{60} 薄膜のフェルミレベルに対するドーピング効果を検討した。p 型化ドーパントとして、 MoO_3 、 V_2O_5 、 WO_3 、 RuO_2 等の金属酸化物を検討し、 MoO_3 、 V_2O_5 等が p 型化に有効なことを見いだした。その中で特に有効であった MoO_3 を用いて検討を行った。n 型化ドーパントとして、水素、 $Li@C_{60}$ (Li 内包フラーレン)、P、Ca 等を検討したが、Ca が最も効果的であったため、当面 Ca を使用している。ただ、金属は再結合中心になるなどの副作用が予想されるため、探索を継続中である。以下、p 型化について述べる。本年度購入した、グローブボックス（純窒素雰囲気、酸素、水ともに 0.5 ppm 以下）に内蔵した蒸着装置、ケルビンプローブを用いて、全く大気にさらすことなく実験を行った。セブンナイン（99.99999%、7N）まで超高純度化した C_{60} を、ITO 基板上に 100 nm 厚堆積し、即座にケルビン法によりフェルミレベル (E_F) を測定した。ドーパントとして MoO_3 を用い、共蒸着によって 3.6% (36000 ppm)、0.3% (3000 ppm) ドーピングした。n 型 C_{60} の E_F は 4.6 eV にあり、バンドキャップ中央より上で、やや n 型性であることが分った。 MoO_3 をドープすると、 E_F は大きくプラスシフトして HOMO 位置 (6.4 eV) に近づき、5.88 eV の値が得られた。この結果は、 C_{60} 薄膜が p 型化した可能性を強く示唆している。そこで、n 型と、 MoO_3 をドープした C_{60} 単層セルを、同じグローブボックス内蔵蒸着装置を用い、石英窓付セル測定容器へグローブボックス内で移すことで、全く空気にさらさず作製・評価した。n 型の場合、n 型 C_{60} /金属界面に形成される、バンドの曲りが下に凸のショットキー接合が、 MoO_3 ドープの場合、p 型 C_{60} /金属界面に形成される、バンドの曲りが上に凸のショットキー接合が形成されていることを、電流-電圧特性、アクションスペクトル等の、光起電力特性から確認した。すなわち、 C_{60} 薄膜が MoO_3 ドーピングによって n 型から p 型になったことを、光起電力特性からも確認できた。p 型 C_{60} の形成は、世界初の成果である。この成果は、*Appl. Phys. Lett.* に投稿し、現在、印刷中である。

a-2) 共蒸着膜の pn 制御；n 型性 C_{60} を MoO_3 ドープによって p 型化できたが、 C_{60} 単独膜では、ドナー/アクセプター増感がなく、生ずる光電流量が少ない。そこで、アクセプターの C_{60} にドナーを混合した共蒸着膜を p 型化できるか検討した。今回は、 C_{60} との組み合わせで大きな開放端電圧 V_{OC} が得られるドナーとしてオリゴチオフェン (*a*-6T) を用いた。まず、 V_{OC} が 0.9 V 得られることを確認した。 C_{60} :6T 共蒸着膜 (6T の割合：3-10%) に、 MoO_3 を三元蒸着でドープした。70 ppm の極微量をドープできる精密なレート制御技術を確立した。仕事関数が 4.7 eV と 6.7 eV の、ITO と MoO_3 でサンドイッチしたセル（セル構造：ITO/ C_{60} :6T 共蒸着膜 [MoO_3 をドープ]/ MoO_3 /Ag を作製し、ITO 側から照射して光電変換特性を測定した。ここでは、アクションスペクトル測定の結果を述べる。n 型と 400 ppm- MoO_3 ドープでは、 C_{60} :*a*-6T セルの吸収の裾に光電

流が生じており(マスクング効果), 活性領域が光照射側と反対の MoO_3 電極側にあることが分った。これは MoO_3 側に n 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。一方, 1100, 4300 ppm ドープでは吸収と一致しており, ITO 電極側に活性領域があることが分かる。これは, ITO 側に p 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。以上の結果は, 400-1100 ppm の間で C_{60} -a-6T の伝導タイプが n 型から p 型に劇的に変化していることを示している。本系は, V_{OC} が 0.9 V あるため, 1ミクロン程度の厚膜セルで, 内部抵抗の低減, 最適なセル設計を行えば, 大きな効率向上につながる可能性を持つ。共蒸着膜へのドーピングは, 未解明の部分が多く, 今後, pn ホモ接合や pin ホモ接合の形成, アクセプター (C_{60}) とドナー (6T) 片方だけにドーピング効果を持つ, 選択ドーピング等を追求して, 高効率を得られる最適のセル構造を設計できるようにする必要がある。

