

「界面と構造と制御」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成22年度終了研究課題－

研究総括 川合 眞紀

1. 研究領域の概要

本研究領域は、異種材料・異種物質状態間の接合界面に着目し、新たなナノ界面機能および制御技術の創出およびその応用を目指す研究を対象としている。

具体的には、異なる物質系の界面における構造および機能を制御し、さらに高付加価値を有する機能を創出するには、最新の分子工学、界面工学、薄膜工学、精密材料創製化学、ナノメカニクス、精密分子操作、表面反応ダイナミクス、精密加工などの分野における、ナノスケールレベルの界面の観測や分析手法の開発およびそれによる知識の蓄積、界面のナノ構造制御技術などが不可欠であり、これら広い観点を背景とした着想をもつ研究を対象とする。

一方、細胞や組織などの生体関連物質をデバイスの一部として扱う研究において、界面は重要な機能を担うが、現時点では開拓的な研究分野であり、個人レベルの新しい独創的着想を活かした要素研究なども対象にしている。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「界面の構造と制御」領域に設けた選考委員 10 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、基本的には募集要項に公表した選考基準に沿って行ったが、特に以下の点に留意した。

テーマ選択に関しては、

- ①提案者自身のオリジナリティおよび、物質科学の新たなブレークスルーに繋がり得るか
- ②多少本領域の範囲をはみ出しても提案内容本位の選考を行い、分野間のバランスも特に考慮しない

また、研究者個人に関しては、

- ①独立して、自分の考えで研究を進められること、
 - ②自ら手を下し、研究に専念できること、
- をそれぞれ重視した。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	157 名	22 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議: 6 回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 27 回

研究総括の研究実施場所訪問について:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究環境の整備状況や研究進捗状況の確認、組織の責任者への協力依頼を行った。

7. 評価の手続き

研究報告会及び研究者の研究報告書を基に、領域アドバイザーの意見を参考に研究総括が評価を行った。

(評価の流れ)

平成 23 年 1 月 6 日、7 日	研究報告会開催
平成 23 年 2 月末日	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 23 年 3 月 18 日	研究総括による評価
平成 23 年 3 月 31 日	研究期間終了

8. 評価項目

- (1) 研究開始時点の研究構想を基準とした研究の達成度;
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況;
- (3) 学術賞、学会招待講演、新聞記事等外部からの評価状況;
- (4) 得られた研究成果の科学技術への貢献(基礎、応用を含む。外部からの評価に至らなくとも独創性の高い着手は評価)。

9. 研究結果

第 2 期研究者 10 名が行った研究結果とそれに対する評価を個別に記述する。

○大島 義文 研究者

電子顕微鏡観察条件下で、電極間に挟まれた分子の伝導特性を観察すべく、低温で観察できる電子顕微鏡装置の開発を行うことが本研究の大きな目標であった。150Kで観察できるシステムは完成し、これから本来の目的に向ける研究が再スタート出来るところまで到達したことは喜ばしい。ブレークジャンクションに挟まれた分子の観測と協同した研究も開始できそうに思われる。電極間で作られたフラレン分子の観測も勿論意味ある重要な結果であるが、まだまだ発展の余地があり、今後の展開も楽しみである。

○小笠原 寛人 研究者

気相、電解質相の共存下で触媒反応中の化学種を光電子分光法により同定するという挑戦的な研究課題提案である。大気中の酸素分圧に近い条件下での観測を目標に、作動排気系を組み込んだ電子分光器を作成した。一桁下ではあるが、10 Torr 下で触媒金属(白金)表面に吸着した酸素の状態分析が可能であることを示せたことは、高く評価できる。電気化学セル中の in-situ 観察など、今後期待が高まるところであるが、地道な研究が大事である。さきがけ研究期間終了後も、ここで開発した分析装置を使い、当初目標とした3相界面の反応解明が進むものと思われる。さらなる活躍に大いに期待するところである。

○川崎 忠寛 研究者

触媒反応下と同等の気相圧力下で電子顕微鏡観察をするための「環境セル電子顕微鏡」を開発した。反応ガスを循環するシステムの開発および、顕微鏡中の真空環境との仕切りとなる薄膜材料の開発を種々の工夫を凝らし成功したことは高く評価できる。これにより、大気圧の1/100程度の圧力下に置かれた試料の電子顕微鏡観察を成功している。装置開発に当初予定を越える時間はかかったが、最終的に装置を完成させることができたことで、当初目標としていた「実働条件下」での触媒とその担体の構造解析が可能となったことは喜ばしい。今後本研究の成果である装置を使い、気相条件により触媒形態および反応効率がどう影響されるかなど、触媒科学の根源にかかる研究が進むことに大いに期待するところである。

○齋藤 彰 研究者

走査トンネル顕微鏡に新たな分析能力を与える挑戦的な研究である。原子分解能で元素識別する上で、特性X線吸収に着目し、その効果がトンネル電流値の違いで観測され得ることを証明した。さきがけ研究の3年という短い期間では、地道な装置改良により、検出効率を向上させることに成功した。一桁弱の向上と研究代表者は謙虚に表現しているが、それにより得られたSTM画像の質的向上により、Ge表面の原子像が解像されるなど、本検出手法にとっては格段の効果が認められる。元来、不可能と可能の境界線にあるといっても過言ではない分析手法であるが、研究者の努力により、原子分解能での元素同定に限りなく近づけたことは大いに評価したい。

○柴田 直哉 研究者

最新鋭の電子顕微鏡の凄さを十分に見せつける研究を進めることに成功した。酸化物結晶表面に担持された金微粒子では、数nm径の金原子と担体結晶双方の格子を直接観測して、金微粒子が担体結晶からエピタキシャル成長し、本来の格子定数とは異なる構造をとること、かつ、その構造が微粒子のサイズにより異なることを見出すなど、電子顕微鏡でなければ成し得ない成果を上げてきた。電子顕微鏡装置の素晴らしさもさることながら、研究者の着想の巧みさを感じさせる一連の研究成果が出たことは、大いに評価できる。

○竹谷 純一 研究者

有機単結晶シートを母体とする有機デバイスの基礎学理の形成を狙いとして始められた研究であった。当初目的とした界面の制御などは、液晶を利用するなどの卓越した工夫により開始初期の時点で既に目標を達成していたように思われる。本研究は基礎学理としての面白さだけに留まらず、工業的な応用研究に普及する要素として重要なポイントである、プロセスの簡便さとして印刷技術の利用に着目し、液滴保持の技術を開発するなど、物理・化学・工学の境界を越える成果を上げた。これは当初目標を遥かに凌ぐ素晴らしい成果である。

○館山 佳尚 研究者

固液界面での酸化還元反応を第一原理計算で理解するための基本的な定式と実際の系への展開を行った。電極表面の平均的な構造での議論で主として展開した計算科学結果から、実験で得られている反応活性の傾向を説明できない事象も現れ、電極微結晶のマイナーな表面、欠陥、その他の因子をも加味して総合的な判断が必要な場面があることが論理的にしめされるなど、本研究の成果が後年の理論研究の発展に寄与するところは大きい。本研究の成果を元に、更に研究を発展いただき、理論的な解釈の世界を確実なものにしていただくことに大いに期待するところである。元来、実験系の複雑な因子が絡み合った実験結果の全てを、数年の理論解析で明らかにすることは不可能であり、その意味で館山氏のしっかりとした理論検証は大きな軌跡を作ったものと高く評価できる。

○新留 琢郎 研究者

赤外線照射による金ナノロッドのフォトサーマル効果を用いた「光応答型金ナノロッド」の研究は順調に成果を挙げている。また、できるだけ生体内での応答を計測しようとする姿勢も評価できる。申請時ヒアリングで本人が強調した「多層界面」の開発にはまだ成功するところまで辿りついていないので、今後のさらなる挑戦に期待したい。

○西野 智昭 研究者

探針を分子修飾して、その分子と基板上の単分子系システムとの間の相互作用を分子の可視化に利用する研究を展開した。提案していたようなカーボンナノチューブの微細構造をイメージすることに成功するなど、当初目的を実現する成果を上げた。より定量的な考察をアドバイザーが提案し、それにも良く答えている。今後はさきがけの成果を更に展開されることに大いに期待するところである。

○渡邊 一也 研究者

化学反応の本質ともいふべき、反応座標に沿った振動励起ダイナミクスを時間発展で観測することに挑戦した課題である。吸着原子・分子のフェムト秒、ピコ秒スケールの電子・振動ダイナミクスを観測できるようになったことは大いに評価したい。ヘテロダイン観測システムがしっかりと構築されたので、これからも表面ダイナミクスの解明に展開していくことが大いに期待される。

10. 評価者

研究総括 川合 眞紀 理化学研究所 理事／東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授

領域アドバイザー氏名(五十音順)

荒川 泰彦	東京大学生産技術研究所 教授
猪飼 篤	東京工業大学イノベーション研究推進体 特任教授
小野 崇人	東北大学大学院工学研究科 教授
片岡 一則	東京大学大学院工学系研究科 教授
新海 征治(*)	崇城大学工学部 教授
高柳 英明	東京理科大学理学部 教授
埴田 博一	大阪大学大学院基礎工学研究科 教授
塚田 捷	東北大学原子分子材料科学高等研究機構 教授
野地 博行	東京大学大学院工学系研究科 教授

福谷 克之 東京大学生産技術研究所 教授
 松本 吉泰 京都大学大学院理学研究科 教授

(*) 関連領域 CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究総括、面接選考時のオブザーバー

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	8	161	169
口頭	195	179	374
その他	6	1	7
合計	209	341	550

※平成 23 年 3 月現在

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
20	2	22

(3) 受賞等

○大島 義文 研究者

・Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, “One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires,” J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123601 (2007).

