

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 ~ 2011年3月31日)*)

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

2011年の1月から3月までは、メンバーのすべてが転出のための全力の努力を払った。その中で、以下の成果が昨年に引き続き得られた。

- 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、更にこれを燃料電池電極へ応用し、高い性能発揮に対する検討を行った。また、企業に依頼して白金担持体陽極の評価を行った結果、世界最高の性能が得られた。
- b) 銅アセチリド化合物を真空中で100~200 °C程度に加熱し、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が、これが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。
- c) 新規錯体 [CrCyclam(CC-5-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)[X]₂(MeCN)(PhCl)₂ (X = ClO₄⁻, BF₄⁻) を得ることに成功した。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

J. NISHIJO, K. JUDAI and N. NISHI, "Weakferromagnetism and Strong Spin-Spin Interaction Mediated by the Mixed-Valence Ethynyl-TTF Type Ligand," *Inorg. Chem.* **50**, 3464–3470 (2011).

K. JUDAI, S. NUMAO, J. NISHIJO and N. NISHI, "In Situ Preparation and Catalytic Activation of Copper Nano-Particles from Acetylide Molecules," *J. Mol. Catal. A: Chem.* **347**, 28–33 (2011).

Y. SUGANUMA, Y. KOWAKA, N. ASHIZAWA, N. NAKAYAMA, H. GOTO, T. ISHIMOTO, U. NAGASHIMA, T. UEDA, T. YAMANAKA, N. NISHI and M. BABA, "Mode-Selective Internal Conversion of Perylene," *Mol. Phys.* **109**, 1831–1840 (2011).

B-4) 招待講演

西 信之, 「大学連携研究設備ネットワークの現状と将来構想」第14回全国国立大学機器分析センター会議, 沖縄県那覇市マリエールオークパイン, 2011年1月.

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

学協会役員等

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2010–2011).

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(2011年).

共同研究(日産自動車(株))西 信之(2011年).

共同研究(新日鐵化学(株))西 信之(2011年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室は2011年3月までで解散となったが、それぞれのメンバーがそれぞれの環境で新たな活動を展開している。

特に、西は化学および自動車会社と協力して分子研で開発したグラフェン壁を持つメソ多孔性炭素ナノ樹枝状態(MCND)の連続合成法を2011年8月に開発し、燃料電池メーカーへの供給体制の整備と更なる大型製造設備の設計にあたっている。

*) 2011年3月31日退職

2011年4月1日名古屋工業大学プロジェクト教授,東京工業大学特任教授

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
- c) X線吸収微細構造法を用いた固体の熱的性質

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。
- c) Invar合金は古くから熱膨張のない物質として知られており，さまざまな実用がなされているが，極低温での非熱膨張の起源を，シンクロトロン放射光を用いた広域X線吸収微細構造分光（EXAFS）法と経路積分有効ポテンシャル計算により，格子振動の量子揺らぎに依ることを解明した。プレスリリースを行い，科学新聞1面と日刊工業新聞に掲載された。

B-1) 学術論文

H. WANG, S. HAMANAKA, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA, “In-situ XAFS Studies of Mn₁₂ Molecular-Cluster Batteries: Super-Reduced Mn₁₂ Clusters in Solid-State Electrochemistry,” *Chem. –Asian J.* **6**, 1074–1079 (2011).

T. YOKOYAMA and K. EGUCHI, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 065901 (4 pages) (2011).

Y. MATSUMOTO, S. SAKAI, S. ENTANI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA, H. NARAMOTO, P. AVRAMOV and T. YOKOYAMA, “Ferromagnetic Interlayer Coupling in C₆₀-Co Compound/Ni Bilayer Structure,” *Chem. Phys. Lett.* **511**, 68–72 (2011).

N. KAWASAKI, H. WANG, R. NAKANISHI, S. HAMANAKA, R. KITaura, H. SHINOHARA, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA, “Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 3471–3474 (2011).

A. SAITO, T. TANAKA, Y. TAKAGI, H. HOSOKAWA, H. NOTSU, G. OHZEKI, Y. TANAKA, Y. KOHMURA, M. AKAI-KASAYA, T. ISHIKAWA, Y. KUWAHARA, S. KIKUTA and M. AONO, "Direct Observation of X-Ray Induced Atomic Motion Using Scanning Tunneling Microscope Combined with Synchrotron Radiation," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2873–2881 (2011).

B-3) 総説, 著書

横山利彦, 「放射光 - その磁性研究への展開」まぐね(Magnetics Jpn.)**6**, 240–247 (2011).

B-4) 招待講演

T. NAKAGAWA, "Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism," Open Seminar, Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle (Germany), August 2011.

T. YOKOYAMA, "Anharmonicity and quantum effects in thermal expansion of an invar alloy studied by EXAFS and path-integral simulations," Photon Factory SAC meeting, Tsukuba (Japan), October 2011.

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 (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

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, 2011–).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

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

学会の組織委員等

第14回 XAFS 討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2011).

第15回 X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011).

第11回 X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000).

日本放射光学会年会組織委員 (2005), プログラム委員 (2005, 2011).

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 (2003-2009), 同化学材料分科会主査 (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「分子スピンの総括班事務局」(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 (2007.4-2012.3).

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，「物性科学概論」2011年7月20日-22日.

京都大学大学院理学研究科化学専攻，連携客員教授，2011年-.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「レーザー誘起光電子顕微鏡による磁性薄膜のフェムト秒イメージング」中川剛志 (2011年-2012年).

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 (2003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-).

受託研究, 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」横山利彦(2011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, 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。

昨年度から, 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レキュラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- c) Ce 系酸化物固溶体を用いたメタンリフォーミング触媒の開発とその特性解明
- d) 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
- e) 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) Ru 単核錯体，Ir ダイマー，Mn₄ 核オキソクラスター，Ru₃ 核カルボニルクラスターなどの金属錯体を酸化物表面の水酸基と選択的に反応させることによって，酸化物固体表面上に新しい固定化金属錯体を創製した。FT-IR，固体 NMR，XPS，TGA，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の手法により，表面に形成される固定化金属錯体の配位構造を明らかにし，またその触媒特性を検討した。
- b) 酸化物表面に固定化した金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒の設計・調製を行い，水素移動反応に鋳型分子の形状に応じた形状選択性を示す表面モレキュラーインプリンティング Ru 単核錯体を創製した。
- c) Ce 系酸化物固溶体表面に担持した Ni 触媒を調製し，そのメタンスチームリフォーミング反応特性と触媒活性構造の相関を明らかにした。
- d) Pt 及び PtCo 合金ナノ粒子カソード触媒について，in-situ 時間分解 QXAFS 法を用いて，燃料電池作動条件下での MEA 中の Pt 及び PtCo 合金触媒の酸化状態，局所配位構造の変化を観察し，燃料電池発電過程における触媒構造速度論を解明した。
- e) SPring-8 の X 線マイクロビームを用いた走査型空間分解 XAFS により，メタンスチームリフォーミング反応に活性な Ce 系酸化物固溶体担持 Ni 触媒の 1 粒子の局所配位構造解析に成功した。

B-1) 学術論文

Z. WENG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA, "Preparation of Surface Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water Media," *Dalton Trans.* **40**, 2338–2347 (2011).