- a-3) ホール輸送材料のドーピングによるフェルミレベル制御; C_{60} との組み合わせによって, 0.7 V から 1V 程度の大きな開放端電圧が得られるホール輸送材料のフェルミレベル (E_F) に対するドーピング効果を検討した。ホール輸送材料は透明であるが, C_{60} との共蒸着膜で, ドーピングによってセル内部抵抗を低減し, 1ミクロン程度まで厚膜化できれば, C_{60} の吸収によって可視光全域に感度を持たせることが可能である。ホール輸送材料として TPD, NPD, CBP を用い, ITO 基板の上に 100 nm 堆積した。 MoO_3 を共蒸着によって約 4000 ppm ドーピングした。 TPD NPD CBP すべて E_F は価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の中央付近にあり 絶縁体であることを示している。 MoO_3 をドープすると E_F は大きくプラスシフトし, それぞれ 4.87 4.95 5.67 eV となり価電子帯 (それぞれ, 5.3, 5.5, 6.1 eV) に近づいた。また, ホール輸送材料と MoO_3 の体積比 1:1 の共蒸着膜において, 近赤外 (1000-2000 nm) に明瞭な CT 吸収が観測され, MoO_3 がホール輸送材料から電子を引き抜いて, p 型化させていることが分った。現在, C_{60} との 2 層型接合セル, 共蒸着セルを作製し, セル特性への p 型化の影響を調べている。
- a-4) 有機半導体の純度評価方法の確立 (三菱化学との共同研究); 三菱化学 (フロンティアカーボン) との共同研究によって, フラーレン単結晶に対して, TPD-Mass (Temperature Programmed Desorption Mass Spectroscopy) による純度評価を行い, セブンナイン (7N) 以上の純度であることを確認した。これは, 我々が以前行った SIMS による純度評価とも一致した。
- b)
- b-1) pn ホモ接合を有する C_{60} 太陽電池; MoO_3 ドーピングにより C_{60} 薄膜を p 型化できたので, pn ホモ接合を持つ C_{60} セルの作製に挑戦した。 p 型化には MoO_3 (4750 ppm) を用い, n 型化には Ca (5200 ppm) を用いて, C_{60} へ共蒸着によってドープした。セル構造は, ITO/ MoO_3 (10 nm)/ MoO_3 -doped C_{60} (500 nm)/Ca-doped C_{60} (500 nm)/BCP/Ag である。ITO 電極側から光照射した時, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測され, また, Ag 電極側から光照射した時も, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測できた。どちら側から光照射してもマスクング効果が現れているということは, 2つの金属 / 有機界面で光電流が生じているのではなく, セルバルクの中央, すなわち pn 接合で光電流を生じていることを意味している。また, pn 接合位置を動かすことで, アクションスペクトルの形が敏感に変化し, pn ホモ接合の形成をさらに支持する結果を得た。以上のように, C_{60} の pn ホモ接合の作製に初めて成功した。
- b-2) 可視 - 近赤外全域 (400-1100 nm) に感度を持つセルの開発; 近赤外域に吸収を有する鉛フタロシアニン (PbPc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{PbPc}:\text{C}_{60}$) と, 可視域に感度を有するメタルフリーフタロシアニン (H_2Pc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{H}_2\text{Pc}:\text{C}_{60}$) を, 接合したダブルバルクヘテロ接合セル (p-i-i'-n セル) を検討中である。このタイプのセルで可視, 近赤外全域利用できる可能性がある。400-1100 nm すべて利用できれば, 単結晶シリコンに匹敵する, 30 mA/cm² 程度の短絡光電流が得られる。また, PbPc の近赤外感度は PbPc の J 凝集体 (結晶形の 1 タイプ) に由来するが, それをナフタロシアニン等のそれ自体が近赤外に吸収を持つ有機半導体分子に置き換えることも検討中である。現在, 当面, 効率 7% 越えることを目標に検討している。
- c) どのような有機半導体の組み合わせにも普遍的に適用できる, 共蒸着膜のナノ構造制御方法を開発している。守秘義務のため, 今回は詳細を省く。2011年春季応用物理学会発表後に報告できる。

