

6-4 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

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
- d) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し，基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。当研究室では，実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果（MOKE）法に加え，UVSOR-II BL4Bを用いた高磁場極低温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，極端に大きな保持力や磁気異方性を有すると期待される W(110) 上に成長させた Fe 単層アイランド・ナノワイヤの磁化曲線の XMCD 法による直接測定などの成果が挙げられた。
- b) 2006 年に我々が発見した，光エネルギーを仕事関数に近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，新しい光電子顕微鏡の立ち上げが完了し，Ni/Cu(001) 薄膜への水素吸着や昇温過程などの磁壁移動に関する動画観測に成功するなどの成果が挙げられた。
- c) 昨年度に成果の挙げられた Invar 合金の極低温での非熱膨張の起源が格子振動の量子揺らぎに依ることを解明した研究に関して，国際会議 2 件の招待講演を行った。また，今年度はマルテンサイト変態を呈する MnNi 合金に関して協奏的な Invar/anti-Invar 特性があることを見出した。
- d) SPring-8 の新しい超高輝度硬X線ビームラインに，燃料電池の状態解析のため，気体存在下で硬X線光電子分光測定が可能な装置を製作しているところである。

B-1) 学術論文

T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA, T. METHFESSEL, S. DIEHL and H.-J. ELMERS, “Giant Magnetic Anisotropy Energy and Coercivity in Fe Island and Atomic Wire on W(110),” *Phys. Rev. B* **86**, 144418 (5 pages) (2012).

T. YOKOYAMA, “Path Integral Effective Classical Potential Method Applied to Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, 486–492 (2012).

T. SAIDA, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, K. UESUGI, M. HOSHINA, T. URUGA, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, “4D Visualization of Structures/Chemical States of Pt/C Cathode Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells by 3D-Laminography-XAFS,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 10311–10314 (2012).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, S. NAGAMATSU, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, Y. IWASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure Study for Surface Events on a Pt₃Co/C Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during Voltage-Operating Processes,” *ACS Catal.* **2**, 1319–1330 (2012).

K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, “Growth Process and Magnetic Properties of Iron Nanoparticles Deposited on Si₃N₄/Si(111)-(8×8),” *Phys. Rev. B* **85**, 174415 (8 pages) (2012).

H. WANG, S. HAMANAKA, Y. NISHIMOTO, S. IRLE, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA, “In Operando XAFS Studies of Polyoxometalate Molecular Cluter Batteries: Polyoxometalates as Electron Sponges,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4918–4924 (2012).

K. HILD, G. SCHÖNHENSE, H. J. ELMERS, T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, K. TARAFDER and P. M. OPPENEER, “Dominance of the First Excitation Step for Magnetic Circular Dichroism in Near-Threshold Two-Photon Photoemission,” *Phys. Rev. B* **85**, 014426 (10 pages) (2012).

B-3) 総説, 著書

T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, “Laser induced threshold photoemission and its application to photoelectron microscope,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 356–364 (2012).

T. YOKOYAMA, “Quantum Effect and Anharmonicity in an Invar Alloy Studied by EXAFS Spectroscopy,” *Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2011* p.32–33 (2012).

阿波賀邦夫, 小谷正博, 横山利彦, 編著, 「固体の化学と物性」, 大学院講義物理化学第2版Ⅲ, 幸田清一郎, 小谷正博, 染田清彦, 阿波賀邦夫編, 東京化学同人, 2, 3, 5, 6章, 7章2節著 (2012).

横山利彦, 「光電子分光」, 錯体化学選書⑦金属錯体の機器分析(下), 大塩寛紀編, 三共出版, 17章, 356–391 (2012).

B-4) 招待講演

中川剛志, 横山利彦, 「Fe/W(110)におけるXMCDによる巨大保持力観測とNi/Cu(001)の水素吸着過程におけるUV MCD PEEMによる磁区変化観測」, 日本表面科学会放射光表面科学部会顕微ナノ材料科学合同シンポジウム, 慶應大学, 神奈川, 2012年11月.

横山利彦, 「分子・物質合成プラットフォームの概要——研究者が自ら集結する分子・物質合成拠点形成へ——」, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォームシンポジウム, 東京大学, 東京, 2012年10月.

横山利彦, 「分子吸着表面XAFSと軟X線定在波法の開発」, 黒田・太田シンポジウム, 慶應大学, 神奈川, 2012年8月.

T. YOKOYAMA, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy,” 15th Int. Conf. X-ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), July 2012.

T. YOKOYAMA, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy,” XAFS Theory Workshop: XAFS Theory and Nano Particles (Satellite Conf. of XAFS15), Chiba (Japan), July 2012.

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XAFS 研究会幹事 (2001-2007, 2010-).

日本放射光学会評議員 (2004-2005, 2008-2010, 2011-2012).

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 (1998-2012).

第15回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011-2012).

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化学班専門研究員 (2010-2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007-2011).

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 (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

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012.7.-)

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム分子科学研究所, 実施責任者 (2012.7.-).

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,「物性化学」,2012年後期.
京都大学大学院理学研究科化学専攻,連携客員教授,2011年-.
京都大学大学院理学研究科,集中講義「固体表面磁性」,2012年7月11日-12日.
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻,客員教授,2012年-.
東京大学物性研究所,嘱託研究員,2011年-.(中川剛志)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C),「レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピン分布マッピング」,高木康多(2012年-2014年).
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,富士フイルム株式会社,「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。

また、昨年度から、広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法を併用して、磁性合金の熱膨張等の研究を始め、既に成果が挙がっている。今後も、この独自の手法によって、局所構造の見地から固体の熱的性質を検討していきたい。

さらに、昨年度から、唯グループとともに、SPring-8 の超高輝度硬 X 線を利用した燃料電池の in situ X線吸収分光による解析を行っているが、今年度は、雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発を始めた。来年度の手法確立と燃料電池への応用を目指す。

2002年7月から助手・助教を務めた中川剛志が九州大学・大学院総合理工学府・物質理工学専攻の准教授として転出、来年度に新しい助教を迎え、新規研究課題に取り組む予定である。

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触媒の調製とその構造－機能相関の解明
- b) 表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体の設計と調製
- c) Ce 系複合酸化物固溶体の界面を利用した金属触媒の活性化とその特性解明
- 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 時間分解 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) 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て，酸化物表面固定化金属錯体を調製した。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。表面の化学修飾により，固定化した金属種の触媒反応条件における安定性を大きく向上させることに成功した。
- b) 酸化物表面に固定化した単核 Pd 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を行い，鈴木カップリング反応のための表面モレキュラーインプリンティング触媒を調製した。配位子の定量分析，NMR，XAFS などの手法により，固定化した Pd 錯体および表面モレキュラーインプリンティング触媒の構造を明らかにした。
- c) Ce 系酸化物固溶体の界面を利用して Ni 粒子を担持し，メタンスチームリフォーミング，ドライリフォーミング反応の特性と触媒活性構造の相関を明らかにした。
- d) Pt 及び Pt₃Co，Pt₃Ni 合金ナノ粒子カソード触媒を用いた MEA について，燃料電池電圧サイクルにおける in-situ 時間分解 QXAFS を測定した。燃料電池電圧操作時におけるカソード表面の反応，Pt 触媒の構造変化の構造速度論を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線マイクロビームを用いた走査型顕微 XAFS，X 線ラミノグラフィー XAFS により，燃料電池 MEA 内部の Pt/C カソード触媒の 3 次元分布や Pt/CeZrOx 触媒 1 粒内部化学状態の違いを捉えることに成功した。

B-1) 学術論文

Y. YANG, Z. WENG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA, "Preparation and Catalytic Performances of a Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalyst with an NH₂ Binding Site on a SiO₂ Surface," *Chem. –Eur. J.* **18**, 1142–1153 (2012).

N. MAITY, C. WATTANAKITW, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, Y. YANG, S. OHKOSHI and M. TADA, "Sulfoxidation on a SiO₂-Supported Ru Complex Using O₂/Aldehyde System," *Dalton Trans.* **41**, 4558–4565 (2012).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, S. NAGAMATSU, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, Y. IWASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure Study for Surface Events on a Pt₃Co/C Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during Voltage-Operating Processes," *ACS Catal.* **2**, 1319–1330 (2012).