Journal of the Physical Society of Japan “Paper of Editor’s Choice (注目論文)” (2007 年 11 月)

・Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, “One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching,” J. Phys. Soc. Jpn. 79, 054702 (2010).

Journal of the Physical Society of Japan “Paper of Editor’s Choice (注目論文)” (2010 年 4 月)

○川崎 忠寛 研究者

・顕微鏡学会 優秀ポスター賞 “収差補正 TEM 位相像による金／酸化チタン界面構造の解析” (2008 年 5 月)

○齋藤 彰 研究者

・放射光 MVP 賞, “1nmスケール化学分析” へのアプローチ”, 第 2 回放射光学会若手シンポジウム (2010 年 8 月).

・Best Poster Award (H.Notsu, A.Saito, T.Tanaka, Y.Takagi, G.Ohzeki, Y.Tanaka, Y. Kohmura, MAkai-Kasaya, T.Ishikawa, Y.Kuwahara and M.Aono, “Nano-scale Elemental Analysis using SR-STM System -Characteristics Evaluation of Elemental Contrast-”) Int. Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (2010 年 6 月)

○柴田 直哉 研究者

・日本顕微鏡学会第 10 回奨励賞 (2009.年 5 月)

・第 30 回本多記念研究奨励賞 (2009 年 5 月).

○竹谷 純一 研究者

・平成 22 年度電気化学会論文賞 “High-performance Organic Field-effect Transistors with Ionic Liquids” (小野新平、三輪一元、関 志朗、竹谷純一) (2010.年 3 月)

○新留 琢郎 研究者

・Journal of Controlled Release Highest Cited Original Research 2006 Awards, “PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications” (2008 年 11 月)

(4) 招待講演

国際 46 件

国内 38 件

「界面の構造と制御」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
大島 義文 (兼任)	電極ギャップに発現する単分子ダイナミックス (大阪大学超高圧電子顕微鏡センター)	大阪大学超高圧電子顕微鏡センター 特任准教授 (東京工業大学大学院総合理工学研究科 助教)	40
小笠原 寛人 (兼任)	三相界面の化学組成と電子状態の解明 (スタンフォード大学 SLAC 研究所放射光施設)	スタンフォード大学 SLAC 研究所放射光施設 スタッフサイエンティスト (スタンフォード大学 線形加速器センター 放射光研究所 スタッフサイエンティスト)	32
川崎 忠寛 (兼任)	ナノ金触媒の反応中における表面・界面構造変化の直視解析 (名古屋大学大学院工学研究科)	名古屋大学大学院工学研究科 助教 (同上)	32
齋藤 彰 (兼任)	放射光 STM によるナノ構造の分析と制御 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科 准教授 (同上 助教)	39
柴田 直哉 (兼任)	ナノコヒーレント界面の構造計測と機能設計 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助教 (同上)	43
竹谷 純一 (兼任)	有機単結晶シートのヘテロ接合による高機能ナノ界面の創製 (大阪大学産業科学研究所)	大阪大学産業科学研究所 教授 (同上 大学院理学研究科 准教授)	74
館山 佳尚 (兼任)	固液界面酸化還元反応の理論的反応設計技術の構築 (独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点)	(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点 独立研究員 (同上 計算科学センター 主任研究員)	27
新留 琢郎 (兼任)	光・環境-応答型多層界面金ナノロッドの創製 (九州大学大学院工学系研究院)	九州大学大学院工学系研究院 准教授 (同上)	40
西野 智昭 (兼任)	分子間トンネル効果顕微鏡による単一分子分析法の開発 (大阪府立大学 21 世紀科学研究機構)	大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 講師 (東京大学大学院理学系研究科 助教)	40
渡邊 一也 (兼任)	超短パルス光による振動励起を用いた表面反応制御 (京都大学大学院理学研究科)	京都大学大学院理学研究科 准教授 (自然科学研究機構分子科学研究所 助教)	35

研究報告書

「電極ギャップに発現する単分子ダイナミクス」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：大島 義文

1. 研究のねらい

電極接点(原子レベルのコンタクト)の伝導は、量子性や整流性などの特性が報告され、デバイスを開発する上で重要な研究テーマとなっている。近年、分子デバイスへの期待から、電極間に架橋された単一分子の伝導特性の研究が精力的に行われている。しかしながら、単一分子伝導の実験結果には大きなばらつきがみられる。このばらつきは、電極と分子の接点構造に起因していると思われるが、接点構造とコンダクタンスの関係はほとんど調べられていない。

本研究では、分子のコンダクタンスを測定しながら、分子が挟まれた電極ギャップの構造や形状、さらには、電極との界面構造を原子レベルで明らかにすることにより、接点構造とコンダクタンスの関係を明らかにすることを目的とする。

分子伝導を解明するため、TEM-STM 法を用いることを考えた。実験では、電極表面が清浄であること、そして、電極表面に分子 1 個を吸着することが必要である。そのため、超高真空を維持できる透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)を用いる。また、分子は、室温において励起した状態にあるため、伝導測定や解析に困難が生じると想定される。そのため、透過型電子顕微鏡用の冷却 STM ホルダーを新たに開発することを計画した。冷却について、液体ヘリウム冷却が望ましいが、本研究の期間内での達成が難しいと判断し、液体窒素冷却を実現する。

2. 研究成果

(1) 冷却 TEM-STM 装置の開発

図 1 は、開発した実験装置の概観である。UHV-TEM には TV カメラが取り付けられている。開発した液体窒素冷却ホルダーは、サイドエントリー方式であり、ホルダーに取り付けられたデュアに液体窒素を満たすことで、熱伝導棒を介してホルダー先端に取り付けられた試料台を冷却できる構造になっている。到達冷却温度は、150K であった。この冷却ホルダーには、ホルダー軸方向の粗動用積層ピエゾ、3 軸の微動用中空ピエゾ、2つの電極が取り付けられており、パソコンから AD/DA コンバーターを通して制御できるようになっている。DA コンバーターは $\pm 10V$ を 16bit に分割しており、約 $0.3mV/bit$ の分解能で電圧を出力できる。一方、AD コンバーターは $\pm 10V$ を 24bit に分割しており、約 $1\mu V/bit$ の分解能で電圧を入力できる。また、コンダクタンス計測と同期をとりながら、TV カメラの信号もフルスペックでパソコンに取り込み、収録できる。

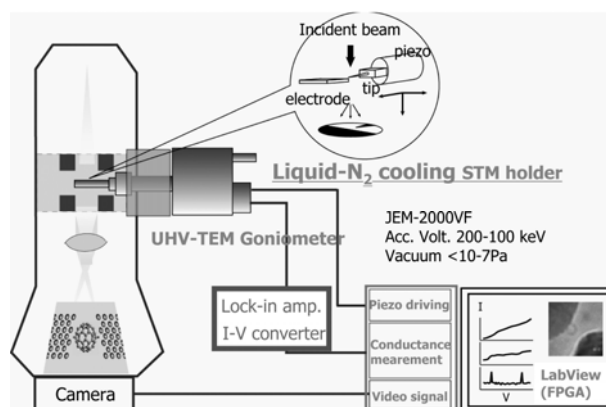


図1 冷却STMホルダーと実験装置全体の概観図

一方、AD コンバーターは $\pm 10V$ を 24bit に分割しており、約 $1\mu V/bit$ の分解能で電圧を入力できる。また、コンダクタンス計測と同期をとりながら、TV カメラの信号もフルスペックでパソコンに取り込み、収録できる。