B-1) 学術論文

M. HIRAMOTO and H. SHIOKAWA, “One Month Continuous Operation of Organic *p-i-n* Solar Cells Covered with a Zinc Oxide Protection Layer,” *Appl. Phys. Express* **3**, 082301 (2 pages) (2010). [Editor's choice, SPOTLIGHT]

K. NISHIYAMA, T. HANAMOTO, H. SHIGEMATSU, K. KITADA, K. IKETAKI, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Morphology of Rare-Earth (Y, Sm) Nanostructures Synthesized by the Surfactant-Assembled Method,” *Chem. Lett.* **39**, 974–976 (2010).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池」『ポリマーフロンティアシリーズNo.32 有機薄膜太陽電池』(株)エヌ・ティー・エス, pp. 1–32 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『電子情報通信学会誌 Vol. 93(3)』, pp. 204–211 (2010).

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池の研究開発の現状と今後の動向」『太陽電池の基礎と応用』日本学術振興会次世代の太陽光発電システム175委員会, 小長井誠, 山口真史, 近藤道雄, 編著, 培風館, 第8章, 第4節, pp. 304–311 (2010).

平本昌宏, 「*p-i-n* 有機太陽電池」(5 - 1章)「超高純度化と太陽電池特性」(5 - 2章)「有機半導体デバイス——基礎から最先端デバイスまで」学振大142委員会, オーム社, pp. 299–309 (2010).

平本昌宏, 「効率10%が見え始めた有機薄膜太陽電池」特集: 分子相界面を活用した高機能デバイスの革新技術, 『化学と工業』**63(2)**, pp. 131–133 (2010).

平本昌宏, 「*p-i-n* 接合を用いた高効率有機薄膜太陽電池」『人工光合成と有機系太陽電池——最新の技術とその研究開発 最新の化学レビュー・シリーズ 第2巻』第II部 <Current Review> 研究最前線(第16章)日本化学会編, 化学同人, pp. 149–153 (2010).

平本昌宏, 「有機系太陽電池——材料・技術動向と課題」『工業材料誌』特集 最新・太陽電池——普及拡大に向けた技術動向を探る, **Vol. 58 (No. 4)**, pp. 54–57 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『レアメタル便覧』第21章太陽電池, 21.3節, 発行; 丸善(株)(2010).

平本昌宏, 「*p-i-n* 接合を持つ有機薄膜太陽電池」『エレクトロニクスシリーズ——有機薄膜太陽電池の開発動向』上原 吉川, 監修, シーエムシー出版, 第2章第3節, pp. 79–86 (2010).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 5th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI-V), Chiba Univ., Chiba (Japan), January 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Takamatsu (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Solar Cells Using Organic Semiconductors,” International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (G-COE, Osaka, Univ.), Osaka Univ. Convention Center, Osaka (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” 2010 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Toyama (Japan), June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” FIRST Symposium on Organic Photovoltaics: Satellite Meeting of ICSM 2010, Kyoto University, Katsura Campus Funai Tetsuo Auditorium, July 2010.

平本昌宏,「エネルギー問題の解決は科学者の使命——次世代の太陽電池の話——」(一般聴衆に対するエネルギー問題の話)環境技術講座 Vol. 2, 岡崎商工会議所, 岡崎大学懇話会, 岡崎ものづくり推進協議会, コミュニティサテライトオフィス, 岡崎, 2010年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」色材セミナー「環境とエネルギー～太陽電池～」名古屋市工業研究所, 2010年3月.

池滝何以, 嘉治寿彦, 平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のナノ構造制御」ATP(T7. 低炭素社会を実現する新エネルギー技術, C. 次世代太陽光発電技術)日本化学会第90回春季年会, 近畿大学, 2010年3月.

平本昌宏,「次世代太陽電池——有機太陽電池の現状と将来」岡崎ものづくり推進協議会「太陽電池ゼミナール」岡崎商工会議所, 岡崎, 2010年4月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の技術動向」専門セミナー3 次世代太陽電池——集光型, 有機薄膜型, 色素増感型太陽電池の最新動向——, PV-Japan 2010, 横浜(主催: SEMI, 太陽光発電協会, 後援: 経済産業省, 東京都, 横浜市, NEDO)パシフィコ横浜, 2010年6月-7月.