- M. TADA, S. ZHANG, S. MALWADKAR, N. ISHIGURO, J. SOGA, Y. NAGAI, K. TEZUKA, H. IMOTO, S. O.-Y.-MATSUO, S. OHKOSHI and Y. IWASAWA**, “The Active Phase of Nickel/Ordered $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ Catalysts with a Discontinuous ($x = 7-8$) in Methane Steam Reforming,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9361–9365 (2012). [HOT PAPER]
- T. SAIDA, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, K. UESUGI, M. HOSHINA, T. URUGA, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA**, “4D Visualization of a Cathode Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D-Laminography-XAFS,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 10311–10314 (2012).
- S. ZHANG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA**, “Perovskite $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ -Supported Ni Catalysts for CH_4 Steam Reforming,” *ChemCatChem* **4**, 1783–1790 (2012). [Back Cover of Issue 11].
- S. MURATSUGU, Z. WENG, H. NAKAI, K. ISOBE, Y. KUSHIDA, T. SASAKI and M. TADA**, “Surface-Assisted Transfer Hydrogenation Catalysis on a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Ir Dimer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16023–16031 (2012).

B-4) 招待講演

- 唯美津木**, 「触媒開発戦略と放射光ナノアプリケーション」, 第5回放射光連携ワークショップ——SPRING-8 のナノアプリケーションが拓くイノベーション——, 東京, 2012年2月.
- M. TADA**, “Time-Resolved XAFS Study on Practical Pt-Alloy Cathode Catalysts under Fuel-Cell Operating Conditions,” JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012, Harima, March 2012.
- M. TADA**, “Functionalization of Catalyst Surfaces Grafting Metal Complexes for Selective Catalysis,” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka, August 2012.
- 唯美津木**, 「時間・空間分解X線吸収微細構造法による触媒構造解析」, 第22回触媒学会キャラクタリゼーション講習会, 大阪, 2012年10月.
- M. TADA**, “In-Situ Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis,” Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, October 2012.
- 唯美津木**, 「燃料電池MEAの時間分解・空間分解XAFS構造解析」, 岩澤コンファレンス2012「サステナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」, 神戸, 2012年10月.
- M. TADA**, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” 2nd International Symposium on Molecular Activation (ISMA-2), Nara, November 2012.
- S. MURATSUGU**, “Design and Functionalization of Oxide-Supported Transition Metal Complex Catalysts for Heterogeneous Catalysis,” 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Singapore (Singapore), July 2012.
- 邨次 智**, 「酸化物表面を媒体とした固定化金属錯体触媒の創製」, 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋, 2012年11月.
- 邨次 智**, 「金属錯体と酸化物表面を駆使した不均一系触媒の創製」, 錯体化学若手の会中部支部勉強会, 名古屋, 2012年12月.
- 邨次 智**, 「金属錯体の酸化物表面プログラミングによる触媒機能創出」, 新学術領域研究若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」, 東京, 2012年12月.

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).

16th International Symposium Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Vice Program Chair (2012–2013).

Advisory Board Member of ISHHC (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-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学大学院理学研究科, 客員准教授, 2012年–2013年.

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の高効率物質変換」, 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-2011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

効率的な触媒反応を目指した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, 表面化学修飾, 表面モレキュラーインプリンティング等の触媒表面の構築法を用いて, 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の構築を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体 NMR, IR, ラマン分光, XPS, 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, X線ラミノグラフィー XAFS 法の触媒系への展開を推進しており, 触媒反応条件におけるその場(in-situ)XAFS 構造解析によって, 触媒自身の動きやマイクロ構造情報を明らかにしたい。

電子物性研究部門

山 本 浩 史（教授）（2012 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機モットFET（FET＝電界効果トランジスタ）
- b) 有機超伝導FET
- c) 超分子ナノワイヤー

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Cl, Br) の薄膜単結晶を用いたFETを作製し、その電気的特性を測定した。モット絶縁体中では電子間に働くクーロン反発と格子整合のために本来金属的であるべきキャリアの伝導性が極端に低い状態が実現しているが、トランジスタのゲート電界により静電キャリアドーピングが行われると実効的なクーロン反発が遮蔽されて金属的な伝導性が復活する。こうした原理による伝導性スイッチングはこれまでの半導体デバイスではほとんど使われてこなかったが、我々のグループが世界に先駆けて原理検証したものである。本年は動作温度の上昇と、デバイス特性を支配する「モット転移の臨界指数」の検証とを目的として様々な測定を行った。その結果、より大きなモットハバードギャップを有する物質系を用いることにより、動作温度の向上が見込めることが明らかとなった。
- b) 上記モット絶縁体のモットハバードギャップを低温において小さくしていくと、超伝導状態が実現することが予想されている。そこで基板からの歪みを制御することによって極限まで電荷ギャップを小さくしたFETを作製し、これに対してゲート電圧をかけることによって電界誘起超伝導の可能性を検討した。具体的には、基板としてひっぱり歪み効果の小さいSrTiO₃を選択し、この基板にNbをドーピングして伝導性を持たせることによりゲート電極としての役割も果たせるようにした後、その表面にAl₂O₃をALD（Atomic Layer Deposition）成長させることによってボトムゲート用の基板を作製した。この基板に κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の薄膜単結晶を載せて低温まで温度を下げると、ちょうど電子相が超伝導とモット絶縁体の境界付近に誘導され、非常に小さな摂動で超伝導転移を制御できる状態を実現することに成功した。この状態でゲート電圧をかけると、絶縁体だったデバイス抵抗がほんの数ボルトの電圧で超伝導状態に移し、有機物として世界で初めての超伝導FETが実現出来たことが明らかとなった。このデバイス中では相分離によってジョセフソン接合が出来ており、3端子ジョセフソンデバイスのゲート電界における制御が出来たことも分かっている。またいくつかのサンプルを測定することにより、バンド幅とバンドフィリングとをパラメーターとしたモット絶縁体の基底状態における相図を描くことが出来るようになり、強相関電子系の持っている基本的な性質を調べるためのツールとして、今回のデバイスが利用できることも明らかとなった。
- c) 我々は以前の研究において、分子性導体の結晶中にハロゲン結合を利用した超分子ネットワーク構造を構築し、絶縁性の被覆構造とその中を貫通する伝導性ナノワイヤーとからなる複合構造を形成した。こうしたナノワイヤーは結晶構造の中で三次元的に周期配列しているため、結晶の並進対称性を使った配線材料として利用できる可能性がある。そのため、現在このようなナノワイヤーの物性と配列様式を改良するための研究を行っている。

B-1) 学術論文

T. KUSAMOTO, H. M. YAMAMOTO, N. TAJIMA, Y. OSHIMA, S. YAMASHITA and R. KATO, “Bilayer Mott System Based on Ni(dmit)₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals: Two Isostructural Salts Exhibit Contrasting Magnetic Behavior,” *Inorg. Chem.* **51**, 11645–11654 (2012).

D. WATANABE, M. YAMASHITA, S. TONEGAWA, Y. OSHIMA, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, I. SHEIKIN, K. BEHNIA, T. TERASHIMA, S. UJI, T. SHIBAUCHI and Y. MATSUDA, “Novel Pauli-Paramagnetic Quantum Phase in a Mott Insulator,” *Nat. Commun.* **3**, 1090 (2012).

T. KISS, A. CHAINANI, H. M. YAMAMOTO, T. MIYAZAKI, T. AKIMOTO, T. SHIMOJIMA, K. ISHIZAKA, S. WATANABE, C.-T. CHEN, A. FUKAYA, R. KATO and S. SHIN, “Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal,” *Nat. Commun.* **3**, 1089 (2012).

B-3) 総説, 著書

川楮義高, 山本浩史, 「有機モットランジスタの物理と可能性」, *応用物理* **81**, 1034–1037 (2012).

B-4) 招待講演

山本浩史, 「分子系 π 電子における電場誘起超伝導」, 物理学会, 神奈川, 2012年9月.