M. TADA, N. ISHIGURO, T. URUGA, H. TANIDA, Y. TERADA, S. NAGAMATSU, S. OHKOSHI and Y. IWASAWA, "μ-XAFS of a Single Particle of a Practical NiO_x/Ce₂Zr₂O₇ Catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14910–14913 (2011) [Front Cover of Issue 33].

Y. UEMURA, Y. INADA, K. K. BANDO, T. SASAKI, N. KAMIUCHI, K. EGUCHI, A. YAGISHITA, M. NOMURA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Core-Shell Phase Separation and Structural Transformation of Pt₃Sn Alloy Nanoparticles Supported on γ-Al₂O₃ in the Reduction and Oxidation Processes Characterized by in-situ Time-Resolved XAFS," *J. Phys. Chem. C* **115**, 5823–5833 (2011).

Y. UEMURA, Y. INADA, K. K. BANDO, T. SASAKI, N. KAMIUCHI, K. EGUCHI, A. YAGISHITA, M. NOMURA, M. TADA and Y. IWASAWA, "In situ Time-Resolved XAFS Study on the Structural Transformation and Phase Separation of Pt₃Sn and PtSn Alloy Nanoparticles on Carbon in the Oxidation Process," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15833–15844 (2011).

S. MURATSUGU, K. SODEYAMA, F. KITAMURA, S. TSUKADA, M. TADA, S. TSUNEYUKI and H. NISHIHARA, "Normal and Inverted Redox Potentials and Structural Changes Tuned by Medium Effects in [M₂Mo(η⁵-C₅Me₅)₂(S₂C₆H₄)₂(CO)₂] (M: Co, Rh)," *Chem. Sci.* **2**, 1960–1968 (2011).

B-3) 総説, 著書

M. TADA and Y. IWASAWA, "Molecular Imprinted Metal Complexes for Design of Catalytic Structures," in *Model Systems in Catalysis: From Single Crystals and Size Selected Clusters to Supported Enzyme Mimics*, Springer, p. 475–493 (2010).

唯美津木, 「安全・環境を支える放射光」 「放射光が解き明かす驚異のナノ世界」 講談社ブルーバックス, 241–243 (2011).

唯美津木, 「表面固定化金属錯体を利用したモレキュラーインプリンティング触媒」 *化学工業* **62-6**, 28–34 (2011).

唯美津木, 岩澤康裕, 「Re/ゼオライトおよびRe-Pt/ゼオライト」 「触媒調製ハンドブック」 NTS出版, 14–15 (2011).

唯美津木, 「クラスター触媒」 *表面技術* **62-10**, 491–495 (2011).

M. TADA, "Selective Oxidation Catalysis on Rhenium-Oxide Catalysts," *RSC SPR Catalysis Volume 23*, 316–349 (2011).

唯美津木, 「触媒」 一粒の構造を捉える!? —— 極細X線ビームが解き明かす触媒の謎」 *化学* **6**, 33–36 (2011).

唯美津木, 「X線マイクロビームを用いた触媒粒子の顕微XAFS構造解析」 *SPring-8 利用者情報* **16**, 250–254 (2011).

B-4) 招待講演

M. TADA, "Design of Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalysts for Shape-Selective Catalysis," The Molecular Materials Meeting (M3), Singapore International Conference on "Big Ideas in Molecular Materials," Singapore (Singapore), January 2011 (Keynote lecture).

唯美津木, 「固定化錯体を基盤とした触媒表面の設計」 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2011年1月.

唯美津木, 「エックス線吸収微細構造法で探る固体触媒の化学変化」 第5回分子科学シンポジウム, 岡崎, 2011年6月.

M. TADA, "CH₄ Activation and In-situ Space-resolved XAFS Analysis of Ni-supported Ce₂Zr₂O_x Solid-Solution Catalysts," Japan-Korea Molecular Science Symposium, Pusang (Korea), July 2011.

M. TADA, "In-situ XAFS Study for Heterogeneous Catalysts," 2011 Gordon Research Conference on X-ray Science, Waterville (U.S.A.), August 2011.

M. TADA, "Design of Molecularly Imprinted Metal-Complex Catalysts for Selective Catalysis," EuropaCat X, Glasgow (U.K.), August 2011 (Keynote lecture).

M. TADA, "Time/Space-Resolved XAFS Characterization of Heterogeneous Catalysts," 15th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berlin (Germany), September 2011 (Keynote lecture).

M. TADA, "Preparation and Catalysis of Oxide-Supported Metal Complexes," 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi (India), October 2011.

唯美津木, 「In-situ 時間・空間分解XAFSによる触媒構造解析」 第7回日本表面化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, 大阪, 2011年11月.

M. TADA, “Advanced Design of Heterogeneous Catalyst Surfaces,” Germany-Japan Round Table— From the early universe to the evolution of life —, Heidelberg (Germany), December 2011.

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).

石黒 志, 第14回XAFS 討論会学生講演賞 (2011).

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 (2010-2011).

触媒学会代議員 (2011).

日本放射光学会幹事 (2011-2013).

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).
- 第14回XAFS 討論会実行委員会委員 (2011).
- International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012 Program Committee Member (2011–2012).

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–).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Editorial Board Member (2011–).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Associate Editor (2011–).

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).

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)「低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換」唯美津木(2011年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

必要な物質を限られた資源から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、金属錯体の酸化物表面固定化、表面空間修飾、表面分子インプリンティング等の独自に考案した触媒表面の設計法を用いて、固体表面上に電子的、立体的に制御された新しい金属錯体触媒活性構造とその上の選択的反応空間を同時構築する触媒表面の設計を目指している。同時に、調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMRやXAFSなどの手法によって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、硬X線放射光を用いたin-situ時間分解XAFS、X線マイクロビームを用いたin-situ空間分解顕微XAFS法の開発に取り組んでおり、触媒反応が効率良く進行するその場(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 ~ 2011 年 3 月 31 日)^{*}

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体の研究

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

R. SWIETLIK, D. JANKOWSKI, M. FOURMIGUE and K. YAKUSHI, "Infrared and Raman Studies of the Anion Ordering Transitions in Paramagnetic Organometallic Radical Cation Salts [Cp₂Mo(dmit)]X (X = PF₆, SbF₆)," *Vib. Spectrosc.* **55**, 1965–200 (2011).

R. B. MORGUNOV, A. I. DMITRIEV, A. S. CHERNEN'KAYA, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO and Y. TANIMOTO, "Spin Dynamics of Charge Carriers in the Process of Their Localization in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ Single Crystals," *J. Exp. Theor. Phys.* **111**, 857 (8 pages) (2011).