平本昌宏,「Hole-Transport Highway in Phthalocyanine: C₆₀ *i*-Interlayer」CREST 有機太陽電池シンポジウム——光・ナノ・バイオ技術から光電変換機能への展開——, 京都大学宇治構内おうぼくプラザきはだホール, 京都, 2010年7月.

平本昌宏,「基礎から学ぶ有機太陽電池」2010年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座——基礎から学ぶ有機半導体材料・有機電子デバイス Part III——, 東京大学弥生講堂, 2010年7月.

平本昌宏,「低分子有機薄膜太陽電池の最近の進展」応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会 有機太陽電池の開発最前線, 産総研臨海副都心センター, 2010年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と効率向上の方法」有機エレクトロニクス研究開発の最前線——分子技術からデバイス応用まで——, 大阪電子通信大学・エレクトロニクス基礎研究所, 2010年12月.

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).

Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5)(Miyazaki), Organization Committee Member (2009).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

科学技術交流財団(財)「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」座長(2009-2011).

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).

さきがけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー(2009-).

B-8) 大学での講義，客員

大阪大学ナノテク社会人教育プログラム第2コース，「有機薄膜太陽電池(I)(II)(ナノエレクトロニクス・ナノ材料学)」2010年12月21日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科学技術振興機構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).

科学技術振興機構シーズ育成試験，「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).

科研費基盤研究(B)(2)，「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10%効率有機薄膜太陽電池の開発」平本昌宏(2009年-2010年).

科研費挑戦的萌芽研究，「直立超格子ナノ構造を組み込んだ高効率有機太陽電池」平本昌宏(2009年).

科学技術振興機構CREST研究「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出研究領域」「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」平本昌宏(2009年-).

B-11) 産学連携

共同研究(三菱化学)「蒸着法有機薄膜太陽電池」平本昌宏(2010年).

C) 研究活動の課題と展望

2009年10月にスタートしたCRESTプロジェクト「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」の遂行のために，今年度，CREST 研究員4名(久保，新村，横山，大坪)を雇用し，現在，嘉治助教，石山(博士2年次)，中尾研究員，杉原(秘書)と私の5名とあわせ，9名のグループとなった。プロジェクトを強力に推進するため，グローブボックス内蔵蒸着装置1台，4

蒸着源蒸着装置3台を導入し、クリーンルーム内の蒸着設備を大幅に増強した。擬似太陽光源2台、ACホール効果測定システム(1式)を導入し、太陽電池特性評価、有機半導体評価装置を増強した。今年度、研究室のactivityはほぼ軌道にのり、成果を定常的にアウトプットできる状態にすることができた。今後、よりactivityを高めるためには、インパクトのある成果を生み出して、次のプロジェクトにつなげること、及び、研究室のHPの充実、積極的な広報などを通じて、学生を確保して行くことが大事と考えている。

なお、嘉治助教が、低分子薄膜系太陽電池の世界的研究者であるChing Tang教授(ロチェスター大、米国)に、3ヶ月間滞在し、その時の成果をもとに、共同研究を進めている。

有機薄膜太陽電池は、欧米を中心に世界的に競争が加速している。実用化の目安とされる効率10%も数年内に突破されることが確実である。私は、21世紀の基幹産業となる、エネルギー・環境分野において、有機薄膜太陽電池の実用化をその1つの解答として提示しようと考えている。有機薄膜太陽電池においては、有機半導体物性物理の確立という基礎研究にもとづいて、ブレイクスルーを起こし、その結果として、高効率化を達成していくことが求められる。基礎と応用の連携によって、基礎研究 - 実用化の間に横たわるデスパレーを突破しなければならない。

具体的研究テーマとして、以下の項目を強力に推進していく。有機半導体をイレブンナインまで超高純度化し、ppm-ppbレベルの純度を精確に評価する技術の確立、有機半導体のドーピングによるpn制御技術の確立、有機太陽電池の内蔵電界形成技術の確立、厚膜セルにおけるセル内部抵抗の低減、金属/有機オーミック接合形成技術の確立、有機半導体物性評価法の確立、現在パーコレーションに頼っている共蒸着i層ナノ構造の設計・製作技術の確立、近赤外を利用できる有機半導体、1V程度の開放端電圧を示す有機半導体の開発、など。数年内に、低分子系有機太陽電池の効率10%を目指す。