H. M. YAMAMOTO, “Crystal Engineering of Molecular Conductors by Halogen-Bonded Network,” Gordon Conference, New Hampshire (U.S.A.), June 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Electrostatic doping into an organic Mott-insulator,” M2S, Washington D.C. (U.S.A.), August 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Monocrytalline Supramolecular Nanowires,” 17MCC, Kuala Lumpur (Malaysia), October 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Field-induced superconductivity at an organic transistor interface,” IWAMSN2012, Ha Long (Vietnam), November 2012.

B-6) 受賞, 表彰

山本浩史, CrystEngComm Prize (2009).

山本浩史, 分子科学会奨励賞 (2009).

山本浩史, 理研研究奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会運営委員 (2007–).

学会誌編集委員

Molecular Science 編集委員 (2010–2011).

その他

理化学研究所研究員会議代表幹事 (2009–2010).

B-8) 大学での講義, 客員

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 「半導体電子物性」, 2012年11月-2013年2月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性化学」, 2012年後期.

東京工業大学大学院総合理工学研究科, 連携教授, 2012年6月-.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきかけ研究, 「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」, 山本浩史 (2009年-2013年).

科研費若手研究(A), 「超分子ナノワイヤーの冗長性拡張による金属化」, 山本浩史 (2008年-2011年).

科研費特定領域研究(公募研究), 「電極との直接反応によるDCNQI ナノ単結晶作成とその機能探索」, 山本浩史 (2006年-2008年).

理研理事長ファンド戦略型, 「シリコン基板上での分子性導体ナノ結晶作成とその物性測定」, 山本浩史 (2005年-2007年).

理研研究奨励ファンド, 「Crystal Engineering を用いた導電性ナノワイヤーの多芯化・直交化」, 山本浩史 (2003年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究によって, 分子性導体の単結晶デバイス作製技術が確立してきた。今後はこの技術をどのように応用し, 適用範囲を広げていくかということが研究を進めていく上での鍵となる。分子系では格子の柔らかさと電子間の相互作用が同居しており, ひとつにはこの性質をうまく生かして低温物性を展開する方向性が考えられる。その方向としては, 低温での超伝導転移やモット転移を用いた様々な実験を続けていくことが重要である。一方でこうした分子間相互作用をうまく設計すれば, 室温付近での物性発現も十分可能性があり, 物質系やデバイス構造の工夫により新しい方向性での研究を模索したいとも考えている。

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，新規な自己ドーピング型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究，二次元モットー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 コミュニティーと連携を取り，パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し，大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

T. NAITO, T. KARASUDANI, K. OHARA, T. TAKANO, Y. TAKAHASHI, T. INABE, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Simultaneous Control of Carriers and Localized Spins with Light in Organic Materials,” *Adv. Mater.* **24**, 6153–6157 (2012).

M. KANO, H. MORI, K. MATSUBAYASHI, M. ITOI, M. HEDO, T. P. MURPHY, S. W. TOZER, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA, “Anisotropy of Upper Critical Field in a One-Dimensional Organic System, (TMTTF)₂PF₆ under High Pressure,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024716 (7 pages) (2012).

A. FUNABIKI, H. SUGIYAMA, T. MOCHIDA, K. ICHIMURA, T. OKUBO, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Physical Properties of a Molecular Conductor (BEDT-TTF)₂I₃ Nanohybridized with Silica Nanoparticles by Dry Grinding,” *RSC Adv.* **2**, 1055–1060 (2012).

Y. YAMADA, M. OKAMOTO, K. FURUKAWA, T. KATO and K. TANAKA, “Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 709–713 (2012).

D. SAKAMAKI, A. ITO, K. TANAKA, K. FURUKAWA, T. KATO and M. SHIRO, “1,3,5-Benzenetriamine Double- and Triple-Decker Molecules,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 8281–8285 (2012).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Multi-Frequency and Pulsed ESR Study on Electric- and Bio-Functional Materials,” The 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), Tsinghua Science Park, Beijing (China), November 2012. (基調講演)

B-6) 受賞, 表彰

古川 貢, 電子スピンスイエンズ学会奨励賞 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域7世話人 (2000–2001).

日本物理学会代議員 (2001–2003).

日本物理学会名古屋支部委員 (2001–2007).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002).

電子スピンスイエンズ学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会運営理事 (2006–2011).

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回電子スピンスイエンズ学会年会 (名古屋), プログラム委員 (2010).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2012, Oct 11th–15th, 2012, Beijing, China, International Organizing Committee.

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2011–2013).

学会誌編集委員

電子スピンスイエンズ学会編集委員 (2003).

電子スピンスイエンズ学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義, 客員

学習院大学理学部物理学科, 「基礎化学」, 2012年前期.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的萌芽研究,「パルスESRによる距離計測技術を用いたプリオン凝集体構造の解明」,中村敏和(2012年-2013年).
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YNAMIX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).

科研費挑戦的萌芽研究,「機能性物質の時間分解ESRイメージング研究」,古川貢(2011年-2013年).

科研費若手研究(A),「次世代太陽光エネルギー”希土類色素増感太陽電池”のスピンドYNAMIX研究」,古川貢(2009年-2011年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型),「分子自由度が拓く新物質科学」公募班「光誘起機能性材料のアドバンスドESRによるスピンドYNAMIX研究」,古川貢(2009年-2010年).

科研費若手研究(B),「色素増感太陽電池の光電変換特性とスピンドYNAMIXの相関」,古川貢(2006年-2008年).

科研費若手研究(B),「セミマクロスコピックスケールの巨大磁気モーメントイメージング」,古川貢(2004年-2005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ESR (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。

山 本 薫（助教）（1998 年 6 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

a) 電子分極型強誘電体の探索と物性理解

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機伝導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩は室温の常誘電相から反強誘電相を経て強誘電相に転移する。転移の実態は電荷秩序と考えられるがそれが二段階で進行する原因は未知であり、その理解のために、電荷の巨視的な秩序揺らぎについての知見が得られる誘電率測定を試みた。その結果、大きな誘電率の発生が期待された強誘電性転移点では有意な信号は観測されなかった。一方で、これよりも低温の他の物性測定に異常が見られていない領域において、リラクサー的周波数依存性を示す緩和信号が観測された。Vogel-Fulcher 解析を適用したが、見積もられた Fulcher 温度は物理的に不合理な値となり、この信号がバルク結晶の誘電性とは無関係に発生する Maxwell-Wagner 効果に関係していることを示唆している。

B-1) 学術論文

S. C. LEE, A. UEDA, H. KAMO, K. TAKAHASHI, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, A. NAKAO, R. KUMAI, R. KOBAYASHI, H. NAKAO, Y. MURAKAMI and H. MORI, “Charge-Order Driven Proton Arrangement in a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex Based on a Pyridyl-Substituted TTF Derivative,” *Chem. Commun.* **48**, 8673–8675 (2012).

K. KODAMA, M. KIMATA, T. YAMAKUCHI, N. KURITA, A. HARADA, H. SATSUKAWA, T. TERASHIMA, S. UJI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Charge Transport in Charge-Ordered States of Two-Dimensional Organic Conductors, α -(BEDT-TTF)₂I₃ and α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044703 (7 pages) (2012).

K. YAMAMOTO, A. A. KOWALSKA and K. YAKUSHI, “Second-Harmonic Generation Microscopy of Ferroelectric Organic Conductor Using Hydrostatic Pressure Apparatus with Ar as a Heat Sink,” *Phys. Status Solidi C* **9**, 1189–1192 (2012).

B-4) 招待講演

山本 薫, 「光学 SHG 観測による有機伝導体 α -ET 塩における純電子型の強誘電転移」, 東大物性研新物質科学部門セミナー, 千葉県柏市, 2012 年 10 月.

B-6) 受賞, 表彰

山本 薫, 応用物理学会講演奨励賞 (1996).

山本 薫, 日本物理学会 JPSJ 注目論文 (2005).

山本 薫, 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Outstanding Presentation Prize (2007).

山本 薫, 日本物理学会 JPSJ Editor's Choice (2008).

山本 薫, 岩井 伸一郎, Sergiy BOYKO, 柏崎暁光, 平松扶季子, 岡部智絵, 西信之, 薬師久弥, 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

日本物理学会領域7運営委員 (2009–2010).

学会の組織委員等

有機固体若手・夏の学校 2004 年校長 (2004).