開発した液体窒素冷却ホルダーを用いて実験を行い、150K においても金(001)薄膜の 2\AA の格子縞を観察できた。この像は、室温で得られる像と比べてもほとんど遜色なかった。

(2) カーボンナノ構造生成過程のその場観察

UHV-TEM を用いることで、顕微鏡内の不純物原子(酸素、炭素、窒素など)を十分に低くできるため、清浄表面を得られる。図2は、清浄表面をもつ金電極がギャップを形成する様子を示す。TEM 像において左側が固定電極であり、右側が可動電極である。最初に、互いの金電極をぶつかけたり引き離したりすることを繰り返すことで、コンタクト領域を単結晶化する(Mechanical Annealing Process)(図2左図)。図2において、コンタクト領域全体に明瞭な2つの金(111)格子縞を観察できることから、金[110]方位から観察していることがわかる。次に、金(111)格子に沿って滑るように変形させることによって、ギャップを形成する(図2右図)。この場合、金(111)面を最表面とした金電極ギャップを得ることができる。このように、清浄表面をもつ金電極ギャップを作製することはできた。しかし、この電極に分子を1個吸着させることはできなかった。

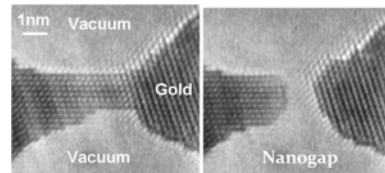


図2 清浄表面をもつ金電極がギャップを形成する様子を示す TEM 像

金表面には、しばしばコンタミネーションが付着していることがある。このコンタミネーションは、後ほど示すように、通電加熱によりグラファイト構造へ変化するため、カーボン原子が主な構成原子である。コンタミネーションは、金電極間に電圧を印加しながら、可動電極を固定電極に近付けると(ギャップ距離 1 nm 程度)、徐々にギャップ内に集まってくる(図3参照)。

図3は、カーボン原子の塊であるコンタミネーションを電極に挟み、徐々に印加電圧を上げていく過程の構造変化を示す。各TEM像の下に書かれた数字は、フレーム番号(#)である。#1 は、アモルファスカーボンの塊を電極で挟んだ状態である。電極位置を固定し、両電極間の印加電圧を 2-3 秒間隔で 0.1Vステップで増加させた。印加電圧 0.5Vにおいて、#150 に示すように、円筒状のフリンジが現れた。これは、グラファイト化によりナノチューブが生成したことを示す。さらに、印加電圧をあげると、#190、#194 に示すように、球状のフリンジへ変化した(#235)。この構造体は、電極表面上を動き回り、また、そのコンダクタンスは下がる。このことから、先端部分が電極と接合したナノチューブから、閉殻であるフラーレンに構造変化したことがわかった。このフラーレンは、サイズが 1.2 nm であり、 C_{180} フラーレン分子の理論値と一致することから、 C_{180} と見積もった。

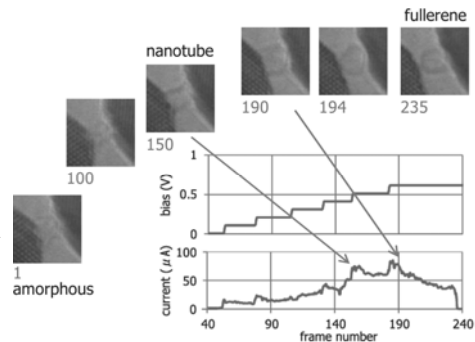


図3 ギャップ内にあるコンタミネーションがグラファイト化する様子

(3) カーボンフラーレンのコンダクタンス計測

カーボン原子の塊から得られたフラーレンは、さらに電圧を印加していると徐々にサイズが小さくなり球状になる。この直径をはかると、 C_{60} 同様の I_h 対称性をもつ C_{80} 、 C_{140} 、 C_{180} 、 C_{240} 、 C_{260} 、などのフラーレン分子が優先的に生成することがわかった。この理由として、ジュール熱によって不安定なサイトにあるカーボン原子が蒸発するため、構成するカーボン原子が安定な I_h 対称性

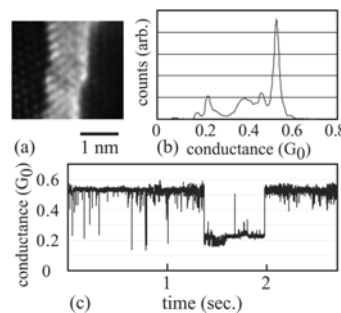


図4 C_{80} フラーレンのコンダクタンス

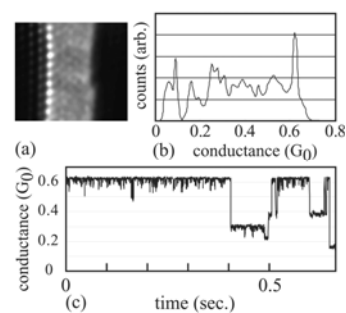


図5 C_{140} フラーレンのコンダクタンス

が残るためと考えられる。

図4(a)は、2つの金(111)表面に挟まれたフラレン分子のTEM像である。このフラレンは、直径0.8nmであることから、 I_h 対称性をもつ C_{80} と見積もった。 C_{80} フラレン分子のコンダクタンスヒストグラム(図4(b))には、 $0.53G_0$ に最も大きなコンダクタンスピークがあり、それ以外には、 0.23 、 $0.39 G_0$ にもピークがある。これらのコンダクタンスは、フラレン分子の回転などによる界面構造の変化によると考えられる。図5(a)は、2つの金(111)表面に挟まれた C_{140} である。 C_{140} フラレンのコンダクタンスヒストグラム(図5(b))には、 $0.62G_0$ に最も大きなコンダクタンスピークがあり、それ以外に 0.09 、 0.16 、 $0.39 G_0$ にピークがあった。

金(111)表面に挟まれたフラレンのコンダクタンスは、サイズによらず、ほぼ 0.5 - $0.6G_0$ をとることがわかった。フラレンの場合、3つの π 軌道が伝導に寄与することが指摘されている。コンダクタンスは、フラレンと金表面の接点で決まる各チャンネルの透過率で決まる。したがって、サイズによらず接点構造があまり変わらなければ、コンダクタンスがサイズ依存性がないことはリーズナブルな結果である。

図6は、それぞれ異なる電極形状でフラレンを挟んだ場合のコンダクタンスである。上図は、フラレンをエッジに挟んだ場合である。コンダクタンスピークは、 $0.5G_0$ 近傍にある。

一方、下図は、フラレンを微斜面に挟んだ場合である。コンダクタンスピークは、 0.4 - $0.45G_0$ 近傍にある。これらの値は、フラレンを金(111)表面に挟んだ場合と比べあまり違いがない。詳細に見れば、コンダクタンスの値は、金(111)表面 > エッジ > 微斜面 の順になっており、表面形状による違いはあるが、これまでに理論計算から指摘されているような表面形状によるコンダクタンスの大きな違いがないことがわかった。

(4) フラレン分子のダイナミクス

図7は、印加電圧 $0.6V$ において、金電極間をホッピングするフラレンの動画像から得られたスナップショットである。フラレンは、サイズが $1.1 nm$ であることから、 C_{140} と見積もった。ギャップ距離は $1.8nm$ であり、このフラレンは両電極に同時に接触できない程度離れている。図7では、4,5フレーム目で、フラレンは左(負極)から右(正極)へ、そして、8, 9フレーム目でフラレンは右から左へと移動している。特に、どちらかの電極の滞在時間が長いということはない。およそ 10 秒間で、フラレンは、正極から負極へ、そして、負極から正極へと約 10 回程度ホッピングした。このようなフラレンのホッピングは、印加電圧 $0.1 V$ では起きなかった。

図8は、フラレンが2つの電極間を移る過程におけるコンダクタンス変化を示す。コンダクタンスは、フラレンが電極に吸着している場合、 $10^{-4}G_0$ であり、ホッピングする瞬間にスパイク状に $0.5 G_0$ 程度の値をとる。この値は、フラレンが電極間に架橋されている場合とほぼ同じ値であり、かなり大きい。この高い値は、これまでに提案されたメカニズム(分子振動を介した電荷輸送)では説明できない。