T. YAMAMOTO, M. TAMURA, T. FUKUNAGA, A. FUKAYA, R. KATO and K. YAKUSHI, “Vibrational Spectra of [Pd(dmit)₂] Dimer [dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate] — Methodology for Examining Charge, Intermolecular Interaction and Orbital —,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074717 (16 pages) (2011).

K. YAMAMOTO, A. A. KOWALSKA, Y. YUE and K. YAKUSHI, “Vibronic Activation of Molecular Vibrational Overtones in the Infrared Spectra of Charge-Ordered Organic Conductors,” *Phys. Rev. B* **84**, 064306 (13 pages) (2011).

B-4) 招待講演

K. YAMAMOTO, “Nonlinear optical study of ferroelectric organic conductors,” International School and Workshop on Electronic Crystal (ECRYS 2011), Cargese (France), August 2011.

B-6) 受賞, 表彰

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

山本 薫, 日本物理学会第16回論文賞 (2011).

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

北海道大学理学系研究科, 「振動分光法による電荷秩序状態の研究」2011年1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。

*) 2011年3月31日退職

2011年4月1日豊田理化学研究所フェロー

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に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, Y. SUGISHIMA, H. FUJIWARA and T. NAKAMURA, “Photo-Induced Triplet States of Photoconductive TTF-Derivatives Including a Fluorescent Group,” *Chem. Lett.* **40**, 292–294 (2011).

Y. FUNASAKO, T. MOCHIDA, T. INAGAKI, T. SAKURAI, H. OHTA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Magnetic Memory Based on Magnetic Alignment of a Paramagnetic Ionic Liquid near Room Temperature,” *Chem. Commun.* **47**, 4475–4477 (2011).

K. FURUKAWA, K. SUGIURA, F. IWASE and T. NAKAMURA, “Structural Investigation of the Spin-Singlet Phase in (TMTTF)₂I,” *Phys. Rev. B* **83**, 184419 (5 pages) (2011).

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “¹³C NMR Study of the Magnetic Properties of the Quasi-One-Dimensional Conductor (TMTTF)₂SbF₆,” *Phys. Rev. B* **84**, 115140 (7 pages) (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ITOI, Y. ISHII, H. KITANO, S. TAKEKOSHI, K. MATSUBAYASHI, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA, “Completely Hydrostatic Pressure Effect of Anisotropic Resistivity in the 1-D Organic Conductor (TMTTF)₂SbF₆,” *Phys. C* **470**, S594–S595 (2010).

B-4) 招待講演

中村敏和,「分子科学研究所におけるESR研究」第27回ESR応用計測研究会 2010年度ルミネッセンス年代測定研究会, 海洋研究開発機構横浜研究所三好講堂, 2011年3月.

T. NAKAMURA, “Pulsed ESR Study on Material and Biofunctional Spin Science,” International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011), Takigawa Memorial Hall, Kobe University, Kobe (Japan), November 2011.

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).

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員会委員 (2011–).

電子スピンスイェンス学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイェンス学会運営理事 (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回電子スピンスイェンス学会年会(名古屋)プログラム委員 (2010).

学会誌編集委員

電子スピンスイェンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスイェンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイェンス学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科,「先端科学技術総論」2011年8月4日–5日.

B-9) 学位授与

杉浦晃一,「擬一次元導体TMTTF塩の電子物性研究: 温度-圧力相図の統一的理解」2011年3月, 修士(理学)

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ダイナミクス研究」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).

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。有機導体など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、生体関連試料を含む分子性物質の機能性に関する研究を行っている。多周波(X-, Q-, W-bands)・パルス二重共鳴法(ELDOR, ENDOR)を用いた他に類を見ない磁気共鳴分光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、分子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) 二次元高分子の創出と機能開拓
- b) 多孔性共役高分子による蛍光発光及び蓄電システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 18 電子を有する大環状ポルフィリンを用い，共有結合で二次元高分子骨格に織り込み，紫外から近赤外まで幅広い波長領域にわたって光を吸収し，極めて高い光伝導性を持つ二次元高分子の合成に成功した（イギリス王立化学協会誌 *Chem. Commun.* 2011）。また，フタロシアニン誘導体をモノマーとして用い，縮合反応により二次元高分子を合成した。フタロシアニンはお互いに真上に来るようにスタックしているため，極めて大きなキャリア移動度（ $1.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ）を示した。フタロシアニン二次元高分子は紫外から近赤外まで幅広い波長領域の光を効率よく捕集することができ，新しい光エネルギー変換材料として大いに注目されている（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011）。さらに，二次元骨格のエッジ部位に電子吸引力分子を導入することで，新規な n 型二次元高分子の合成に成功した。スタックによりカラム構造が形成され，高い電子移動度（ $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ）を示した。この場合，光を照射すると，高い光伝導性を誘起できる。この成果は，n 型二次元高分子の初めての例として注目されている（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Highlighted by *Chemical and Engineering News*）。さらに，二次元高分子の細孔構造を自由自在に制御してつくる手法を開拓した（*Nature Communications* 2011）。この手法を用いることでポア表面に様々な官能基を導入することができる。また，設計した通りにその量をコントロールことができ，テーラード細孔の構築に新しい道を開いた（科学新聞，化学工業日報，日経産業新聞，日刊工業新聞，日経バイオテク online，Nanotech Japan トピックス，フランス大使館科学技術部メルマガ等に記事報道）。
- b) アザ縮環構造を有する共役多孔性高分子は多くの窒素原子を内包しており，合成条件により，細孔サイズを約 1 ナノメートルにコントロールしてつくることができる。この縮環共役多孔性高分子は電気伝導性を示し，電極材料として適している。実際，スーパーキャパシタの蓄電特性を検討したところ，電気容量がなんと 1 グラム当たり 946 ファラッドという極めて大きな値を示した。従来の炭素材料である活性炭やカーボンナノチューブ，グラフェンなどに比べて，電気容量を 6 倍にも向上することに成功した。これによって，エネルギー密度と出力密度を著しく向上することができた。さらに，アザ縮環共役多孔性高分子は極めて速い充放電特性を持ち，短時間で充放電できる特徴を持ち合わせている。化学的に安定な縮環構造のため，何度も充放電することができる。実際，1 万回充放電を繰り返しても，電気容量の減衰は全く観察されず，極めて安定して長く使うことができることが分かった。本研究成果は，蓄電システムのキー物質である電極材料を提供するものであり，技術革新に貢献することが期待されている（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, Evaluated as VIP, Highlighted by *Nature Nanotechnology*, *Nano Werk*，日刊工業新聞，科学新聞，DIME 誌）。また，多孔性共役高分子を用いて極めて高い蛍光発光効率を有する新規な高分子を創製した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Highlighted by *ACS Noteworthy Chemistry*）。