分子研研究会「新規な誘電体最前線——電子と強誘電性——」提案者・世話人 (2009).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「関連電子の結晶化により強誘電分極する有機伝導体の複合体薄膜創成による新機能探索」, 山本 薫 (2011年–2013年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「フラストレーションで抑制された強誘電性電荷整列の分子自由度操作による秩序化制御」, 山本 薫 (2011年–2012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).

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).

C) 研究活動の課題と展望

電子型強誘電体は電子分極の同位相秩序によって巨視分極する新しい強誘電体物質群である。その機能特性の理解のために誘電率の把握が重要であるが、対象物質は本質的に電気伝導体であるため研究例は少なく、測定手法の確立が課題となっている。我々は、電子強誘電体の有力な候補の一つである α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩の単結晶を試料として誘電率の観測を試みた。電子強誘電性の実態は電荷秩序であるため、通常その強誘電転移は金属状態から発生するが、この塩では強誘電転移に先行して反強誘電相が現れるために絶縁性が高く、転移にともなう分極揺らぎを検知しやすいと期待される。しかしラジオ波未満の低周波誘電率は、電極界面に蓄積する伝導電子に由来した擬似的変位電流に支配され、試料本来の誘電応答は検出できなかった。このことは、界面準位の出現を避ける電極形成法の工夫が重要であることを示し、同時に、ラジオ波周期未満のデュレーションの電場印加では伝導電子によるジュール熱の発生の回避が可能であることを意味しており、分極反転にパルス電場が有効であることを示唆している。

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，多孔有機材料

A-2) 研究課題：

- a) 二次元高分子の創出と機能開拓
- b) 共役多孔性高分子の創出と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大環状ポルフィリンをビルディングブロックとして用い、ポルフィリン二次元高分子を構築する手法を開拓した。様々な金属ポルフィリン錯体に適用することで、同じ結晶構造を持ちながら、金属種の異なる二次元高分子の構築を可能とした。興味深いことに、金属種によってポルフィリン二次元高分子の伝導特性が劇的に変わることが分かった。フリーベースポルフィリン二次元高分子はホール伝導であるが、銅ポルフィリン二次元高分子は電子伝導を示す。一方、金属種を亜鉛に置き換えると、電子とホールの両方を伝導することが可能となった。二次元高分子は積層することで、ポルフィリンユニットは真上に重なるようにスタックし、ポルフィリンカラムが形成される。このカラム構造が伝導パスとして機能することを見いだした。それゆえ、中心金属種によりポルフィリン環の電子密度や状態が左右され、伝導特性に大きく影響を与えるようになった（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012）。これと同様に、フタロシアニン二次元高分子では、異なる中心金属種を用いて伝導特性を制御できることを見いだした（イギリス王立化学協会誌 *Chem. Commun.* 2012）。一方、電子ドナーとアクセプターをモノマーとして、ドナーとアクセプターからなる二次元高分子の合成手法を開拓した。従来の系とは異なり、この場合、電子ドナーとアクセプターは自己選別して周期的なドナーカラムとアクセプターカラム構造を構築することが可能である。従って、分子の中では ambipolar 伝達経路が予め内蔵され、ドナーカラムはホール移動、アクセプターカラムには電子輸送が可能となる。実際、キャリア移動能を計測したところ、ドナー・アクセプター二次元高分子が ambipolar 伝導であることを見いだした（ドイツ化学会材料専門誌 *Adv. Mater.* 2012）。また、分子骨格にはヘテロ接合が規則正しく配列しているため、効率的な電荷分離システムとして機能することが期待されている（日経産業新聞，日刊工業新聞，科学新聞等に記事報道）。
- b) カルバゾール誘導体をビルディングブロックとして用いて新規な共役多孔性高分子を構築した。カルバゾール共役多孔性高分子は、巨大な表面積を持ち、ポア空間にゲスト分子を取り込むことができる。三次元構造でありながら、 π 共役は広がっていることが特徴的である。そのため、励起子は局在することなく、分子骨格の中で移動することができる。カルバゾール共役多孔性高分子は、青く光る蛍光性物質である。その蛍光特性を利用し、新しい蛍光センシングシステムを開拓した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2012）。電子アクセプターである芳香族分子をキャッチすると、蛍光発光は直ちに消光されてしまうことを見いだした。これとは反対に、電子リッチな芳香族分子をさらすと、蛍光発光は著しく増幅されることが分かった。すなわち、カルバゾール共役多孔性高分子は、標的分子が電子不足か電子リッチかを識別することができるユニークな蛍光性物質である。多孔性と π 共役を持ち合わせていることで、このような素早く応答し、かつ on と off の両方をセンシングできる分子識別システムが構築可能となった。

B-1) 学術論文

X. DING, X. FENG, A. SAEKI, S. SEKI, A. NAGAI and D. JIANG, “Conducting Metallophthalocyanine 2D Covalent Organic Frameworks: The Role of Central Metals in Controlling π -Electronic Functions,” *Chem. Commun.* **48**, 8952–8954 (2012).

X. LIU, Y. XU and D. JIANG, “Conjugated Microporous Polymers as Molecular Sensing Devices: Microporous Architecture Enables Rapid Response and Enhances Sensitivity in Fluorescence-On and Fluorescence-Off Sensing,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8738–8742 (2012).

X. FENG, L. CHEN, Y. HONSHO, O. SAENGSAWANG, L. LIU, L. WANG, A. SAEKI, S. IRLE, S. SEKI, Y. DONG and D. JIANG, “An Ambipolar Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering,” *Adv. Mater.* **24**, 3026–3031 (2012).

X. FENG, L. LIU, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, Y. DONG, A. NAGAI and D. JIANG, “High-Rate Charge Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron, and to Ambipolar,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 2618–2622 (2012).

B-3) 総説, 著書

X. FENG, X. DING and D. JIANG, “Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6010–6022 (2012).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” The 244th ACS National Meeting and Expo, Philadelphia (U.S.A.), August 2012.

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).

科研費基盤研究(A), 「共役多孔性高分子による特異分子空間の創出と機能開拓」, 江 東林 (2012年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

二次元高分子及び多孔性共役高分子を柱に, これらの特異な構造を有する高分子は, 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，生物物理学，構造生命科学

A-2) 研究課題：

- a) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- $\delta 1$ 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- $\delta 1$ PH ドメインの NMR による解析
- c) 常磁性ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR

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- $\delta 1$ PH ドメイン(hPH)の Native PAGE による機能解析法を改良し，より生理的環境に近い状態での hPH の機能解析法およびタンパク質の熱安定性評価法の確立に成功した。これらの解析により，hPH に特徴的に存在し基質とは直接結合しない $\alpha 2$ ヘリックスが，hPH の基質結合状態の安定化およびタンパク質の熱安定性の上昇に寄与していることを明らかにした。
- b) アミノ酸特異的に安定同位体標識した hPH およびその部位特異的変異体について溶液 NMR による解析を行った。昨年度の解析で，hPH に特徴的に存在する $\alpha 2$ ヘリックスが基質結合に伴って構造の安定化が起こることを明らかにしたが，この効果は基質結合に伴い， $\alpha 2$ ヘリックスが，空間的に離れた位置に存在する $\beta 3$ - $\beta 4$ ループと，間接的に相互作用することにより生じることを明らかにした。
- c) Mo(V) は ϵ -Keggin アニオンやリング・チューブ状のナノサイズの酸化物などのポリ酸に含まれており， d^1 電子の局在性は分子設計や光学的，電気的，磁氣的性質といった物性面から興味を持たれている。これまでに我々は固体 ^{95}Mo NMR によるポリ酸の d^1 電子の局在性の解析を行ってきた。本研究では固体 ^{95}Mo NMR を常磁性ポリ酸に適用した。スペクトルのシミュレーションや DFT 計算の結果，常磁性化合物においても固体 ^{95}Mo NMR が有用であると分かった。

B-1) 学術論文

K. YAZAWA, F. SUZUKI, Y. NISHIYAMA, T. OHATA, A. AOKI, K. NISHIMURA, H. KAJI and T. ASAKURA, "Determination of Accurate ^1H Positions of Alanine Tripeptide with Anti-Parallel and Parallel β -Sheet Structures by High Resolution ^1H Solid State NMR and GIPAW Chemical Shift Calculation," *Chem. Commun.* **48**, 11199–11201 (2012).