フラレン分子ホッピングは電圧に依存していた。そこで、電極に付着しているフラレンに、も

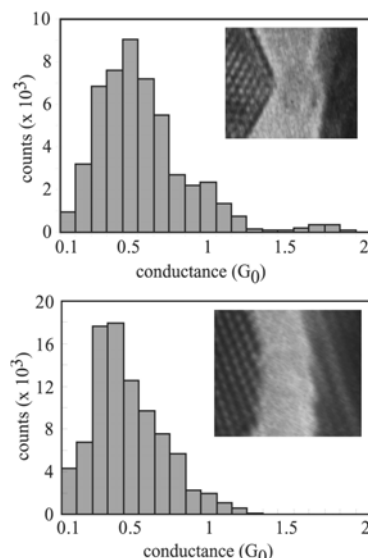


図6 (上)エッジに挟まれたフラレン分子のコンダクタンスヒストグラム (下)微斜面に挟まれたフラレン分子のコンダクタンスヒストグラム

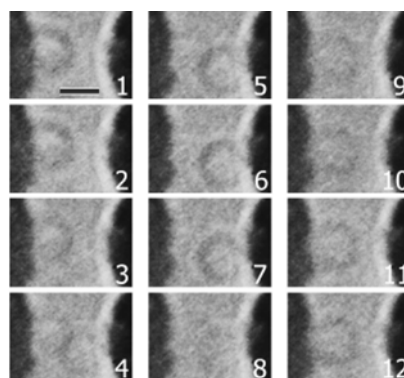


図7 金電極間をホッピングするフラレンのTEM像

一つの電極をアプローチする過程におけるコンダクタンス変化を調べた。印加電圧 0.6V の場合、電極がフラレンに対し 0.3 nm まで近付けたところで、コンダクタンスは、ステップ状に増加し、電極とフラレンがコンタクトしたことを示している。一方、印加電圧 0.1V の場合、コンダクタンスは、電極とフラレンがコンタクトするまで滑らかに変化した。このことから、ギャップの強電場によってフラレンのホッピングが起きていることがわかった。

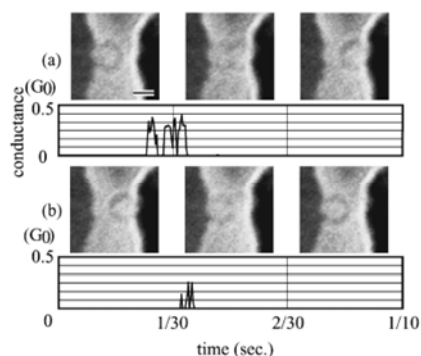


図8 フラレンのホッピング過程におけるコンダクタンス変化

3. 今後の展開

開発した冷却 TEM-STM 装置を用いて、低温における単一分子伝導研究を推進する。分子伝導は、金属コンタクトなどと異なり、分子振動を介した伝導などが知られている。しかしながら、これらを理解するには、低温における TEM-STM 実験が不可欠である。また、分子と電極界面の構造を原子レベルで明らかにすることを推進する。現在は、フラレン分子のカーボン原子を 1 個ずつ識別することはできない。識別できない理由は、室温であるためフラレンが回転するなど絶えず動いていること、そして、顕微鏡の分解能が足りないことにある。少なくとも、より分解能の高い顕微鏡が不可欠である。幸い、顕微鏡の収差補正技術に大きな進展があり、カーボン原子を 1 個ずつ識別することが可能になっている。分子や電極界面を直接可視化することにより接点構造が明らかになる。このように、単一分子伝導に関する新たな知見を得ることで、分子デバイスなどの実現に寄与したい。

4. 自己評価

当初は、冷却 TEM-STM 装置を開発し、低温における単一分子伝導の可視化を行う計画であった。しかし、この開発に計画よりほぼ 1 年程度長い時間を費やしたため、室温における分子伝導研究しかできなかったことは、計画の甘さとして反省しなければならない。

本研究では、通電加熱によって電極ギャップ内にフラレン、ナノチューブ、グラフェンを生成できる様子を明らかにした。これは、電極間に分子 1 個を入れるのは難しいため、電極間で分子を 1 個作製するという新しい発想を提案するものである。したがって、電極ギャップの作製やそのギャップ内に分子を配置する研究にインパクトを与える成果だったと考えている。例えば、本研究をヒントに、分子ガスなどを用いてカーボン原子の供給を制御することで電極間に制御しながら分子構造を生成できないかという着想を得ることができる。もし、再現よくグラフェン構造が得られたら、大きなインパクトを与えられると想像する。

原子接点のコンダクタンスは、周りの環境（例えば、電極材料、電極形状、表面状態など）に大きく依存した。一方、フラレン分子のコンダクタンスは、電極形状によって大きく違わなかった。ただし、フラレンのコンダクタンスは、電極表面との距離が離れるにつれて急激に減少した。つまり、フラレンのコンダクタンスは、ギャップ距離に敏感である。フラレンを吸着させた金属ワイヤを切断する過程におけるコンダクタンス変化(MCBJ 法)からフラレンのコンダクタンスを求めた報告例は多数あるが、本研究の結果は、その解釈に十分気をつけなければならないことを示唆している点で、意味がある。

カーボン原子がドープされた長い金原子鎖が得られること、そして、その強度が極めて高いことを明らかにした。この成果は、一次元物性の研究に大きなインパクトを与えると思っている。

5. 研究総括の見解

電子顕微鏡観察条件下で、電極間に挟まれた分子の伝導特性を観察すべく、低温で観察でき

る電子顕微鏡装置の開発を行うことが本研究の大きな目標であった。150Kで観察できるシステムは完成し、これから本来の目的に向ける研究が再スタート出来るところまで到達したことは喜ばしい。ブレークジャンクションに挟まれた分子の観測と協同した研究も開始できそうに思われる。電極間で作られたフラレン分子の観測も勿論意味ある重要な結果であるが、まだまだ発展の余地があり、今後の展開も楽しみである。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123601 (2007).
2	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "Integer conductance quantization of gold atomic sheets, Phys. Rev. B 77, 161403R (2008).
3	Y. Oshima, Y. Kurui, "Direct Observation of a Single Carbon Fullerene Transfer, Appl. Phys. Express 2, 015002 (2009).
4	Y. Oshima, Y. Kurui, "Conductance Measurement of a Single Carbon Fullerene, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 35003 (2009).
5	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "Conductance quantization and dequantization in gold nanowires due to multiple reflection at the interface, Phys. Rev. B 79, 165414 (2009).
6	Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, "One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 054702 (2010).

(2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演

1. Y. Oshima and Y. Kurui, "TEM observation of jump-to-contact for an ellipsoidal fullerene", International carbon nanotube Conference in NU (2008) Feb. 14 and 15. Nagoya University
2. 大島 義文、「フラレン単分子や金シート構造のコンダクタンス計測」、第 32 回日本顕微鏡学会関東支部講演会 2008(平成 20 年)年 3 月 8 日(土)東京工業大学大岡山キャンパス
3. 大島 義文、久留井 慶彦、高柳 邦夫、「TEM-STM 法による金ナノワイヤ量子化コンダクタンスの実証」、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会 2008 年 5 月 22 日 京都国際会館
4. 大島 義文、久留井 慶彦、高柳 邦夫、「金アトミックシートのコンダクタンスとその場観察」、第 24 回分析電子顕微鏡討論会 2008 年 9 月 2,3 日 幕張メッセ国際会議場 2 階 国際会議室
5. 大島 義文、「金属電極ファセット・エッジ局所電子状態の顕微観察」、第 52 回日本顕微鏡学会シンポジウム 2008 年 10 月 18 日 (千葉大学)
6. 大島 義文、「金属ナノギャップ空間におけるフラレン分子生成とその伝導特性のその場観察」、名古屋大学グローバル COE プログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」物質科学フロンティアセミナー 2009 年 3 月 13 日
7. Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, "Transfer of a Single Carbon Fullerene at Small Nano-Gap", The 8th Japan-France Workshop on Nanomaterials (Tsukuba, NIMS), June 16th, 2009.
8. 大島 義文、「透過型電子顕微鏡による金属量子接点の観察」、東北大学 多元研・計測センターシンポジウム 2009 年 11 月 16 日(東北大学)

9. Y. Oshima, "Geometrical dependence of a metal tip on the tunneling conductance, 日本物理学会 第 65 回年次大会 2010 年 3 月 20 日 (岡山大学)
10. Y. Oshima, "Real-time observation of a single carbon fullerene at metal nano-gap", International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (Global COE Program) & Third International Conference on Nanospintronics Design and Realization, 3rd-ICNDR (Global COE & ICNDR) May 31, 2010 (Osaka University Convention Center).