B-1) 学術論文

- X. FENG, L. CHEN, Y. DONG and D. JIANG**, “Porphyrin-Based Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks: Synchronized Synthetic Control of Macroscopic Structures and Pore Parameters,” *Chem. Commun.* **47**, 1979–1981 (2011).
- X. DING, J. GUO, X. FENG, Y. HONSHO, J. GUO, S. SEKI, P. MAITARAD, A. SAEKI, S. NAGASE and D. JIANG**, “Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1289–1293 (2011).
- L. CHEN, Y. YANG, Z. GUO and D. JIANG**, “Highly Efficient Activation of Molecular Oxygen with Nanoporous Metalloporphyrin Frameworks in Heterogeneous Systems,” *Adv. Mater.* **23**, 3149–3154 (2011).
- Y. KOU, Y. XU, Z. GUO and D. JIANG**, “Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused Conjugated Microporous Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 8753–8757 (2011). (VIP)
- X. DING, L. CHEN, Y. HONSHO, X. FENG, O. SAENGSAWANG, J. GUO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, S. NAGASE, P. VUDHICHAI and D. JIANG**, “An *n*-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14510–14513 (2011).
- A. NAGAI, Z. GUO, X. FENG, S. JIN, X. CHEN, X. DING and D. JIANG**, “Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” *Nat. Commun.* **2**, 536 (doi: 10.1038/ncomms1542) (2011).
- Y. XU, L. CHEN, Z. GUO, A. NAGAI and D. JIANG**, “Light-Emitting Conjugated Polymers with Microporous Network Architecture: Interweaving Scaffold Promotes Electronic Conjugation, Facilitates Exciton Migration, and Improves Luminescence,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17622–17625 (2011).

B-3) 総説, 著書

- D. JIANG, X. DING and J. GUO**, “Two-Dimensional Semiconductive π -Electronic Frameworks,” in *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, NJ, U.S.A., Chapter 8 (2011).

B-4) 招待講演

- D. JIANG**, “Design and Functions of Two-Dimensional Porous Macromolecules,” Beijing-Guangzhou-Hongkong Symposium on Polymer, Guangzhou (China), January 2011.
- D. JIANG**, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecules and Organic Frameworks,” FAPS-PC2011, Beijing (China), May 2011.
- D. JIANG**, “Two-dimensional Macromolecules: Design, Precise Synthesis, and Applications,” 2011 National Polymer Symposium of China, Dalian (China), September 2011.
- D. JIANG**, “Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing (China), October 2011.
- D. JIANG**, “Design and Precise Synthesis of π -Electronic Two-Dimensional Macromolecules,” The 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F- π -10), Beijing (China), October 2011.

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).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing Normal University, Changchun, October 6–9, Organizer (2011).

B-10) 競争的資金

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

『ゼロ』から出発しやっとなんか出てきた。二次元高分子及び多孔性共役ポリマーがどのようなサイエンスを秘められているのか、メンバーと日々悩んでそして楽しく。

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) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- δ 1 PH ドメインの生化学的解析
- b) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- δ 1 PH ドメインの NMR による解析
- c) 常磁性固体用 ^2H QCPMG NMR による分子運動解析
- d) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度確立した膜表在性タンパク質 (ヒト由来 PLC- δ 1 PH ドメイン ;hPH) の機能発現機構を解明するため，野生型および部位特異的変異導入 hPH のゲルシフトアッセイによる基質結合活性解析を行った。その結果，hPH に特徴的に存在する α 2 ヘリックスの二次構造変調が，基質結合を著しく阻害することが明らかとなり，さらに基質結合部位と α 2 ヘリックスとの相互作用を媒介する残基の同定に成功した。これは 基質とは直接結合しない α 2 ヘリックスが，hPH の機能発現に極めて重要であることを示す初めての結果である。
- b) hPH に関して特定のアミノ酸残基の部位特異的同位体標識試料および，その欠損株を用いて信号帰属を行い， IP_3 の結合に伴う PH ドメイン全体構造の変化を溶液 NMR で解析した。PLC- δ 1 の PH ドメインが特徴的に持つ α 2 ヘリックスは，PH ドメインの PIP_2 への結合の際，脂質膜表面に非特異的脂質結合することによって脂質結合を保持する補助的な役割を果たすと考えられていた。本 α 2 ヘリックスは IP_3 非結合状態では不均一であるが， IP_3 結合に伴い，構造が均一化すること，さらに IP_3 結合を安定化させる役割を担うことが新たに判明した。その結果，同タンパク質の新たな機能発現機構モデルの構築に成功した。
- c) ^2H NMR はナノ秒～秒程度のタイムスケールの分子運動を調べるのに有効な手法である。最近我々は常磁性物質において ^2H NMR を高感度測定する QCPMG 法を開発した。本研究ではこれを分子運動の解析に適用するため，常磁性 $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶を用いて ^2H QCPMG NMR の温度依存性を測定した。スペクトルシミュレーションの結果，常磁性化合物においても QCPMG 法の適用により解析可能な運動速度領域が広がることが分かった。
- 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 プロープの開発を 2009 年度から行っており，プロープ本体の開発は完了していた。本年度は昨年度から行っていた運用に必要な周辺機器の開発および設置を完了し，外部公開を開始した。

B-1) 学術論文

T. IJIMA and K. NISHIMURA, “ ^2H Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR for Paramagnetic Solids,” *Chem. Phys. Lett.* **514**, 181–186 (2011).

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統合生命科学教育プログラム, 「Structural analysis of biomolecules by solid-state NMR spectroscopy (生体分子科学)」, 2011年11月29日.

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面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

昨年度の夏から実験棟の耐震改修のため臨時実験室に移転することになり, 研究室所有の分光器の停止を強いられた。今年度は初夏に耐震改修後の部屋へ移転をしたがNMR分光器を移設後, ハード, ソフトの双方において実に多くのトラブルに見舞われ, 機器の修理や再セッティングなどに多くの時間を浪費することになってしまった。一方, ナノセンターからの依頼でこれまで開発してきた 920MHz NMR 用の温度可変 MAS プローブは周辺機器の設置も終わり, ようやく外部公開を開始することができた。今後機器の利用が促進されることを望む。また, 着任以来研究を行っている膜表面タンパク質の研究がようやく実を結び始めた。新たに発見した現象を含め, 今後これらの研究成果をまとめ, 多くの時間を費やした膜表面タンパク質の研究法を確立したいと考えている。

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) 有機半導体のドーピングによる pn 制御と高効率有機薄膜太陽電池の開発
- b) 第3分子導入による普遍的な共蒸着膜のナノ構造制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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から，有機半導体のドーピングによる pn 制御を行っている。今回 典型的な有機半導体である C_{60} とメタルフリーフタロシアニンについて，ドーピングによる pn 制御と pn ホモ接合の形成技術を確立した。n 型化ドーパントとして Cs_2CO_3 および Ca，p 型化ドーパントとして MoO_3 および V_2O_5 を見いだした。今回の結果は，ほぼすべての有機半導体に対して，pn 制御，pn ホモ接合形成が一般的に可能であることを示している。