M. TANIO and K. NISHIMURA, "Analysis of the Phospholipase C- $\delta 1$ Pleckstrin Homology Domain Using Native Polyacrylamide Gel Electrophoresis," *Anal. Biochem.* **431**, 106–114 (2012).

A. TSUTSUMI, N. JAVKHLANTUGS, A. KIRA, M. UMEYAMA, I. KAWAMURA, K. NISHIMURA, K. UEDA and A. NAITO, "Structure and Orientation of Bovine Lactoferrampin in the Mimetic Bacterial Membrane as Revealed by Solid-State NMR and Molecular Dynamics Simulation," *Biophys. J.* **103**, 1–9 (2012).

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).

学会の組織委員等

第51回NMR 討論会プログラム委員 (2012).

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

総研大アジア冬の学校, 「Principles of Solid State NMR and its Applications for the Characterization of Biomolecules」, 2012年1月12日.

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)」, 2012年5月22日, 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).

(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).

科研費若手研究(B), 「スペクトル解析を容易にする常磁性物質の固体重水素NMR法の開発」, 飯島隆広 (2012年-2014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).

科研費基盤研究(C), 「タンパク質分子内情報伝達の分子機構」, 谷生道一 (2012年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

着任以来行ってきたNMRを用いた膜表在性タンパク質の構造, および機能解析の研究がようやくまとまり始めた。今後, より高次の構造機能関連の研究へ発展させたいと考えている。また, 生体分子を対象とした研究だけではなく, 分子材料を対象とした研究も更に発展させて行きたい。また, 超高磁場NMRを用いた研究や, 共同利用機器を用いた外部機関との共同研究をさらに推進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
- b) 第3分子導入とドーピングの統合による高効率有機薄膜太陽電池の開発

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 制御を行った。n 型化ドーパントとして Cs_2CO_3 ，p 型化ドーパントとして MoO_3 および V_2O_5 を用い，ほぼすべての有機半導体に対して，pn 制御が原理的に可能であることを確認した。この技術を用いて，金属電極／有機界面に高濃度ドーピングを行い，オーミック化する方法を確立した。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。そのため，アクセプターの C_{60} とドナー有機半導体を混合した共蒸着膜に対し，3 元蒸着法を駆使して，直接 pn 制御する技術を確立した。共蒸着膜そのものを用いることで，励起子が解離しないという，有機特有の問題点が無くなり，無機太陽電池と同じ取り扱いができるようになった。この全く新しい技術を用いて，チオフェン誘導体： C_{60} 共蒸着膜中に，2つの p^+in^+ 接合セル（+は高濃度ドーピングを意味）を， n^+p^+ 有機／有機トンネルオーミック接合で連結したタンデムセルを，ドーピングのみで作り込み，効率 2.4% を得た。また，ケルビン振動容量法を用いて，セルのバンドの曲がりを直接マッピングする方法を見だし，セル全体のエネルギー構造を実寸で描けるようになった。
- 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。キャリア濃度 (n) は，上述 (a) のドーピングによって増大できる。キャリア移動度 (μ) は，昨年度，液体で，基板に付着しない第3分子を共蒸着中に共蒸発させ，共蒸着膜の結晶化／層分離を行い，ルート形成して，増大する技術を開発した。今年度，第3分子とドーピングを統合して，セル抵抗を本質的に低減し，高効率有機薄膜太陽電池を実現する研究をスタートした。 C_{60} ・フタロシアニン共蒸着膜に対して，4 元蒸着によって，第3分子導入，ドーピングを同時に行った。この低抵抗共蒸着膜を電子，ホールブロック有機層でサンドイッチすることで，無機太陽電池に近い特性が得られるようになった。共蒸着膜の σ ， n ， μ をすべてを，ケルビン法と van der Pauw 4 端子法で定量的に評価する方法を確立し，セルのエネルギー設計ができるようになった。無機太陽電池と同様に，少数キャリア拡散距離が効率向上の鍵となることが分った。種々の共蒸着膜系に，本方法を適用し，本質的な効率向上につなげる。

B-1) 学術論文

Y. SHINMURA, M. KUBO, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “*pn*-Control and *pn*-Homojunction Formation of Metal-Free Phthalocyanine by Doping,” *AIP Adv.* 2, 032145 (6 pages) (2012).

M. KUBO, Y. SHINMURA, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Invertible Organic Photovoltaic Cells with Heavily-Doped Organic/Metal Ohmic Contacts,” *Appl. Phys. Express* 5, 092302 (3 pages) (2012).

N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Tandem Photovoltaic Cells Formed in Single Fullerene Films by Impurity Doping,” *Appl. Phys. Lett.* **101**, 233303 (3 pages) (2012).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池」, *Molecular Science*, 分子科学会, **6**, A0052 (2012).

平本昌宏, 久保雅之, 石山仁大, 嘉治寿彦, 「ドーピングによるpn制御と有機薄膜太陽電池」, 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」, 松尾 豊監修, シーエムシー出版(株), 第3章第2節, pp. 122-136 (2012).

嘉治寿彦, 平本昌宏, 「液体分子同時蒸発による低分子蒸着系混合膜の結晶化」, 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」, 松尾 豊監修, シーエムシー出版(株), 第4章第2節, pp. 173-180 (2012).

平本昌宏, 久保雅之, 「低分子系有機薄膜太陽電池——ドーピング技術——」, 未来材料, 特集: プリンテッド・エレクトロニクス材料——エレクトロニクス材料における革命, エヌ・ティー・エス(株), 第12巻6号, pp. 38-43 (2012).

嘉治寿彦, 「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」, 応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌, **23**, pp. 39-44 (2012).

嘉治寿彦, 「分子拡散を利用した低分子有機半導体薄膜の結晶化と太陽電池応用」, 応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌, **23**, pp. 103-104 (2012).

嘉治寿彦, 「真空蒸着法の改良による有機薄膜太陽電池の光電流向上」, 月刊ディスプレイ, 2012年7月号特集1有機系太陽電池が動き出す, (株)テクノタイムズ社, 第7章, **18**, pp. 28-34 (2012).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Organic Thin-Film Solar Cells—New-Type of Solar Cells of Printable, Paintable, and Low-Costs,” Japan NANO 2012, Tokyo Big Sight, Tokyo (Japan), February 2012.

M. HIRAMOTO, “Recent Progress on Organic Thin-Film Solar Cells,” The 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices—TFT Technologies and FPD Materials—(AM-FPD), Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto (Japan), July 2012.

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells,” International Workshop on Flexible & Printable Electronics (IWFPE) 2012, Muju Resort, Jeollabuk-do (Korea), November 2012.

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——」, 市民公開講座第92回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年2月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の基礎と将来展望」, 熊本県産業技術センター第1回人材育成講演会, 熊本県産業技術センター会議室, 2012年2月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 日本化学会第92春季年会, 慶応大学, 2012年3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」, 日本学術振興会結晶成長の科学と技術第161委員会第76回研究会「太陽電池材料の結晶成長技術と最新動向」, 宮崎駅前 KITEN 8F 会議室, 2012年5月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のエネルギー構造設計とナノ構造設計」, 日本学術振興会光電相互変換第125委員会次世代の太陽光発電システム第175委員会合同研究会「太陽電池材料の光電変換過程と新しい展開」, 静岡大学浜松キャンパス 佐鳴会館会議室, 2012年5月.

平本昌宏,「市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」, SEMI FORUM JAPAN 2012 オーガニックエレクトロニクスセミナー, グランキューブ大阪, 2012年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, CREST 有機太陽電池シンポジウム——高効率化と実用化への道——, 京都大学宇治キャンパスきはだホール, 2012年7月.

平本昌宏,「高性能有機薄膜太陽電池の誕生と進化」, 2012年光化学討論会プレシンポジウム「太陽エネルギーの利用拡大に向けた光化学の挑戦」, 光化学協会, 東京工業大学大岡山キャンパスくらまえホール, 2012年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎・設計とこれからの展開」, 熊本大学自然科学研究科AGEIN 学生主催特別講義, 熊本大学工学部2号館224号室, 2012年10月.