受賞

1. Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123601 (2007).
Journal of the Physical Society of Japan "Paper of Editor's Choice" (注目論文)
2. Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, "One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 054702 (2010).
Journal of the Physical Society of Japan "Paper of Editor's Choice" (注目論文)

著作物等(解説)

1. 大島 義文、吉田 誠、久留井 慶彦、「ナノギャップ間における単一カーボンフラレン分子の形状変化」、表面科学 Vol. 28, No.8, 428-432 (2007).
2. 大島 義文、吉田 誠、久留井 慶彦、「透過型電子顕微鏡による金ナノワイヤのコンダクタンスの研究」、真空 Vol. 51, No. 7, 460-464 (2008).
3. 大島 義文、久留井 慶彦、「金接点のアトミックシート構造と量子化コンダクタンス」、日本物理学会誌 Vol. 65, No. 9, 712-716 (2010) 最近の研究

研 究 報 告 書

「三相界面の化学組成と電子状態の解明」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：小笠原 寛人

1. 研究のねらい

電気分解による水素燃料の製造、燃料電池による水素燃料の利用などの電気化学反応で興味深いのは、生成物が三つの異なる相に脱離する、または、反応物が三つの異なる相から供給されることである。燃料電池の正極反応に注目すると、反応物である酸素、プロトン、電子はそれぞれ、気相、電解質相、触媒電極相から供給される。このため、触媒電極の活性点が気体の反応物(酸素または水素)に接し、同時にそこに電解質が接触していなければ反応が進行しないことになる。この触媒相、電解質相、気相からなる反応場は三相界面と呼ばれ、この研究はまさに固液界面と固気界面の化学との境界領域と言える。X線光電子分光は物質の電子状態、ある元素の結合状態を解明するための強力な手段である。三相界面での化学反応を調べ吸着化学種、電子状態の知見を得るために空気中の酸素分圧0.2気圧により近い条件で化学種の同定が行える光電子分光装置、分光電気化学セルの開発を中心として行った。

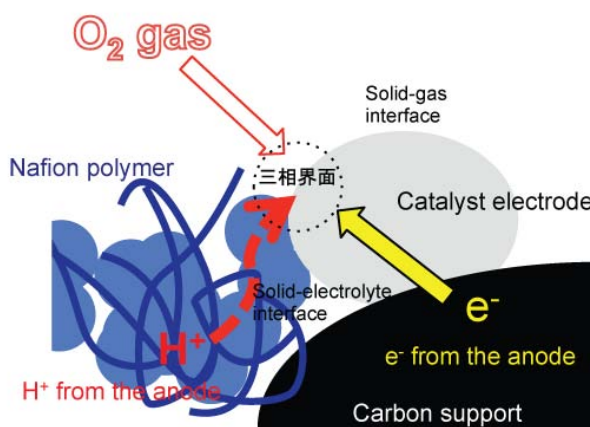


図1 三相界面(燃料電池膜・電極接合体、酸素極)の模式図

2. 研究成果

光電子分光法は光励起、電子検出の手法ゆえ通常は試料を真空中に置く必要がある。VGシエンタ社 SES-100 高分解能光電子分光器をもとに、試料室と電子レンズの間にオリフィスを置き、試料室から電子分光器への気体の流入を制限し、差動排気することで、試料の周辺に気体が存在する条件下で光電子スペクトルが測定できる装置を設計した(図2)。チャンパー内はミュンメタルの磁気シールドにより、外部磁場がオリフィスを通じた光電子の電子分光器の入射スリットへの収束を妨げないようにした。試料と差動排気ステージの間のピンホール径を小さくすればより高い圧力下に試料を置くことができるが、ピンホールを小さくすると、光電子分光器に取り込まれる電子の量が減少する。このため、オリフィス径は試料上の放射光サイズと同程度が望ましい。本研究を遂行するスタンフォード放射光研究所の可変偏光アンジュレータービームライン(BL13-2)の試料位置での放射光サイズは 水平方向のビームサイズは60 μ 以下、垂直方向のビームサイズは4 μ 以下まで小さくできるので、小径のオリフィスを使用することを前提として、反応セル、差動排気ステージ、電子レンズ用の磁気シールドの設計を行った。差動排気ステージは5台のターボ分子ポンプ(500l/s x 1台、300l/s x 3台、80l/s x 1台)からなる。光電子の気体分子による散乱を抑えるために、入射ノズルはサンプルの近くに置かれる。しかし、近すぎるとサンプル近傍の気体圧力が低下するので、サンプル入射ノズル間の距離制御は重要であり、ピエゾ素子により制御される。図2に100 μ のオリフィスを用い酸素圧力5torr および10torr、励起光のエネルギー950eVでの白金(111)表面からの酸素1s光電子スペクトルを示す。538eV付近の二つのピ

一つは気相の酸素 1s 内殻励起状態に由来し、酸素分子の三重項基底状態でのスピン軌道相互作用ピーク分裂によって二つのピークが観測されている。一方、530 eV 付近の二つのピークは吸着酸素原子の 1s 内殻励起状態によるもので、ここでのピーク分裂は二つの酸素原子吸着構造を示している。超高真空中での実験では一種類の吸着酸素原子のみが観測されるので、数 torr から数十 torr 域では異なる吸着酸素原子が反応にかかわっていることを示している。気体酸素と吸着酸素の 1s 内殻励起状態のエネルギーが大きく異なるのは吸着種の内殻励起状態が下地金属からの電荷移動により遮蔽されるためである。

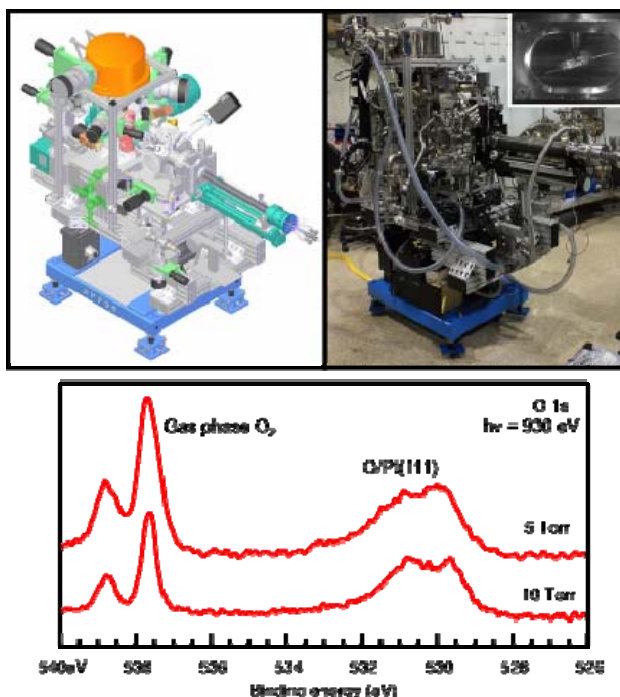


図2 光電子分光装置と酸素雰囲気下(酸素圧力 5torr と 10torr)で得られた酸化された白金(111)表面の酸素 1s 光電子スペクトル

オリフィス径は 100 μ 、白金の酸化によるピークの外に気体酸素からのピークもみられる。気体酸素からの信号強度はすれすれ

入射とすることにより抑えられている。電子の運動エネルギーを高くし、また、オリフィス径を小さくすることでより高い圧力での測定が可能である。50 μ 径のオリフィスを用いた測定では光電子運動エネルギー: 500eV、酸素圧力: 50torr で測定をすることができる。

固体高分子プロトン伝導膜(ナフィオン)を電解質とし、高分子膜の表裏に白金微粒子触媒を貼付けて電極(作用極と対極)とした燃料電池の MEA(膜・電極接合体)を模した電気化学セルを製作、分光測定を行った。このナフィオン膜・白金電極接合体の作用極表面は露出しているため、軟エックス線を電極表面に照射し、作用極から放出された光電子を光電子分光装置に取り込むことができる。燃料電池の酸素極反応、すなわち、酸素還元反応について開放回路電位で酸素(気相)、電極(固相)、プロトン伝導膜(電解質相)にある化学種からの光電子スペクトルが得られた。また、開放回路電位は仕事関数から見積もられた。

3. 今後の展開

本研究での成果をふまえ、ビームラインのさらなる高輝度化により、常圧動作可能な光電子分光装置の開発を目指す。電気化学分極化、すなわち、反応電流存在下での光電子測定の開発については現在取り組み中であり、本年5月および12月に予定されている放射光実験に向けて試験中である。また、半導体光触媒電極を試料として、光電気化学反応中のバンドアライメント変化を明らかにすることも考えている。