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) 最近、京大化研・山子グループにより8個のベンゼン環がパラ位で共役・環化した[8]シクロパラフェニレンが報告された(S. Yamago, Y. Watanabe, and T. Iwamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 757–759 (2010))。シクロパラフェニレン(CPP)は、歪んだベンゼン環をもつシクロファン的一种である。従来のものと異なる点は、アルキル鎖がなく、芳香環のみでできているため、共役が分子全体に広がっていることである。このため、ユニークな構造をもつ共役オリゴマーとして、有機半導体デバイスへの応用が興味深い。本年度より、山子グループとの共同研究において、分子の昇華精製、基本物性の測定、および結晶構造解析を行っている。通常の共役オリゴマーは、分子が長くなるにつれて、HOMOが上昇することが知られている。しかしながら、CPPでは、分子が短いほどHOMOが高いことがDFT計算によって示唆されている。[8]～[12]CPPのサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、それぞれ可逆の1電子酸化が観測された。酸化電位はDFT計算の結果とよい相関を示した。このため、イオン化ポテンシャルの最も高い[8]CPPは、p型半導体として機能することが期待される。

B-1) 学術論文

S. L. WONG, H. HUANG, Y. L. HUANG, Y. Z. WANG, X. Y. GAO, T. SUZUKI, W. CHEN and A. T. S. WEE, “Effect of Fluorination on the Molecular Packing of Perfluoropentacene and Pentacene Ultrathin Films on Ag (111),” *J. Phys. Chem. C* **114**, 9356–9361 (2010).

B-3) 総説, 著書

阪元洋一, 「n型フッ素化アセン」, 「有機半導体デバイス——基礎から最先端材料・デバイスまで——」, オーム社, pp. 231–236 (2010).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「完全フッ素化による有機n型半導体の開発」, 第42回有機合成セミナー「時代を変える化学技術」, 大阪, 2010年10月.

T. SUZUKI, “Perfluorinated Aromatic Compounds as Organic n-Type Semiconductors,” The 5th Taiwan–Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Taipei (Taiwan), October 2010.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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).

科研費奨励研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(B),「フッ素化ベ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).

科研費若手研究(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

本年10月より,京大化研・山子教授を代表者とするCREST「超分子化学的アプローチによる環状 共役分子の創製とその機能」がスタートし,共同研究者として参加することとなった。有機EL や有機トランジスタの材料開発において, 共役分子の経験が豊富なところが期待されているのだと思う。これまで,有機デバイスに使われている 共役分子は直鎖型のものである。これが環化することによって,どのような固体構造を取るのか興味深い。アモルファスになるのか,結晶になるのか,それとも分子構造により自由に制御できるのか,その点を見極めていきたい。我々はこの数年,短いナノチューブの有機合成に取り組んでいる。これは,今回のCRESTのテーマとも合致するので,今後ともその完成を目指していきたいと思う。

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) 二成分結合型配位子を用いた第一遷移金属錯体の構造と電気化学特性の制御
- b) 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
- 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のコバルト(II)錯体と亜鉛ポルフィリンを含む系について、新しい光反応を見いだした。ポルフィリン・コバルト錯体連結化合物、もしくはポルフィリンとコバルト錯体の1:1混合物を触媒量添加し、ヒドロキノンと3級アミンを含む溶液を可視光で照射すると、対応するキノンが生成した。酸化剤となっているのは溶媒のクロロホルムであるが、ポルフィリン・コバルト錯体・光照射のいずれが欠けても反応は進行しないので、ポルフィリンの光励起電子移動によりコバルト(I)化学種が発生し、これがクロロホルムと反応することで後続反応が進行すると考えられる。
- b) 有機色素として、これまでのポルフィリンに加えてフタロシアニンに着手した。フタロシアニンは一般的に溶解性の悪さが課題であるが、かさ高い疎水性置換基を8つ導入することで、ヘキサン等を含む広範囲の有機溶媒に可溶なフタロシアニンを合成できた。亜鉛錯体とフリーベース体のそれぞれについて蛍光発光測定、電気化学測定を行い、ポルフィリンに比べて酸化還元を受けやすい一方、励起エネルギーが低いことを確認した。キノンとチオフェノール共存下で可視光を照射し、キノンをヒドロキノンに変換する光反応がポルフィリンと同様に進行することを見いだした。ただし、ポルフィリンよりも低い励起エネルギー（亜鉛ポルフィリン：2.1 eV，亜鉛フタロシアニン：1.8 eV）で反応が進行することは注目に値する。
- c) これまで展開してきたキノンプルの化学をさらに拡張するため、剛直なベンズアミド系デンドリマー骨格を用いたキノンプル分子の合成を行った。酸化還元電位の異なるキノンを位置特異的に導入するため、キノンの保護基および合成手順について吟味を加え、2種類の異なるキノンを持つキノンプルの分子の合成に成功した。