平本昌宏,「太陽光発電技術」, SEMI ジャパン SEMI Tutorial「有機系太陽電池コース」, SEMI ジャパン大島ビル5F, 市ヶ谷, 東京, 2012年10月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池 基礎と応用」, 第4回薄膜太陽電池セミナー, 龍谷大学アヴァンティ響都ホール, 京都, 2012年10月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の最新研究」, 平成24年度KAST (神奈川科学技術アカデミー)教育講座「有機系太陽電池の実証・実用化」, かながわサイエンスパークKSP ホール, 2012年12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」, 量子エレクトロニクス研究会「太陽電池と量子エレクトロニクス——発光デバイス・光物性の研究実績をどう生かすか——」, 上智大学軽井沢セミナーハウス, 2012年12月.

嘉治寿彦,「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「環境調和型有機デバイスのための成膜・評価技術の最前線」, 産業技術総合研究所臨海副都心センター, 2012年3月.

嘉治寿彦,「有機薄膜太陽電池の新しい作製手法に関する研究開発」, 愛知県新エネルギー産業協議会主催第6回太陽電池利活用セミナー, (公財)あいち産業振興機構, 名古屋, 2012年2月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子誘起結晶化による有機薄膜太陽電池の短絡電流向上」, 応用物理学会第59回春季年会講演奨励賞受賞記念講演, 早稲田大学, 2012年3月.

嘉治寿彦,「分子拡散を利用した低分子有機半導体薄膜の結晶化と太陽電池応用」, 応用物理学会有機バイオエレクトロニクス分科会主催M&BE 研究会, 東京, 2012年6月.

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).

有機薄膜太陽電池サテライトミーティング世話人代表 (2009–).

The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Programm Committee Member of the Session “Organic Semiconductor Materials and Devices,” 31 May–4 June 2010, Takamatsu Kagawa, Japan (2010).

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).

京都大学化学研究所全国共同利用・共同研究拠点連携基盤専門小委員会委員 (2011–2012).

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–).

戦略的創造研究推進研究(CREST)「低エネルギー, 低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出(ACT-C)」研究領域 領域アドバイザー (2012–).

その他

岡崎ビジネス大賞評価委員 (2012).

岡崎ものづくり協議会学識委員 (2011–).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学社会人人材教育プログラム, 「有機太陽電池(I)(II) (ナノ高度学際教育研究訓練プログラム講義(2012年度))」, 2012年10月30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-2012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-2010年).

科研費挑戦的萌芽研究,「クロスドーピングによる有機薄膜太陽電池」,平本昌宏 (2012年-2013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-).

科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発(ALCA),「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」,嘉治寿彦 (2012年-).

B-11) 産学連携

共同研究(積水化学(株)),「有機・無機半導体界面における半導体物性測定」,平本昌宏 (2012年-2013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」(研究代表者:平本)の遂行のために,研究員4名(久保, 新村, 横山, 能岡)を雇用している。2012年は, 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た。本年度10月から, ALCA プロジェクト「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」(研究代表者:嘉治)がスタートした。今後, ドーピング, ナノ構造制御の両方を, それぞれのプロジェクトで推進し, 協力して有機薄膜太陽電池の高効率化を図る。CREST プロジェクトは, 有機半導体のバンドギャップサイエンスの確立にほぼ目処がついたため, これをセル設計に生かして, 効率向上を実際に示さなければならぬ。すでに, 有機半導体を無機半導体なみに取り扱えるレベルに達していることから, 今後, 無機に多くを学ぶ必要がある。無機太陽電池の経験を持つ専門家が必要となる可能性がある。

2週に1度, 1日かけて研究報告とディスカッションを強力に行っている。研究員の2名(久保, 新村)は, 自分で英語論文をかける実力に達している。学生の確保が引き続き重要課題として残っている。

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) 曲面芳香族分子の開発 (芳香族ベルト・サドル)
- b) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) グラフェンやその変形であるカーボンナノチューブは、炭素の 6 員環のみから構成され、ゼロのガウス曲率をもつ。一方、 C_{60} に代表されるフラーレンは、6 員環に 5 員環が加わることで、正のガウス曲率となる。1991 年、A. L. Mackay らは、負のガウス曲率をもつ炭素同素体を初めて提案した。これは、6 員環と 8 員環の組み合わせにより構成され、periodic minimal surface のひとつである Schwarz's P-surface を構築する。グラフェンの π 共役が 2 次元方向に伸長するのに対して、3 次元的なグラフェンと見なすことができる。我々は昨年度、この 3 次元グラフェンの繰返し単位であるテトラベンゾ [8] サークュレンの合成に成功した。これは、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である。しかしながら、収率が数 % 程度であったため、材料としての評価が十分ではなかった。今回、2 量化を防ぐための 8 個のメチル基を導入することにより、数 100 mg 単位の昇華精製したサンプルを得ることができた。まず、有機トランジスタを作成することにより、p 型半導体として機能を検討した。真空蒸着により形成した薄膜は、分子の非平面性を反映してアモルファスとなった。このため、ホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。今後は、基板温度を上げ結晶化を促進させるか、単結晶トランジスタを検討する必要がある。さらに、この新規芳香族サドルからユニークな物性を引き出すことに取り組んでいきたい。

B-1) 学術論文

E. KAYAHARA, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO, "Selective Synthesis and Crystal Structure of [10] Cycloparaphenylene," *Org. Lett.* **14**, 3284–3287 (2012).

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

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 π 共役分子の創製とその機能」に共同研究者として参加している(2016年3月まで)。有機ELや有機トランジスタの材料開発における経験を生かしていきたい。これまで、有機デバイスに使われている π 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、短いカーボンナノチューブである芳香族ベルト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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ターピリジン二単位とトリアゾールを結合した新しい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) 塩と反応して二核錯体を形成した。フタラジン・ピリダジン架橋の配位子の場合は OH，Cl といった η^1, μ_2 型架橋の錯体だったのに対し，トリアゾール架橋の配位子ではカルボキシラートが η^2, μ_2 型に架橋した錯体が得られた。5員環と6員環とで配位結合の方向が異なることを反映したものである。また，これらの錯体のサイクリックボルタモグラムを測定したところ，コバルト錯体に水を添加した場合に大きな酸化電流が観測された。水の酸化触媒として働いていることを示唆している。
- 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引き続き調べた。キノン濃度に対する反応の初期速度依存性を調べたところ，濃度が高くなると初期速度が小さくなる特異な現象が見られた。この結果は，フタロシアニンの三重項から反応が進行していると考えれば説明できる。フタロシアニンの三重項エネルギーは 1.13 eV と低いにも関わらず，電子移動型の反応が可能であることを示している。また，還元剤であるチオールの酸性度が高いほど反応が速いこと，および酸の添加により反応が加速されることから，キノンアニオンラジカルに対するプロトン化が後続反応の律速段階であることがわかった。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "Synthesis, Properties and Photoreactions of the Hybrid Molecules Consisting of a Co^{II} Mononuclear Complexes and Porphyrins," *Chem. -Eur. J.* **18**, 1781–1788 (2012).

H. YAMAZAKI, S. IGARASHI, T. NAGATA and M. YAGI, "Substituent Effects on Core Structures and Heterogeneous Catalytic Activities of Mn^{III}(μ -O)₂Mn^{IV} Dimers with 2,2':6',2''-Terpyridine Derivative Ligands for Water Oxidation," *Inorg. Chem.* **51**, 1530–1539 (2012).

M. NAKAMURA, H. TAHARA, K. TAKAHASHI, T. NAGATA, H. UOYAMA, D. KUZUHARA, S. MORI, T. OKUJIMA, H. YAMADA and H. UNO, " π -Fused bis-BODIPY as a Candidate for NIR Dyes," *Org. Biomol. Chem.* **10**, 6840–6849 (2012).

Y. MIYAKE, T. NAGATA, H. TANAKA, M. YAMAZAKI, M. OHTA, R. KOKAWA and T. OGAWA, "Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of *N,N'*-Bis(*N*-alkyl)-naphthalenediimides on a HOPG Surface," *ACS Nano* **6**, 3876–3887 (2012).

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」, 2012年7月.