4. 自己評価

装置については常温の水の蒸気圧 25 torr よりも高い圧力、50 torr での光電子分光が可能であることを世界で初めて示した。この成果はこの10年間に世界各国の放射光施設で実用化された装置(1 torr から 10 torr で動作)を凌いでいる。目標とした大気圧での酸素分圧 150 torr には及ばなかったが、“pressure gap”を約 30 倍程度から 3 倍程度へと縮めることができたと言えよう。試料については、開放回路状態での電気化学電位、表面吸着種を光電子分光により明らかにできた。当初の目標期間での達成はならなかったが電気化学分極化で

の測定については平成23年度中の達成を目指している。

5. 研究総括の見解

気相、電解質相の共存下で触媒反応中の化学種を光電子分光法により同定するという挑戦的な研究課題提案である。大気中の酸素分圧に近い条件下での観測を目標に、作動排気系を組み込んだ電子分光器を作成した。一桁下ではあるが、10 Torr 下で触媒金属(白金)表面に吸着した酸素の状態分析が可能であることを示せたことは、高く評価できる。電気化学セル中の in-situ 観察など、今後期待が高まるところであるが、地道な研究が大事である。さきがけ研究期間終了後も、ここで開発した分析装置を使い、当初目標とした3相界面の反応解明が進むものと思われる。さらなる活躍に大いに期待するところである。

研 究 報 告 書

「ナノ金触媒の反応中における表面・界面構造変化の直視解析」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：川崎 忠寛

1. 研究のねらい

金はバルク状態では不活性な材料であるが、ナノ・サイズの超微粒子にして酸化チタンなどの金属酸化物上に固定すると、白金など従来の貴金属触媒を上回る極めて高い触媒作用を示すことが発見されている。この触媒では、金粒子の表面のみならず基板との接合界面の構造も非常に重要で、透過型電子顕微鏡(TEM)での原子構造解析も行われている。しかし、通常のTEM試料は真空中におかれるため、得られた構造情報は反応中のそれとは異なっていることも考えられる。そこで本研究では、TEM試料室に反応ガスが導入可能な“環境セル電子顕微鏡”を開発し、ナノ分解能で金微粒子表面・界面での触媒反応を直視観察することを目的とした。

2. 研究成果

1) 環境セル電子顕微鏡システムの開発

研究者が独自に開発した“環境セル電子顕微鏡”の模式図を図1に示す。ベース装置である透過型電子顕微鏡(H-8000; 加速電圧 200kV)に、新規開発した“環境セル試料ホルダー”および“ガス導入出ユニット”を組み合わせることで、ガス反応中その場観察を実現した。前者は、先端に環境セルと呼ばれる小さなガス室を設けており、その中に触媒試料をセットする。セルには外部からパイプを通して反応ガスが導入され、触媒試料上で化学反応したのち、もう一方のパイプから排気される機構とした。このとき、ガスが漏れ出さないように、セルの上下に“隔膜”と呼ばれる極薄のカーボン膜をセットしガスをシールする。この隔膜が本装置のキーであり、大気圧ガスを導入しても破れない耐圧性能と、観察用の電子線が散乱にくい極薄性という相反する2つの性能を具備していることが求められる。この環境セル試料ホルダーにガスを供給・排気するための装置がガス導入出ユニットである。ガスポンペに接続されたパネルでガス圧力・流量を任意にコントロール可能となっている。完成した装置で、0.1Pa～大気圧までの反応ガスを導入し、触媒試料の実使用環境を電子顕微鏡内を実現することに成功した。

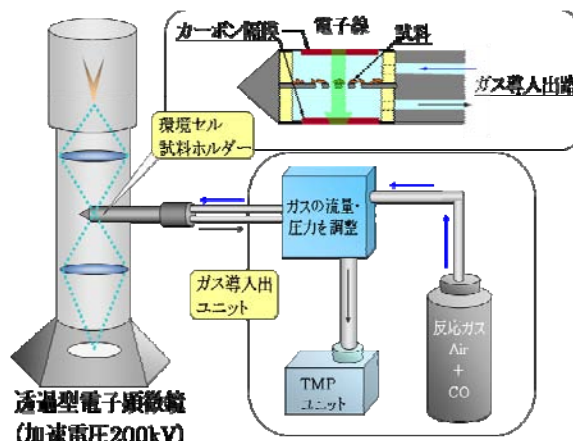


図1. 環境セル電子顕微鏡の模式図

2) 同軸型環境セル試料ホルダーの開発

上で述べたように、試料には外部からガスを導入し、反応後排気する。そのためには導入出2系統のガスパイプが必要であるが、次項図2(a)のように2本のパイプをホルダー軸に通すと、その径は1mm程度に制限されてしまう。そこで導入用パイプ1本のみを軸中心に設置し、その周囲の空間を使って排気を行う同軸型のホルダーを新規開発した(図2(b))。これにより、ガスコンダクタンスは約10倍になり、ガス導入前の到達真空度が1桁以上向上、また圧力変化の応答時間が1/10程度に改善された。この結果、反応前の残留ガ

スの影響は大きく低減され、さらにガス圧力制御が非常に精度良く実施できるようになった。

3) カーボン隔膜作製とSiNコーティング技術の確立

試料ホルダーにおいて環境セル内にガスを閉じ込める隔膜は、軽元素で導電性を持ち、非晶質構造であるカーボンを母材としている。本研究ではカーボン真空蒸着法に改良を加え、蒸着源から基板までをステンレス円筒で覆い、蒸発したカーボン原子を円筒壁面で反射させる手法を開発した。この方法を用いた結果、従来 20nm 以上の厚さがなければ大気圧差に耐えられなかったカーボン膜が、8nm という極薄でありながら2気圧差でも破れない高耐圧性を有する隔膜を作製することに成功した。

一方、カーボン膜は酸素含有ガス中での電子線照射によって容易に侵食・開孔するという問題点があった(図3(a))。そこで、耐酸化性のあるSiNをカーボン膜上にコーティングすることで開孔の抑制を図った。SiNはパルスレーザー蒸着法(PLD法)を用い、 Si_3N_4 をターゲットにしカーボン膜上に堆積させた。SiNを厚さ2nmコーティングした膜の場合、図3(b)に示すように、ガス中での電子線照射という先程と同じ条件下においても破損することなく、ガス漏れがない状態での観察が可能となった。

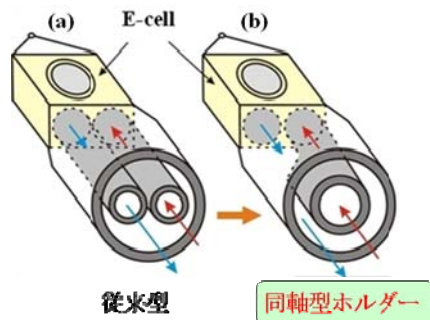


図2. 同軸型試料ホルダーの模式図

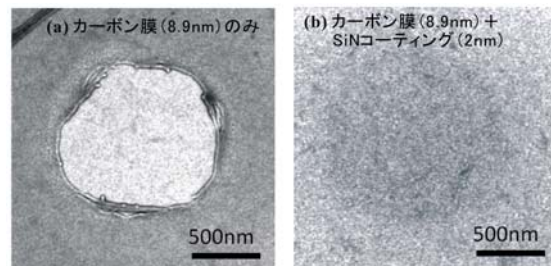


図3. 隔膜への電子線照射ダメージ

4) ナノ金触媒のガス中その場観察

図4にナノ金触媒のCO酸化反応中の挙動を示すTEM像の一例を示す。反応ガスは、擬似乾燥空気にCOを1%混合したもので、圧力は約1200Paとした結果である。図中央の黒い粒子が金であり、下方半分が酸化チタン担体である。(a)~(g)と時間の経過とともに金粒子の形状が変化している様子が捉えられている。この変化は、反応ガス圧力が高いほど、また金粒子のサイズが小さいほど顕著であった。これらの結果は、ナノ粒子化に伴う金の融点降下(~950K)の影響で、CO酸化で生じる反応熱でも容易に構造揺らぎが発生するためであると考えられる。