B-1) 学術論文

H. OZAWA, M. KAWAO, T. NAGATA, S. UNO and K. NAKAZATO, "Fabrication of Microspheres from Phthalimide-Substituted Porphyrin Derivatives," *Chem. -Asian J.* **5**, 2393-2399 (2010).

T. NISHINO, R. NEGISHI, M. KAWAO, T. NAGATA, H. OZAWA and K. ISHIBASHI, "The Fabrication and Single Electron Transport of Au Nano-Particles Placed between Nb Nanogap Electrodes," *Nanotechnology* **21**, 225301 (6 pages) (2010).

H. UOYAMA, K. S. KIM, K. KUROKI, J.-Y. SHIN, T. NAGATA, T. OKUJIMA, H. YAMADA, N. ONO, D. KIM and H. UNO, "Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-Photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units," *Chem. -Eur. J.* **16**, 4063-4074 (2010).

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).

The 70th Okazaki Conference “Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects” 組織委員 (2010).

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」2010年7月.

B-10) 競争的資金

科研費萌芽研究, 「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).

科研費特定領域研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費新学術領域研究(研究課題提案型), 「ヘテロ複核金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の資源化」永田 央 (2009年–2011年).

科研費基盤研究(C), 「時系列外部刺激を用いた分子機能の動的制御」永田 央 (2010年–2012年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は、コバルト錯体とポルフィリンを用いた新しい光反応を見いだしたことが最も大きな進歩であった(課題(a))。この反応は、ヒドロキノンを電子源として還元反応を駆動するものであり、先に開発したキノンの光還元と合わせて、形式的には光合成のZ-スキームを構成する素反応が出揃ったことになる。ただし、現状では酸化側・還元側とも反応自体が無価値なことが問題である。酸化側は水の酸化を、還元側は二酸化炭素の還元を最終目標とすべきであり、そのための分子触媒の開発を続ける必要がある。

また、生体内の化学エネルギー変換には、光/化学の他にも重要で興味深いものが多い。とりわけ興味深いのは、シトクロム b_6f やATP合成酵素に見られる分子内の大きな構造変化である。合成分子でこのような系に近づくにはどのようなアプローチが有効か、検討を始めているところであり、今後の研究につなげていきたい。

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
- c) 上記2手法を組み合わせた、ナノチューブの単一組成合成の試み

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、 C_3 対称官能化バッキーボウルの一般的合成手法の確立を達成した。また、含窒素ヘテラバッキーボウルの合成経路を確立することに成功した。さらに、キラルバッキーボウルの光学分割法の開発にも成功し、これにより、当研究室で既に開発しているキラルバッキーボウルの不斉合成法を合わせ、バッキーボウルのキラリティ制御の手法を確立した。
- 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、金クラスターの空気酸化触媒活性評価の一環として、アミンとアルコール、あるいはアルデヒドからの直接アミド合成法の開発に成功した。また、金クラスターの保護高分子として、生体分子由来のキトサンが有効であり、酸性水溶液条件における有機ホウ素化合物の選択的ホモカップリング反応に対して極めて触媒活性が高いことを明らかにした。さらには、金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに注目し、単原子系との触媒活性の違いについて系統的な研究を行っている。その一例として、グリセロール酸化においては、Au単原子系の場合、炭素結合解裂を伴わない生成物が主生成物であるが、Au/Pdにおいては、炭素結合解裂が進行し、2炭素系生成物であるコハク酸が主生成物として得られることを明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KITAHARA and H. SAKURAI, "Gold Nanocluster as a Catalyst for Intramolecular Addition of Primary Amines to Unactivated Alkenes under Aerobic Conditions," *Chem. Lett.* **39**, 46–48 (2010).