高抵抗の有機薄膜太陽電池には，アモルファスシリコン太陽電池に用いられる，pin エネルギー構造が適していると考え，pn ホモ接合 C_{60} セルの中間に Intrinsic 層としてふるまう，アクセプター性とドナー性の2種のドーパントを同時にドーピング（クロスドーピング）した中間層を挿入することを試み， C_{60} 単独セルで動作確認した。

単独の有機半導体では，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} にドナー有機半導体を混合した共蒸着膜に対して，pn 制御，および，pn，pin ホモ接合などの形成を試み，有機薄膜太陽電池に対して，最適な接合構造を探っている。今回，典型的な共蒸着層の組み合わせである，チオフェン誘導体： C_{60} およびフタロシアニン： C_{60} 共蒸着膜において pn 制御技術を確立した。その結果，低抵抗 p 型層，n 型層，pn ホモ接合，ハイドープ p^+/n^+ オーミック接合，p 型，n 型ショットキー接合が自由自在に作製できるようになった。その結果，ドーピングのみでタンデム接合セルを作製することに成功した。

今後，以上の様々な接合を組み合わせ，光を充分吸収できる厚膜共蒸着セルで，pn ホモ接合，pin 接合，タンデム接合などを持つ高効率セルに展開する。

- b) 伝導度 (σ) はキャリア濃度 (n) とキャリア移動度 (μ) の積で表される [$\sigma = en\mu$] セル抵抗を減少させて効率向上につなげるには， n と μ の双方を増大する必要がある。上述成果 (a) のドーピング技術は，共蒸着膜のキャリア濃度 (n) の増大に対応する。一方，共蒸着のナノ構造制御による，光生成ホールおよび電子のルート形成は，共蒸着膜のキャリア移動度 (μ) の増大に対応する。

今回，共蒸着中の第3分子の導入によって，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た。第3分子として，液体で，基板加熱下で，基板に付着しない有機分子を共蒸着中に3元蒸着によって共蒸着させた。

検討したすべての共蒸着分子の組み合わせにおいて，例外なく光電流の顕著な増大が観測された。共蒸着膜は，通常分子レベル混合となるが，第3分子導入によって各成分の結晶化が促進されて，相分離を起こし，光生成電子とホールのルートが形成されるようになり光電流増大につながったことを確認した。今後，第3分子の蒸着速度，基板温度，

基板への入射角度等のパラメータの精密コントロールによって、セル性能を飛躍的に向上できると考えている。
本研究は、有機薄膜太陽電池の第一人者である米国ロチェスター大 Ching Tang 教授との共同研究である。

B-1) 学術論文

M. HIRAMOTO, K. KITADA, K. IKETAKI and T. KAJI, “Near Infrared Light Driven Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Phthalocyanine J-Aggregate,” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 023302 (3 pages) (2011).

K. IKETAKI, T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO, “Structural Studies of the Codeposited *i*-Layer of ZnPc:C₆₀ p-i-n Solar Cells,” *Phys. Status Solidi C* **8**, 637–639 (2011).

M. KUBO, K. IKETAKI, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Conduction Type Control of Fullerene Films From n- to p-Type by Molybdenum Oxide Doping,” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 073311 (3 pages) (2011).

T. KAJI, M. ZHANG, S. NAKAO, K. IKETAKI, K. YOKOYAMA, C. W. TANG and M. HIRAMOTO, “Co-Evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.* **23**, 3320–3325 (2011).

H. YAMANE, T. HATSUI, K. IKETAKI, T. KAJI, M. HIRAMOTO and N. KOSUGI, “Site-Specific Intermolecular Interaction in α -Phase Crystalline Films of Phthalocyanines Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **135**, 034704 (6 pages) (2011).

M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “pn-Homojunction Formation in Single Fullerene Films,” *AIP Advances* **1**, 032177 (2011).

N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Doping-Based Control of the Energetic Structure of Photovoltaic Co-Deposited Films,” *Appl. Phys. Lett.* **99**, 133301 (3 pages) (2011).

B-3) 総説，著書

平本昌宏, 「炭素物質を共蒸着層に用いる太陽電池の特性」, 「炭素学——基礎物性から応用展開まで」, 田中一義, 東原秀和, 篠原久典, 編集, 化学同人, 第14章5. 2節, pp. 460–470 (2011).

平本昌宏, 「低分子型有機太陽電池の耐久性向上・長寿命化に向けた取り組み」, 「有機デバイス・材料の耐久性向上および長寿命化技術」, 情報機構(株) pp. 142–146 (2011).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み——J 会合体を用いた近赤外利用技術——」, 特集: 次世代太陽電池開発の最前線, 月刊 ケミカルエンジニアリング, 化学工業社(株) **56**, 34–37 (2011).

平本昌宏, 「有機太陽電池の動作原理」, 実用化に動き出した有機薄膜太陽電池の研究開発最前線, 工業材料, **59**(9), 23–26 (2011).

嘉治寿彦, 平本昌宏, 「Co-evaporant induced crystalline donor:acceptor blends in organic solar cells」, *Interface Newsletter 2011* (界面科学技術機構会誌) 界面科学技術機構 (2011) (*Advanced Materials*, **23**, 3320–3325 (2011) より転載)

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Cell Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” UK-Japan Nanoelectronics Workshop (by British Embassy, Tokyo, and National Institute for Material Science (NIMS)), February 2011.

M. HIRAMOTO, “Photovoltaic Energy Development—Organic Thin-film Solar Cells—,” Chimie Paristech—IMS 2nd Joint Symposium: “Frontier in Molecular Science based on Photo and Material,” Chimie Paristech, Paris (France), November 2011.

T. KAJI, "Co-evaporant induced crystallization of donor:acceptor blends in organic solar cells," BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Dalian (China), October 2011.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池」金沢大学理工研究域「サステナブルエネルギー研究センター」第1回有機薄膜太陽電池部門,金沢大学イノベーション創成センター・セミナー室,2011年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎」さきがけ「太陽光と光電変換機能」研究領域第3回領域会議,八ヶ岳国際ホテル,2011年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と最近の進展」第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム,名城大学天白キャンパス,2011年3月.

平本昌宏,「高効率有機薄膜太陽電池の実現に向けて」分子科学研究所 - 豊田中央研究所研究交流会,豊田中央研究所,2011年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池におけるバルク接合界面」第5回分子科学会シンポジウム「埋没界面が分子科学に何をもたらすか」岡崎コンファレンスセンター,2011年6月.