一方、金と酸化チタン担体との接合部分にほとんど変化は観察されていないことから、両者の間に強い結合があることが示唆される。

これらの構造情報は、従来のTEM観察では得られないものであり、反応中その場観察による大きな成果である。

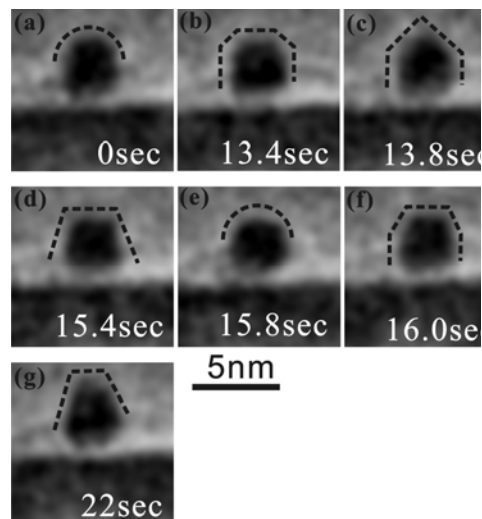


図4. CO酸化反応その場観察結果

3. 今後の展開

これまでの研究で、触媒の実動作環境を再現するガス雰囲気その場観察システムを完成させることが出来た。これを応用することで、ナノ金触媒における反応生成物(プロピレンオキシドなど)を可視化することが可能となるはずである。それによって本触媒における反応場を特定し、さらには生成物の増加速度から反応速度を見積り、様々な反応条件との相関を調べることで、このナノ金触媒の反応メカニズム解明に迫れるものと考えている。

また、電子顕微鏡観察においては不可避であった、化学反応自体への電子線照射効果の除去手法を検討する。周期パルス的なガス導入および電子線照射機構を開発して両者の位相を半周期ずらすことで、反応と観察を交互に別々に行えるシステムの開発を進めていく予定である。

4. 自己評価

さきがけ研究において、他にはないオリジナルなガス反応観察用の電子顕微鏡システムを作り上げることが出来た。環境セル試料ホルダーは度重なる改良の末、ガスコンダクタンスが非常に高いものを完成させた。また、ガスシールのための隔膜については、独自技術の確立の結果、世界のどのグループよりも高性能な薄膜を作製することが出来るようになり、メーカーや研究機関からも高い評価を頂き、現在も複数の共同研究を継続中である。

一方で、3年半の研究機関のほとんどを上記の装置開発・要素技術開発に費やしてしまい、目標としていたナノ金触媒のその場観察について十分な結果が得られたとは言い難い。大気圧ガス雰囲気という、触媒が実際に使われる状況下でのその場観察に成功した点は良いが、ガス種/圧力/金の粒子径/担体の種類などの条件の違いによる系統的な調査を進めることが出来なかったため、当初の目的であった触媒反応機構解明へのアプローチまで至らなかった点は残念である。ただ、装置は当初想定していた性能まで到達できたため、今後はその場観察実験を鋭意推進し、触媒化学へのアプローチを積極的に行っていく所存である。

5. 研究総括の見解

触媒反応下と同等の気相圧力下で電子顕微鏡観察をするための「環境セル電子顕微鏡」を開発した。反応ガスを循環するシステムの開発および、顕微鏡中の真空環境との仕切りとなる薄膜材料の開発を種々の工夫を凝らし成功したことは高く評価できる。これにより、大気圧の1/100程度の圧力下に置かれた試料の電子顕微鏡観察を成功している。装置開発に当初予定を越える時間はかかったが、最終的に装置を完成させることができたことで、当初目標としていた「実働条件下」での触媒とその担体の構造解析が可能となったことは喜ばしい。今後本研究の成果である装置を使い、気相条件により触媒形態および反応効率がどう影響されるかなど、触媒科学の根源にかかる研究が進むことに大いに期待するところである。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. <u>T. Kawasaki</u> , T. Miura and T. Tanji, <i>AMTC Letters</i> 2 (2010) 82
2. <u>T. Kawasaki</u> , K. Ueda, M. Ichihashi and T. Tanji, <i>Rev. Sci. Inst.</i> 80 (2009) 113701
3. H. Tsutsui, T. Matsutani, <u>T. Kawasaki</u> , <i>Appl. Plasma Sci.</i> 7 (2009) 273
4. K. Ueda, <u>T. Kawasaki</u> , H. Hasegawa, T. Tanji and M. Ichihashi, <i>Surf. Int. Anal.</i> 40 (2008) 1725

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

発 明 者: 川崎忠寛、上田浩大、丹司敬義

発明の名称: 薄膜形成方法、電子顕微鏡用試料ホルダおよびその形成方法
出願人: JST
出願日: 2008/3/10

発明者: 川崎忠寛
発明の名称: 電子顕微鏡用試料ホルダ
出願人: JST
出願日: 2008/9/3

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演

1. “In-situ TEM Observation of Nano-particulate Gold Catalysts under Reaction Gas and Non-reaction Gas Environments”, *11th International Conference on Advanced Materials*, Rio de Janeiro, Brazil, 24 Sept. 2009.

受賞

1. 顕微鏡学会 優秀ポスター賞 “収差補正 TEM 位相像による金／酸化チタン界面構造の解析” 2008 年 5 月

研究報告書

「放射光 STM によるナノ構造の分析と制御」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：齋藤 彰

1. 研究のねらい

STM は原子スケールの空間分解能をもつ実空間観察法として類まれな手法であるが、その観察対象となる電子準位の浅さゆえ、原理的に元素識別が難しいという欠点がある。そこで放射光 STM は高輝度・単色・硬X線マイクロビームを直接 STM 観察点に入射し、特定元素の内殻励起を用いた STM による元素識別をねらう。ただし重要なのは、励起後の放出電子を捉える(それでは空間分解能を失う)のでなく、励起による微小な局所電子状態変化を抽出する点である。これにより元素情報を伴う実空間・ナノスケール分析、および制御までを実現する目的である。

2. 研究成果

1) 元素識別：本手法では通常の形状像(定電流下)と同時に、工夫されたシステムを用いて上述の内殻励起に起因するトンネル電流変化を記録する(ビーム誘起電流像と呼ぶ)。以下、全図で両者を左(形状像)と右に並べる)。図1は全てGe(111)清浄面上の単原子層Cuナドメインであり、上下はCu-K吸収端上下での違いを示す。上下間で形状像は全く変化しないが、右側の(b)と(d)ではコントラストに差異が見られる[1,2](吸収端下の(d)でも若干コントラストが見えるのは、恐らくL殻励起効果である)。

2) 空間分解能：空間分解能は図1上に示す通り、断面プロファイルから 2.5 nmと算出された。この値は近年のトレンドであるXPEEMをすでに約10倍凌駕する。同様のデータはSi(111)上の単原子層Ge(半導体ヘテロ界面)でも得られている [3]。さらに次項では 1 nmが得られている。

3) 高速化・安定化：さきがけ開始当初、1組の像取得には約 30 分かかり、かつ高輝度光照射下での安定測定は困難を極め、データ取得効率はマシンタイム4日間で数枚であった。そこで入射光・信号検出系・探針(絶縁皮膜。FIB加工等のノウハウ蓄積 [4])に改良を加え、30分は8分に短縮された。この効果は時間比以上に大きく、画像取得効率は約2桁向上し、さらに従来不可能だった「探針・試料とも安定下」かつ「同一場所」で「5~8 組」程度の連続測定が可能になった。次項の図2はその成果である。

4) 元素コントラスト原理の解明と、高分解能化：

上記の結果、物理的パラメータに応じた元素コントラストの依存性等、系統立てたデータ取得が可能になりつつある。図2、3は輝度依存性の1例であり、この線形性から元素コントラストの起源として「局所的電位変化」は否定され、当初の目的「局所電子状態密度」変化の可能