R. TSURUOKA, S. HIGASHIBAYASHI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI, "Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC," *Chem. Lett.* **39**, 646–647 (2010).

S. HIGASHIBAYASHI, A. F. G. M. REZA and H. SAKURAI, "Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes Catalyzed by Pd Nanoclusters for C_3 or C_{3v} Symmetric *syn*-Tris(norborneno)benzenes," *J. Org. Chem.* **75**, 4626–4628 (2010).

H. SAKURAI, I. KAMIYA and H. KITAHARA, "Formal Lewis Acidic Character of Gold Nanocluster Catalyst," *Pure Appl. Chem.* **82**, 2005–2016 (2010).

P. PREEDASURIYACHAI, H. KITAHARA, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI, “*N*-Formylation of Amines Catalyzed by Nanogold Under Aerobic Oxidation Conditions with MeOH or Formalin,” *Chem. Lett.* **39**, 1174–1176 (2010).

B-3) 総説, 著書

東林修平, 「飛翔する若手研究者: おわん分子の化学」*化学と工業* **63**, 978 (2010).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Hidehiro Sakurai, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, De La Salle University, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Santo Tomas, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Philippines Diliman, Quezon (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Ateneo de Manila University, Quezon (Philippines), February 2010.

東林修平, 「 C_3 対称バツキーボウルの液相合成法の開発」日本化学会第90春季年会, 東大阪, 2010年3月.

H. SAKURAI, “Gold Nanocluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 25th Philippine Chemistry Congress, Subic (Philippines), April 2010.

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-1), Singapore (Singapore), July 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nano GOLD as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Kharagpur, Kharagpur (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Science, Education and Research -Kolkata, Mohanpur Nadia (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, Hyderabad (India), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Sains Malaysia, Penang (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Putra Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Kebangsaan Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Catalyst for Intramolecular Heterocyclization under Aerobic Conditions,” China–Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, Tianjin (China), September 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, Wuhan University, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, "Bowl Chirality," 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), October 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa (India), December 2010.

H. SAKURAI, "Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds," Department Seminar, University of Delhi, Delhi (India), December 2010.

B-6) 受賞, 表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

東林修平, 天然物化学談話会奨励賞 (2005).

東林修平, 第24回若い世代の特別講演会 (2010).

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 (2008–2009).

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 (2008–2010).

JASSO-21世紀東アジア青少年大交流計画 (JENESYS) に基づくアセアン及び東アジア諸国等を対象とした学生交流支援事業 コーディネーター (2010–).

B-8) 大学での講義, 客員

北海道大学触媒化学研究センター, 学外研究協力教員, 2009年–2010年.

名古屋工業大学大学院工学研究科, 「未来材料創成工学特別講義」2010年7月21日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 総研大海外レクチャー@バンコク「Buckybowl: Bowl-Shaped Aromatic Compound」2010年10月20日–21日.

B-9) 学位授与

北原宏朗, "Novel Catalytic Activity of Gold Nanoclusters," 2010年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(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).

科研費特定領域研究(公募研究)「動的カルベン錯体の設計と機能」櫻井英博 (2003年).

科研費特定領域研究(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).
科研費特定領域研究(公募研究)「バッキーボウルの自在構築」櫻井英博(2006年-2008年).
科研費特定領域研究(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).
科研費特定領域研究(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).
科研費若手研究(B)「キラル・ヘテロバッキーボウル類の合成」東林修平(2008年-2009年).
科研費基盤研究(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).
科研費新学術領域研究(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).
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).
住友財団基礎科学研究助成「 C_3 対称曲面 共役系拡張バッキーボウルの合成」東林修平(2009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、数年来の課題であった、 C_3 対称バッキーボウルの一般的合成法および含窒素ヘテロバッキーボウルの合成をほぼ完成させることができた。担当した研究者に敬意を表したい。また、合目的な分子デザインが可能となってきたことで、物性評価に関する共同研究を順次開始しており、次の展開が期待される場所である。昨年も指摘したが、合成面では「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に入ってきており、新たな方法論の創出の必要性がいよいよ顕在化してきつつある。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実用的側面の他に、多元素系の合金クラスターに関する基礎研究がスタートした。従来の常識を覆す新反応が見つかってきており、この「新現象の宝庫」を充分堪能し、本質的な反応過程の理解を深めていきたい。