立教大学院理学研究科化学専攻, 「エネルギー変換の有機化学」, 2012年9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), 「人工キノン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

三成分連結型配位子を用いた複核錯体では、架橋配位子の構造を調節することで空き配位座の相互配置を制御できた。ただし、今回の配位子は合成が煩雑であることと、単結晶の育成が難しいため構造解析に手間取ることが問題点である。複核錯体の空き配位座の制御は新規な反応性開拓のため非常に重要であるため、一般性の高い合成手法の開拓と、単結晶作成技術の向上を目指す必要がある。

フタロシアニン系の光化学については、近赤外領域の励起エネルギーでも電子移動型の反応を実現できることを立証した。光励起電子移動を用いた物質変換は、光エネルギーの新たな活用法の開拓につながる重要なテーマであり、使える光の波長範囲が広がることの意義は極めて大きい。

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) お碗型共役化合物「バッキーボウル」の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) お碗型共役化合物「バッキーボウル」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいはそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々はバッキーボウルの「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。①ここ数年来取り組んでいる官能化バッキーボウルの自在合成について、様々なタイプの置換スマネンの合成法の確立に成功した。その結果、有機材料を研究している様々なグループから、スマネン骨格を取り入れた応用研究が多く提案されており、今後は応用を指向した分子設計へと研究が進展していくものと期待される。②昨年度初めて合成に成功した含窒素ヘテロバッキーボウルについて、今年、無置換の基本骨格構造の合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。その結果、窒素の位置により生じているボウルキラリティに対応して、キラルヘリカルスタッキング構造をとることが見出された。これはアキラルなスマネンが垂直なカラム構造をとると対照的であり、興味深いとともに、今後の展開が期待される。③フッ素化芳香族化合物は、その電子的特徴によりユニークな物性を示すことが知られている。ベルリン自由大学の Lentz 研究室との共同研究により、様々なフッ素化バッキーボウルの合成が進められており、興味深い特徴が現れている。例えば、トリフルオロメチル基をオルト位に2個導入したコラヌレンは、無置換コラヌレンとは異なり、スマネン様のカラム状パッキング構造を結晶中で形成し、無置換コラヌレンの1万倍以上の顕著な電子移動能を示すことが明らかとなった。④様々なバッキーボウルが合成可能になってきたことで、基礎有機化学への貢献も進んでいる。例えば、ベンジル置換スマネンの立体異性体の生成比を求めることで、曲面の π 電子構造が与える立体電子効果の大小を見積もることができ、実際、Convex 面の π 共役構造がより大きな超共役効果を示すことを実験的、理論的に示すことができた。また、バッキーボウルの特徴的な動的挙動であるボウル反転について、その反転エネルギーと分子構造との相関について精査し、置換基がボウル反転エネルギーに与える影響について一般則を提案することができた。
- 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。①計算科学研究センターの江原 G との共同研究で、ポリビニルピロリドン (PVP) 保護金クラスターのアルコール酸化触媒過程の反応機構の解析を行い、PVP マトリクスの効果による電子豊富な金表面への酸素とアルコールの共吸着過程、続く吸着酸素による β 水素の引き抜き過程を経て進行していることを明らかにした。②金-パラジウムの2原子系合金クラスターを用いると、低温において選択的に炭素-塩素結合の活性化が進行することを見出し、この現象を利用して、芳香族塩素化物の室温での Ullmann カップリング反応を初めて実現した。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。

B-1) 学術論文

- R. N. DHITAL, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Dual Roles of Polyhydroxy Matrices for Homocoupling of Arylboronic Acid Catalysed by Gold Nanoclusters under Acidic Conditions,” *Chem. –Asian J.* **7**, 55–59 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, NASIR BAIG R. B., Y. MORITA and H. SAKURAI**, “Selective Synthesis of C_3 Symmetric Functionalized Sumanenes,” *Chem. Lett.* **41**, 84–86 (2012).
- R. SHOMURA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI, Y. MATSUSHITA, A. SATO and M. HIGUCHI**, “Chiral Phenylazomethine Cage,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 783–785 (2012).
- A. MURUGADOSS, N. KAI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Bimetallic Gold-Silver Alloy Nanoclusters by Simple Mortar Grinding,” *Nanoscale* **4**, 1280–1282 (2012).
- D. VIJAY, H. SAKURAI, V. SUBRAMANIAN and G. N. SASTRY**, “Where to Bind in Buckybowls? The Dilemma of a Metal Ion,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3057–3065 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_{20}^- : A Theoretical Study on the Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- S. MEBS, M. WEBER, P. LUGER, B. M. SCHMIDT, H. SAKURAI, S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI and D. LENTZ**, “Experimental Electron Density of Sumanene, a Bowl Shaped Fullerene Fragment; Comparison with the Related Corannulene Hydrocarbon,” *Org. Biomol. Chem.* **10**, 2218–2222 (2012).
- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Anti-Addition Mechanism in the Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkene Catalyzed by PVP-Stabilized Nanogold,” *Molecules* **17**, 2579–2586 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, R. TSURUOKA, Y. SOUJANYA, U. PURUSHOTHAM, G. N. SASTRY, S. SEKI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI**, “Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 450–467 (2012).
- J.-J. CHEN, S. ONOGI, Y.-C. HSIEH, C.-C. HSIAO, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and Y.-T. WU**, “Palladium-Catalyzed Arylation of Methylene-Bridged Polyarenes: Synthesis and Structures of 9-Arylfluorene Derivatives,” *Adv. Synth. Catal.* **354**, 1551–1558 (2012).
- R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Anomalous Efficacy of Bimetallic Au/Pd Nanoclusters in C–Cl Bond Activation and Formal Metathesis-Type C–B Bond Activation at Room Temperature,” *Chem. Lett.* **41**, 630–632 (2012).
- Q.-T. TAN, S. HIGASHIBAYASHI, S. KARANJIT and H. SAKURAI**, “Enantioselective Synthesis of a Chiral Nitrogen-Doped Buckybowl,” *Nat. Commun.* **3**, 891 (2012).
- S. ONOGI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Microwave-Assisted Synthesis of Methyl (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-7-Aza-5-hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylate through Unexpected Stereoselective Substitution Reaction,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 3710–3712 (2012).
- Y. MORITA, S. NAKAO, S. HAESUWANNAKIJ, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Emission Amplification by Sumanene Nanocrystals in an *Onigiri*-Type Organic–Organic Assembly,” *Chem. Commun.* **48**, 9050–9052 (2012).
- O. SOPHIPHUN, J. WITTAYAKUN, R. N. DHITAL, S. HAESUWANNAKIJ, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Gold/Palladium Bimetallic Alloy Nanoclusters Stabilized by Chitosan as Highly Efficient and Selective Catalyst for Homocoupling of Arylboronic Acid,” *Aust. J. Chem.* **65**, 1238–1243 (2012).

P. KAEWMATI, E. SOMSOOK, R. N. DHITAL and H. SAKURAI, “Aerobic Oxygenation of Phenylboronic Acid Promoted by Thiol under Gold-Free Conditions: A Warning against Gold Nanoparticle Catalysis,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 6104–6106 (2012).

H. KITAHARA and H. SAKURAI, “Addition versus Oxygenative Cleavage: Two Contradictory Reactivities in the Reaction of *N*-Benzyl 4-Pentenylamine Catalyzed by Colloidal Nanogold under Aerobic Conditions,” *Chem. Lett.* **41**, 1328–1330 (2012).

B. M. SCHMIDT, S. SEKI, B. TOPOLINSKI, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, H. SAKURAI and D. LENTZ, “Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 11385–11388 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA and H. SAKURAI, “Low-Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

A. MURUGADOSS, K. OKUMURA and H. SAKURAI, “Bimetallic AuPd Nanocluster Catalysts with Controlled Atomic Gold Distribution for Oxidative Dehydrogenation of Tetralin,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 26776–26783 (2012).

B-3) 総説, 著書

櫻井英博, 「カーボンナノチューブの単一組成合成, キラリティ制御へ向けた有機合成アプローチ」, *化学工業* **63**, 140–145 (2012).