平本昌宏,基礎講座「有機薄膜太陽電池の基礎」日本学術振興会第175委員会,第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム,岐阜じゅうろくプラザ,2011年7月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池における光電変換」ソニー株式会社先端マテリアル研究所(厚木第2テクノロジーセンター)2011年7月.

平本昌宏,「有機太陽電池の最前線——無機の発想を有機に——」先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会平成23年度第1回研究会ナノ・ハイスループット分科会,大阪大学先端科学イノベーションセンター,2011年8月.

平本昌宏,嘉治寿彦(代理)「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」2011年秋季第72回応用物理学会シンポジウム「太陽電池技術の最新の動向」29p-M-6,山形大学小白川キャンパス,2011年8月.

平本昌宏,「実用化・市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」2011年秋季第72回応用物理学会,特定テーマ「有機太陽電池」(有機分子・バイオエレクトロニクス分科内総合講演)1p-L-1,山形大学小白川キャンパス,2011年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発」名古屋工業大学 - 分子科学研究所合同講演会,名古屋工業大学23号館,2011年10月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の効率10%越えのためのシナリオ」有機デバイス研究会第87研究会「有機薄膜太陽電池の進展」北九州工業高等専門学校,2011年10月.

平本昌宏,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」2011年度後期物性研究所短期研究会「エネルギー変換の物性科学」東京大学物性研究所第一会議室,2011年11月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子により誘起する有機太陽電池のドナー:アクセプター混合層の結晶化」第2回 共役系有機エレクトロニクス材料の開発・応用に関する研究会,名古屋大学,2011年12月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と応用」PV-Japan 2011 SEMI-Tutorial「太陽光発電技術(有機太陽電池コース)東京,幕張メッセ国際会議場302会議室,2011年12月.

平本昌宏,「実用化ステージに入った有機薄膜太陽電池」第5回有機エレクトロニクス研究会講演会——有機系太陽電池の現状と将来展望——,福岡市,リファレンス駅東ビル7F D会場,2011年12月.

平本昌宏,「有機太陽電池:基礎から応用展望まで」第15回NAIST 科学技術セミナー「グリーン・デバイス・テクノロジー」奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科大講義室,2011年12月.

B-5) 特許出願

特願 2011-088465, 「有機混合膜の共蒸着液体を用いた結晶化法」 嘉治寿彦, 平本昌宏(自然科学研究機構) 2011年.

B-6) 受賞, 表彰

嘉治寿彦, 第31回(2011年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2011).

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).

東京大学物性研究所2011年度後期短期研究会「エネルギー変換の物性科学」オーガナイザーメンバー (2011).

有機薄膜太陽電池研究会代表 (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-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(ソニー(株))「有機光電変換に関する研究」平本昌宏 (2011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、CREST 研究員4名(久保,新村,横山,能岡)を雇用している。現在、嘉治助教,石山(博士3年次),中尾研究員,杉原(秘書)と私の5名とあわせ、9名のグループで研究を行っている。有機半導体の電気物性を精密に評価するには、空気からの酸素、水の影響を除くことが非常に重要で、クリーンルーム内にグローブボックス内蔵蒸着装置1台を増強し合計3台とした。他の4蒸着源蒸着装置4台とあわせ、各研究者が1つの蒸着装置を常時使用できる態勢を整え、研究の効率化をはかっている。2週に1度、1日かけて研究報告とディスカッションを密に行っている。今年度、A-3に記した、基礎的に重要な成果をいくつか得ることができ、研究室のactivityが着実に上がっている。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で、研究室のHPをさらに充実させ、積極的な広報を通じて、学生の確保につなげることが重要である。

有機薄膜太陽電池は、2011年6月に、三菱化学より効率10%が報告され、実用化のステージに達した。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バ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。有機半導体の超高純度化とドーピングによる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、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、1V程度の開放端電圧を示す、新しい有機半導体の開発。なお、項目の達成のためには合成グループとの連携が必要で、産総研と東大との共同研究を行っている。2014年度のCREST終了までに、低分子系有機太陽電池の効率15%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) 我々は、カーボンナノチューブの短いセクションである芳香族ベルトの合成に取り組んでいる。芳香族ベルトは、ナノチューブ発見以前の1983年に興味深い合成ターゲットとして提案された。それ以来、多くの合成化学者が挑戦し続けているが、未だ完成の報告はない。芳香族ベルトの合成が困難な理由は、非平面による歪みが大きいことと、HOMO-LUMO ギャップが小さいため不安定であることが考えられる。我々はDFT計算により、比較的小さな歪みエネルギーと適切なHOMO-LUMO ギャップをもったベルトを設計した。最近その前駆体の合成が完了し、ベルトの完成に近づきつつある。その過程で、偶然に芳香族サドルと呼ぶべき、鞍型の極端に平面性を失った新ベンゼノイド化合物を得ることができた。これは[8]サーキュレンと呼ばれる化合物の誘導体で、以前にこの分子構造が報告されたことはなかった。1983年に[7]サーキュレンが報告されて以来、いくつかのグループが[8]サーキュレンの合成を目指したが、歪みの大きさのため完成することはなかった。今回合成した[8]サーキュレン誘導体はオレンジ色の固体で、サイクリックボルタンメトリーにより可逆の1電子酸化が観測された。単結晶X線構造解析では、3次元的な相互作用していることが分かった。このため、この化合物はユニークな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

T. IWAMOTO, Y. WATANABE, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO, "Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes ($n = 8-13$) and Size Dependence of Their Electronic Properties," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8354-8361 (2011).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「フッ素系有機n型半導体の開発」第22回有機エレクトロニクス研究センター講演会, 山形大学, 2011年12月.

T. SUZUKI, "Perfluorinated Aromatic Compounds as Organic n-Type Semiconductors," *Advances in Organic Materials: A Symposium in Honor of Fred Wudl's 70th Birthday*, Santa Barbara (U.S.A.), January 2011.

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).

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

2010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。我々はここ数年, 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) 多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・エネルギー移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでターピリジン・ピピリジンをメチレン鎖で結合した二成分結合型配位子を用いて単核錯体の合成を行ってきたが，これを複核錯体に拡張するため，ターピリジン二単位とフタラジンまたはピリダジンを結合した三成分結合型二核化配位子を開発した。これらの配位子はコバルト(II)，ニッケル(II)塩と反応して期待通りの(等核)二核錯体を形成したが，アニオン性架橋配位子に関して強い選択性があり，コバルトではOH，ニッケルではCl架橋の錯体だけが安定に単離できることがわかった。また，コバルト二核錯体は酸の添加により一方のコバルトが脱離して単核錯体を与えることがわかった。
- b) 金属フタロシアニンを増感剤とするキノンの光還元反応について調べた。反応の初期速度はキノンの還元電位と相関があり，光反応率が光励起電子移動の効率に依存していることを示唆している。また，前年に合成した高溶解性フタロシアニン骨格を利用して，フタロシアニン・キノンプール結合化合物の合成に成功した。
- c) 分子の構造変化に伴う動的な電子・エネルギー移動の制御を目指して，ピンセット型ポルフィリン二量体を合成した。ポルフィリンはピンセットの両端にそれぞれ位置しており，別の金属を挿入(または一方だけに金属挿入)することで，分子の構造変化に伴う電子・エネルギー移動の効率変化を狙ったものである。トリメチレン鎖・ジエチレングリコール鎖で連結した分子を合成し，亜鉛・フリーベース二量体について励起エネルギー移動を調べた結果，定常状態ではスタック型二量体(キサントン架橋)，完全に伸長した二量体(trans-シクロヘキサンジアミン架橋)の中間の構造をとっており，ジエチレングリコール連結体の方がポルフィリン間の距離が若干近いことがわかった。