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。また、JENESYS プログラム等を通じて、特に展開研究に関して我々の研究を広め、多くの研究者の参加を促していきたいと思う。

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 本研究では「逐次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」を目指し、各種基本分子パーツの開発、及びそれらパーツ群の精密接合プロセスの開拓を系統的に進めている。今年度は懸案の課題（理論的分子設計指針が出るのを期待していたのだが……），即ち「トンネル接合と静電接合の作り分け」を自在に行うための分子設計論について集中的に検討を行った。まず「電荷が系全体に非局在化し易いタイプのパイ共役鎖」と絶縁部位とからなる多端子接合系を各種合成した。また、これと対極的なシステムとして、「共役鎖の両端に電荷が集中するタイプのパイ共役鎖」を導入した多端子接合系も合成した。さらに現在、それらの間を埋める分子群として、両者のハイブリッドタイプの合成を進めている。あとは被計測分子の実空間観測が可能な多端子計測系の開発を待って、分子サイズや形状、また局所電子構造の調整・最適化を行う段取りである（いつまで待てばいいのだろうか?）なお、単一分子鎖の導電特性に関する共同研究(阪大・夢田 G)については、単一分子伝導度の温度変化についての実験データが得られ、トンネル伝導からポーラロン伝導へ遷移する分子鎖長が明確となった。この知見は、分子パーツ群のサイズを規格化するための基本データであり、単一分子内集積化を実現するための足場の一つとなるものである。

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

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(B),「単電子/正孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発」田中彰治(2010年-2012年).

C) 研究活動の課題と展望

今、本研究で最も必要とするのは、規格外の分子をきちんと取り扱うことのできる単一分子物性研究者である。しかし、非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子が構築可能になったのがつい最近なので、そもそも実技指導者が皆無である。しかたがないので、単一分子伝導度計測済みの分子セット(1-20 nm)を、学部生あたりの練習用にばらまいて(委託合成を頼むと数千万円はとられるぞよ)、彼らの成長を気長に待つことにしよう。できれば、将来復活するであろう 研の「科学」の付録に、STM と一緒につけたいものである。

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開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 以前より，4,4'-ピピリジン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，1,2,5-チアジアゾール-3,4-ジカルボン酸-4,4'-ピピリジン(2:1)錯体の結晶構造中に分子間O-H...NとS...O相互作用により形成されるユニークな二次元ラダー型分子ネットワーク構造を見出した。この分子ラダーはインターペネトレーションが見られず二次元的にスタックしている。これは分子間ヘテロ原子相互作用で構築された分子ラダー構造の初めての例である。
- b) ジフェニルアミノフェニル基と *tert*-ブチル基を持つシアノアクリル酸誘導体とピチオフェンあるいはターチオフェン骨格を持つホウ素錯体を合成・開発し，その構造ならびに有機電子材料としての応用について検討した。前者の分子は *tert*-ブチル基を持たないものより効率の高い色素増感型太陽電池を与えた。後者は新しいタイプの電子アクセプター分子であり，これを用いた OFET デバイスにおいて優れた n 型半導体特性を示した。

B-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "A Two-Dimensional Ladder-Type Network in the 2:1 Co-Crystal of 1,2,5-Thiadiazole-3,4-dicarboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine," *Struct. Chem.* **21**, 107–111 (2010).

K. ONO, T. YAMAGUCHI and M. TOMURA, "Structure and Photovoltaic Properties of (*E*)-2-Cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]-acrylic Acid Substituted by *tert*-Butyl Groups," *Chem. Lett.* **39**, 864–866 (2010).

K. ONO, A. NAKASHIMA, Y. TSUJI, T. KINOSHITA, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Properties of Terthiophene and Bithiophene Functionalized by BF₂ Chelation: A New Type of Electron Acceptor Based on Quadripolar Structure," *Chem. –Eur. J.* **16**, 13539–13546 (2010).

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 $\cdots$ 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。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ヒューリスティックな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。