東林修平, 「炭素・窒素原子でできた「おわん分子」を合成」, *セラミックス* **47**, 806 (2012).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Matrix and Dopant Effect on *quasi*-Homogeneous Gold Nanocluster Catalyst in Aqueous Media,” 2nd Molecular Materials Meeting, Singapore, January 2012.

H. SAKURAI, “Unusual Reactivity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters toward C–X Bond Activation,” Workshop on Novel Catalytic Systems and Innovative Nanomaterials, Institute for Molecular Science, Okazaki, April 2012.

S. HIGASHIBAYASHI, “C₃ Symmetric Buckybowls, Sumanenes,” Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012, Kathmandu (Nepal), May 2012.

櫻井英博, 「金クラスター触媒によるカップリング反応」, 第45回有機金属若手の会夏の学校, 山梨, 2012年7月.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Fuzhou University, Fuzhou (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Xi’an Jiaotong University, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, Q.-T. TAN and S. HIGASHIBAYASHI, “Chemical Synthesis of Nitrogen-Doped Buckybowls,” 8th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Freie Universität Berlin, Berlin (Germany), November 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Universität Würzburg, Berlin (Germany), November 2012.

櫻井英博,「擬均一系クラスター触媒の有機合成的アプローチ」,第9回触媒相模セミナー,相模原,2012年11月.

櫻井英博,「バッキーボウル合成の最近の進歩」,学術講演会,埼玉大学大学院理工学研究科,さいたま,2012年12月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学」,奈良先端未来開拓コロキウム2012,奈良先端科学技術大学院大学,生駒,2012年12月.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science & Technology, Thiruvananthapuram (India), December 2012.

H. SAKURAI, “Recent Progress in Sumanene Chemistry,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), December 2012.

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-NSF 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

埼玉大学大学院理工学研究科,「マクロ化学特論」,2012年.

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),「ヘテロフラー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 π 空間の構築」, 櫻井英博 (2008年–2012年).

科研費研究活動スタート支援,「ナノクラスターの反応性を活かした環境調和型炭素-炭素結合形成反応の開発」, 杉石露佳 (2012年-2013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).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」, 櫻井英博 (2012年-2017年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「遷移金属触媒反応による π 電子系おわん分子合成法の開発」, 東林修平 (2012年-2017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 π 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, 分子研異動時に目標としていた基本的な方法論開発は終了したと言える。合成研究のうちの半分は既に合目的分子デザインとその実践的合成へシフトしている。そのため, 共同研究先の外部研究者との議論による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。一方で, 新奇な合成手法の開拓とそれを用いた新物質開発は, さらに最先端の難しい領域に突入しており, 実際に, 3次元 π 分子にしかみられないような不思議な現象に直面している。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これからも積極的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。これまで以上に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、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、及びターンスタイル構造を有する巨大分子の構築プロセスを開発した。今年度は、四端子型素子である単電荷ポンプ構造をもつ巨大分子の構築に成功した。次の課題として、「単一分子内単電荷素子の実働検証」、および「多端子型素子間の精密配線法の確立」をめざすことにした。そのためには、根幹パーツ群（トンネル／静電接合、クーロン島、ワイヤ／アンカー）の構造最適化、および大型分子ブロック間の逐次接合法の整備を行う必要があり、分子構築プロセスの改善と新規開拓に着手した。その結果、N-ヘテロ環状カルベン配位子や、直接 C-H 活性化を用いた最新のカップリング反応を併用することにより、これまでのプロセスよりも遥かに広範な中／大型分子の精密合成が可能となることが分かった。これにより、根幹パーツ群の構造バリエーションは大幅に増加し、また多端子型素子を複数組み合わせさせた「集積回路」の全合成への目処もついたと考えている。
- b) 電極／単一分子鎖／電極系における電荷輸送特性の解明と制御法の開拓を、阪大・冨田一山田 G、産総研・浅井 G らと実施している。計測法の改良により温度変化の範囲を広げて、絶縁被覆付きオリゴチオフェン群 [5-17 量体] の単一分子伝導度の温度変化を検討した。その結果、14 量体において、主要な伝導機構がトンネルからホッピングへと転移する現象が、350 K 付近に観測できた。なお、計測可能な範囲では、14 量体よりも短鎖な系ではトンネル伝導のみ、より長鎖な系ではホッピング伝導のみが観測された。14 量体の伝導度の温度変化は、Keldysh グリーン関数に基づくスケーリング関数で再現可能であった。このスケーリング関数法を用いて、測定圏外であった 17 量体のトンネルーホッピング転移温度が 250 K 付近と推定できる。17 量体の方が 14 量体よりも、ホッピング伝導が“ON”になる温度が低いことから、330 K 以上の高温領域では、17 量体の方が長鎖長であるにも関わらず、14 量体よりも伝導度が高いという「逆転現象」を確認している。一方、発光中心や磁性中心を導入した機能性分子ワイヤの電子特性を評価するための合成・計測研究を、昨年度に引き続き、京大・田中（一）G と実施している。
- c) 巨大分子系の「基板上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、高分解能 STM 観測や局所分光法により、個別分子レベルで解明するための研究を、横浜・市立大の横山 G と実施している。大型分子の、官能基分解能レベルの実空間観測を実施する場合、「良質な孤立吸着分子の試料」の作成が必須となる。昨年度、エレクトロスプレー法により良質な試料が得られることが分かったが、ビギナーがすぐに実施できる程の汎用性はなかった。そこで、10 nm から 120 nm 長級までの被覆分子鎖について、試料作製条件を徹底的に再検討し、計測法としてルーチン化した。このノウハウは、阪大冨田一山田 G にも移転する予定である。

B-1) 学術論文

SK. LEE, R. YAMADA, S. TANAKA, GS. CHANG, Y. ASAI and H. TADA, "Universal Temperature Crossover Behavior of Electrical Conductance in a Single Oligothiophene Molecular Wire," *ACS Nano* **6**, 5078–5082 (2012).

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

「分子電線の候補分子は、剛直で直鎖状の主鎖骨格を持たねばならない。」

これは業界一般の常識である。しかし、一般に直鎖剛直分子は可溶性に乏しく、それを改善するための構造修飾をほどこすと、もはや他の機能修飾部を増設する余地が無くなってしまったりする。対してウチの分子群は、溶液中では、剛直でもないし直鎖構造もとらない。そのため、格段に良好な可溶性と可精製性を示し、また構造修飾の余地も多大である。結果、「伸び代が大きい」巨大分子系となっている。一方、各種ナノ計測ステージ上では、「分子－基板－電極間相互作用」と「5員環オリゴマーの構造特性」をうまく利用することにより、電荷輸送に最適な直鎖状／共平面構造をとるようにすることができる。これを他力本願共平面性と称している。このネタは、ごく少数のスペシャリスト達と、研究現場で掘り起こし、実験的確認をしつつ発展させてきたものである。将来的に、この手法がファインマン流の分子スケール素子開発の切り札になるかは、未だ心もとないが、今のところターゲットにしたブツは確実にゲットできている。行けるところまでは行ってみよう。

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) 有機エレクトロニクスの研究において，ホウ素原子の機能を利用した物質開発が注目されている。1,3-ジケトン BF_2 錯体は強い蛍光とともに高い電子受容性を示すことから，トリフェニルアミン色素にこの錯体部位を導入した有機色素を設計・合成し，その構造をX線結晶構造解析により決定した。その光物性および電気化学的特性から，この色素は色素増感太陽電池用色素として有用であると期待される。
- b) 光誘起電子移動過程を利用する高効率・高選択的還元反応開発の一環として，電子供与体としてアミン類を用い， α -ブロモメチル置換環状芳香族 β -ケトエステルの光誘起電子移動反応を検討したところ，生成物として，脱ブロム化 β -ケトエステル，環拡大 γ -ケトエステル，環拡大 γ -ケトエステル二量化体（meso および dl 体）が得られた。この結果は，反応が一級アルキルラジカル中間体を經由して進行していることを示唆している。
- c) 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-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Bis(tetra-*n*-butylammonium) Bis(5,6-dicyanopyrazine-2,3-dithiolato- $\kappa^2\text{S},\text{S}'$) palladium(II)," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **68**, m57–m57 (2012).

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 (2003–2012).

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 $\cdots\pi$ 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 $\cdots$ N, C-X $\cdots\pi$)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。