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，「基礎電子化学」2011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)，「人工キノプ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

還元反応の触媒とするため第一遷移金属の新規錯体を探索しているが，三成分連結型配位子を用いた錯体で特異な反応性が見られつつあり，今後の発展につながると期待している。成果欄で述べた単核錯体の選択的生成は，異種金属を近傍に配置した複核錯体の合成に活用できるとともに，金属脱離後の空きサイトが残された金属イオンに対して有効な反応場として機能することも期待できる(予備的成果がすでに得られている) ただ，現在用いている三成分連結型配位子は，錯体の構造が堅固であるため，金属・架橋アニオンに対する選り好みが多い。触媒反応を円滑に行わせるためには，錯体上の配位子交換や配位構造の変化も重要な要素となるため，もう少し自由度の高い錯体を設計していくことが今後追求すべき課題である。

課題(c)については，現状ではまだ平衡状態での平均構造を観測しているに過ぎないが，今後外部刺激による非平衡状態での挙動を追求して行く予定である。分子運動を外部刺激によって積極的に制御できれば，新しい光・化学エネルギー変換系への発展が可能であると期待している。

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
- 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、昨年度に確立した C_3 対称官能化バッキーボウルの一般的合成に加え、1～3置換の全ての位置異性体の合成に取り組み、その合成、単離に成功した。現在はその基礎的物性測定を行っており、応用を指向した分子設計の指針が得られるものと期待される。また一部のバッキーボウルについては、そのおわん構造に由来するいくつかの興味深い現象を観測しており、例えば、金属内包フラレンへの分子間電子移動反応が、フラレンの曲率と近いおわん構造を有するバッキーボウルにのみ観測されることを見出している。また、含窒素ヘテロバッキーボウルの合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。これは窒素を含むバッキーボウルの初めての合成例になる。またそのボウル反転障壁が計算科学で予測された値と同程度の約 40 kcal/mol 程度であり、室温付近では反転は完全に抑えられていることも明らかにした。
- 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。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。マグネタイト/金コンポジットを水溶性高分子ポリビニルピロリドンで保護した擬均一系触媒が、アルコールの空気酸化反応に対して高い活性を示し、さらに磁石程度の弱い磁場によって容易に回収、再利用が可能であることを明らかにした。ポリビニルピロリドン保護金クラスターが、環状2級アミンの酸素化反応に対する高い触媒活性を示し、室温、空気中などの極めて穏やかな反応条件下、*N*-無保護ラクタムが高収率で得られることを見出した。昨年度から注目して検討している金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに関して、合金系でのみ進行する反応を探索した結果、Au/Pd系において、芳香族塩素化物とアリールボロン酸とのカップリング反応が水中、室温で進行し、さらにその反応メカニズムが、従来の鈴木-宮浦反応とは全く異なるものであり、炭素-ホウ素結合のメタセシス型反応が含まれていることを見出した。同条件ではAuまたはPd単独のクラスターをもちいても反応は全く進行しない。
- c) 当研究室によって既に開発されているパラジウムナノクラスター条件を用いたクロスカップリング反応が、ポリケトンポリマー合成に極めて有効であることを見出した。通常の鈴木-宮浦カップリングで用いられるパラジウムホスフィン錯体では低分子量の高分子しか得られないのに対し、当該条件を用いると、分子量が1万を超えるポリマーを調製できる。

B-1) 学術論文

- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Catalytic Activity of Gold Nanoclusters in Intramolecular Hydroamination of Alkenes and Alkynes with Toluenesulfonamide under Aerobic and Basic Conditions,” *J. Organomet. Chem.* **696**, 442–449 (2011).
- H. W. CHEN, A. MURUGADOSS, T. S. A. HOR and H. SAKURAI**, “Magnetically Recoverable Magnetite/Gold Catalyst Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *Molecules* **16**, 149–161 (2011).
- D. VIJAY, H. SAKURAI and G. N. SASTRY**, “The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of π - π Dimers,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1893–1901 (2011).
- S. YUDHA S., R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Gold- and Gold-Palladium/Poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) Nanoclusters as Quasi-Homogeneous Catalysts for Aerobic Oxidation of Glycerol,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 2633–2637 (2011).
- P. PREEDASURIYACHAI, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Cyclic Amines to Lactams Catalyzed by PVP-stabilized Nanogold,” *Synlett* 1121–1124 (2011).
- A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Chitosan-Stabilized Gold, Gold-Palladium, and Gold-Platinum Nanoclusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **341**, 1–6 (2011).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMOTO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Aromatic Polyketones Bearing 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dioxy Units through Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization,” *Chem. Lett.* **40**, 1445–1446 (2011).

B-3) 総説, 著書

- S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. Lett.* **40**, 122–128 (2011).
- T. TSUKUDA, H. TSUNOYAMA and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. –Asian J.* **6**, 736–748 (2011).
- H. TSUNOYAMA, Y. LIU, T. AKITA, N. ICHIKUNI, H. SAKURAI, S. XIE and T. TSUKUDA**, “Size-Controlled Synthesis of Gold Clusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation,” *Catal. Surv. Asia* **15**, 230–239 (2011).

B-4) 招待講演

- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” The Science Forum 2011, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Khon Kaen University, Khon Kaen (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, NANOTEC, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Chiang Mai University, Chiang Mai (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Colloidal nanogold as a catalyst for intramolecular heterocyclization under aerobic conditions,” 241st ACS National Meeting, Anaheim (U.S.A.), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” PERCH-CIC VII, Pattaya (Thailand), May 2011.

東林修平, 櫻井英博, 「バッキーボールにおけるキラリティ」シンポジウム「モレキュラーキラリティ2011」東京, 2011年5月.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Mahidol University, Bangkok (Thailand), July 2011.

H. SAKURAI, “Homogeneous Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima (Thailand), September 2011.

H. SAKURAI, “Bimetallic Gold/Palladium Nanoclusters Catalyze the Suzuki-Miyaura-Type Reaction of Chloroarene at Room Temperature,” 14th Asian Vhemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, East China University of Science and Technology, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Unique Reactivity of Gold/Palladium Bimetallic Nanoclusters toward the Suzuki-Miyaura-Type Coupling Reaction,” 7th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2011.

H. SAKURAI, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu (Nepal), October 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Dongguk University, Seoul (Korea), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon (Korea), November 2011.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Ewha Women’s University, Seoul (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Pohang University of Science and Technology, Pohang (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (Korea), October 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Institute of Materials Research and Engineering, Singapore (Singapore), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta (Indonesia), November 2011.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, University of Malaya, Kuala Lumpur (Malaysia), November 2011.

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 (2008–2011).

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–2011年.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「錯体触媒化学」2011年後期.

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).

科研費基盤研究(B)「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」櫻井英博 (2011年–2013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,「C₃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、昨年度までで築いてきた基本的な方法論開発を終了し、ここ数年のうちに、およその成果は発表できると思われる。研究ステージはいよいよ合目的な分子デザインとその実践的合成へ移りつつある。外部研究者を中心とした物性評価に関する共同研究も順調に進み、そのフィードバックを基にした分子デザインが極めて重要である。また計算科学との協同も重要である。もちろん、合成化学は最先端の難しい領域に突入しており、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の現在の我々自身の興味は、多元素系の合金クラスターにシフトしつつある。合金クラスターの最大の魅力は、従来の常識を覆す新反応が見つかることであるが、分子研ならではの切り口として、本質的な反応過程を理解する努力をしていきたい。環境調和型触媒開発、バイオ分野への応用など、国際共同研究を中心としたプロジェクトも同時に進めて行く予定である。

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。JENESYS プログラムは今年度で一旦終了となるが、後継プログラムや、JENESYS プログラムを通じてスタートした国際共同研究を充実させ、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) 量子効果素子回路の単一分子内集積化法の開拓
- b) 単一長鎖分子ワイヤの伝導特性の系統的解明
- c) 基板表面に設置した巨大分子系の実空間構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、「単一巨大分子骨格内に量子効果素子回路をまるごと集積化」するための逐次精密合成プロセスの開拓を目指している。昨年度までに、単電荷トンネル素子の基本構成モジュール群 [トンネル接合, 静電接合, 量子井戸, 多端子型クーロン島, ワイヤ, アンカーユニット] が一通り揃ったので,今年度は素子構築に取りかかった。手始めは、三端子型の基本量子スイッチング素子である単電荷トンネルトランジスタである。その構成モジュール [トンネル接合 ×2, 静電接合 ×1, 三端子型クーロン島 ×1, ワイヤユニット] を逐次接合し, 単電荷トンネルトランジスタ構造を内蔵した大型分子 (サイズ: 8 nm × 3 nm, 分子量: 5,293) の合成に成功した。ついで、三端子型の単電荷ターンスタイル構造を内蔵する分子 [トンネル接合 ×4, 静電接合 ×1, 三端子型クーロン島 ×1, ワイヤユニット] の合成にも成功した。さらに、4端子型の単電荷ポンプ構造を有する分子 [トンネル接合 ×3, 静電接合 ×2, 三端子型クーロン島 ×2, ワイヤユニット] の合成についてもほぼ完了している。
- b) 単一分子鎖レベルの電荷輸送特性の解明と制御法の開拓を 阪大・多田・山田 G と実施している。本年度は 特に「トンネル伝導からポーラロン伝導へと転移する境界鎖長領域 (5–6 nm)」近傍における伝導度の温度依存性を系統的に計測した。その結果を理論予想 (産総研・浅井 G) と比較検討することにより, 単一分子伝導の実態の解明を進めている。さらにその発展系として, 各種機能サイトを導入した長鎖分子ワイヤの伝導特性を評価するため, 発光中心や磁性中心を導入した長鎖分子鎖の合成を京大・田中 (一) G と実施した。
- c) 巨大分子系の「基板に設置した状態での分子形状」や「局所的電子構造 (特にトンネル/静電接合部分)」を個別分子レベルで解析するため, 走査プローブ顕微鏡を用いた研究を横浜・市立大の横山 G と実施している。真空蒸着が不可な大型分子の場合, 「孤立吸着分子の良質な試料」の作成が最初の難関となる。当研究室の分子群の場合, 一般的なパルスジェット法を用いても良質な試料を得るのは困難であったが, エレクトロスプレー法を用いることで良質な試料を再現性よく得られるようになった。現在, 120 nm 級 (被覆型チオフェン 288 量体, 分子量: 86,184) までの分子ワイヤについて, 単一分子の高分解能 STM 観測を達成した。今後, a) 項で合成した多端子系巨大分子について, 各種の局所分光法の適用を行う。

B-1) 学術論文

SK. LEE, R. YAMADA, H. TADA and S. TANAKA, "Mechanism of Electrical Conduction through Single Oligothiophene Molecules," *Funct. Mater. Lett.* **3**, 245–248 (2010).

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), 「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

二端子タイプの機能集積化巨大分子の合成については、おおそ目処が立ってきた。今後は、多端子系に研究の主眼を移すことになる。ますます、合成、単一分子物性計測、そして実験結果の理論解析は困難となるであろうが、実際には「普通では得られない非典型的なブツ」の合成を達成すると、そいつが「ほんの少しだけ前代未聞の指針」を教示してくれるので、なんとかなるものである。これは、ロールプレイングゲームで「モンスターとの戦闘を介して経験値を取得する」と同じ原理である(違つかも) 但し、リセットは効かないので要注意。はてさて、どこまで行けるか。行けるところまで行ってみよう。

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) 分子性伝導体や赤外線吸収色素への応用が期待されるジシアノピラジン環を含むジチオレート金属錯体の分子構造をX線結晶構造解析により決定した。その結果，アニオン分子はほぼ平面で，平面四配位型の配位構造を形成しており，層状にスタックしていることが明らかになった。
- b) 我々は，以前より，1,2,5-チアジアゾール環を含む化合物の結晶構造において，van der Waals半径の和より短い分子間S...N相互作用による二量体や分子テープなど興味ある分子集合体構造を見出してきた。しかしながら，このような分子間相互作用はこれまでにほとんど調べられていない。そこで，モデル化合物として1,2,5-チアジアゾール二量体を用いて量子化学的手法によりこの相互作用を詳細に検討した。その結果，S...N相互作用の引力は主に分散力であることを明らかにした。MP2法によるS...N相互作用の結合エネルギーは約1.7 kcal/molで，二量体の最適構造におけるS...N距離はほぼ実測値を再現した。

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，水素結合のみならず，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，格子状多孔性有機超分子構造体の構築に取り組みたい。また，ハロゲン原子と窒素原子あるいはπ電子系との間のノンコバレントな相互作用(C-X...N, C-X...π)は結晶工学上有用なツールとなり得る可能性を秘めているが，水素結合系と比較してその報告例は少ない。そこでこれを用いた分子集合体設計にも注

目している。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。最後に、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。