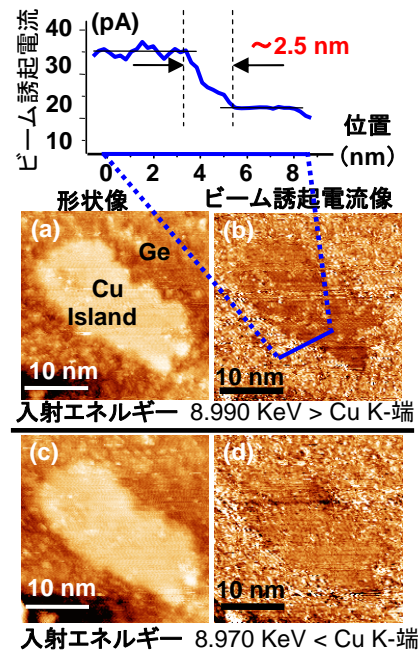


図1: 入射エネルギーの違い(上下)によるコントラストの違いと、空間分解

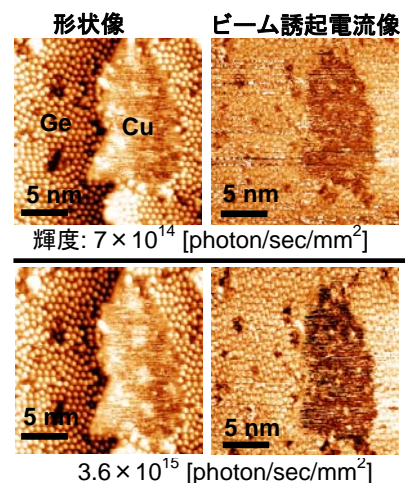


図2 : 元素間コントラストの輝度依存性

性が示唆され、従来は定性的考察の域を出なかった元素識別原理について理解が深まりつつある。さらに、前項 3) の効果は分解能向上にも寄与し、図2では分解能 1 nm を得た。分解能向上により「従来の形状像で見えない構造が、元素コントラストで初めて観察される(再現性があり、Artifact ではない)」ケースが数多く得られるようになってきた。

5) 元素識別ツール: 図4(a)では同一テラス上にGeとCuドメイン両者が存在するが、表面が荒く境界は殆ど判別できない。しかし右図(b)では鮮明に判別できる。また下図では、形状像(c)に見える島の上(テラス1段下)には実はCuドメインがあることが(d)で判り、さらにその内部の微細構造まで判別できる。このように通常のSTM像で判別困難な組成の違いが鮮明なコントラストで明示される例が増えており、本手法が実用的に機能することが再現性ととも確認されつつある[5]。

- 1) A.Saito et al., *J. of the Surf. Sci. Soc. of Japan*, 28 (2007) 453-458.
- 2) A.Saito et al., *Surf.Interface Anal.* 40(2008)1033-1036.; *SPring-8 Frontier*07(2008) 172-3.
- 3) 齋藤彰, 青野正和, “表面物性工学ハンドブック第2版”(丸善, 2007) 27.1 節pp.961-965.
- 4) A.Saito et al., *Surf. Sci.* 601 (2007) 5294-5299.
- 5) 齋藤彰 ほか, “ナノイメージング”(NTS社, 2008) Chap4.2, pp.278-286.

3. 今後の展開

擾乱による不安定さで測定困難だった X 線照射下の走査トンネル分光(STS)測定も最近、可能になってきた。さらに化学分析のみならず、高輝度X線による原子移動の直接観察なども可能になりつつある [6]。

本システムでは高輝度X線と表面原子の相互作用について、「高空間分解」「その場観察」という他にない情報が得られるため、今後さらに独自の長所を生かした様々な手段への展開・応用が可能であり、実際に試みてゆく予定である。

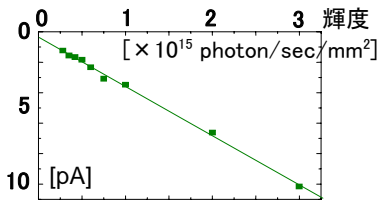
- 6) A.Saito et al., *J. Nanosc. Nanotechnol.* (2011) in press. (参考文献番号は上記項目と連番)

4. 自己評価

期間中の最も大きな進歩は、成果欄3. の高速化・安定化である。これにより「元素コントラストの輝度依存性」など系統立てたアプローチが可能になり(成果の欄4.)、さらに、安定化による分解能向上につながった(成果の欄1. 2.)のは、大きな進歩である。一方、当初計画していた「従来の半導体とは異なる試料(金属、および有機薄膜)」の成果が(開始はしたが)途上であること、は残念であるが、マシンタイムの時間的制約を考えるとやむを得ない点である。また、元素コントラストの原理解明にまだ曖昧さが残ることと、それに強く関連して、雑誌への論文発表実績が終了期限に間に合っていないことは反省点である。ただしデータは蓄積されてきているので、この点は時間(タイムラグ)の問題であって、現在、鋭意進めているところである。

5. 研究総括の見解

走査トンネル顕微鏡に新たな分析能力を与える挑戦的な研究である。原子分解能で元素



Cu-Ge間の電流差 (元素間コントラスト)

図3 : 元素間コントラストの輝度依存性

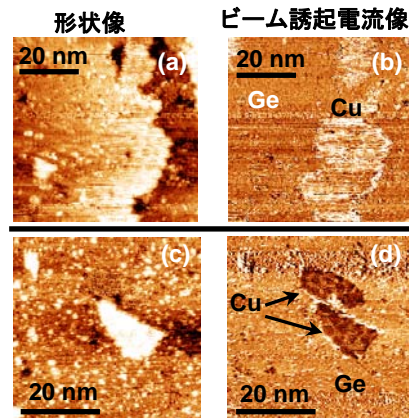


図4 : 形状像(左)で不明だった元素コントラストが得られる例。上下は試料が異なる。上: Vs=3 V, 下: Vs= -2V。

識別する上で、特性X線吸収に着目し、その効果がトンネル電流値の違いで観測され得ることを証明した。さががけ研究の3年という短い期間では、地道な装置改良により、検出効率を向上させることに成功した。一桁弱の向上と研究代表者は謙虚に表現しているが、それにより得られたSTM画像の質的向上により、Ge表面の原子像が解像されるなど、本検出手法にとっては格段の効果が認められる。元来、不可能と可能の境界線にあるといっても過言ではない分析手法であるが、研究者の努力により、原子分解能での元素同定に限りなく近づけたことは大いに評価したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表著者、発表論文タイトル、掲載誌名、巻号頁、発行年等

1. <u>A.Saito</u> , Y.Takagi, K.Takahashi, H.Hosokawa, K.Hanai, T.Tanaka, M.Akai-kasaya, Y.Tanaka, S.Shin, T.Ishikawa, Y.Kuwahara, M.Aono, "Nanoscale Elemental Identification by Synchrotron-Radiation based Scanning Tunneling Microscopy", <i>Surf. Interface Anal.</i> 40 (2008), 1033-1036.
2. <u>A.Saito</u> , K.Takahashi, Y.Takagi, K.Nakamatsu, K.Hanai, Y.Tanaka, D.Miwa, M.Akai-kasaya, S.Shin, S. Matsui, T.Ishikawa, Y.Kuwahara, M.Aono, "Study for noise reduction in synchrotron radiation based scanning tunneling microscopy by developing insulator-coat tip", <i>Surf. Sci.</i> 601 (2007) 5294-5299.
3. <u>A.Saito</u> , 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 STM combined with Synchrotron Radiation", <i>J. Nanosc. Nanotechnol.</i> (2011) in press.
4. 齋藤彰、桑原裕司、青野正和, "Nano-Imaging (ナノイメージング)", (NTS社, 2008) 第2章 §2 放射光走査型トンネル顕微鏡によるナノスケールでの表面元素分析. p.278-286.
5. Y.Takagi, K.Hanai, H.Hosokawa, H.Ishibasghi, T.Ishikawa, <u>A.Saito</u> , Y.Kuwahara and Y.Taguchi, "Roughening Surface of Layered Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ by Scanning Tunneling Microscopy", <i>Jpn.J.Appl.Phys.</i> 47, 8 (2008) 6456-6458.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: 齋藤 彰

発明の名称: 走査型リアルタイム顕微システム及び走査型X線高速描画システム

出 願 人: JST

出 願 日: 2009/5/15

(ほかに現在、準備中1件)

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

受 賞

1. 放射光 MVP 賞, 齋藤彰 "「1nmスケール化学分析」へのアプローチ", 第2回放射光学会若手シンポジウム 2010年8月3~4日.

2. Best Poster Award (H.Notsu, A.Saito, T.Tanaka, Y.Takagi, G.Ohzeki, Y.Tanaka, Y. Kohmura, M.Akai-Kasaya, T.Ishikawa, Y.Kuwahara and M.Aono, "Nano-scale Elemental Analysis using SR-STM System -Characteristics Evaluation of Elemental Contrast-") Int. Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials 2010年6月4日

招待講演(のうち主要な物)

3. Akira SAITO, "Versatile Photon-Matter Interactions in Interdisciplinary Fields", Frontiers in Nanoscience and Technology Multi-Dimension Seminar, Japan Advanced Institute of Science & Technology, June 19 (2009).

4. Akira SAITO, "High Resolution Elemental Analysis and its Applications: from Single Biological Cell to Single Atomic Scale", The 8th International Symposium. on biomimetic Materials Processing, Nagoya Univ., Nagoya, Japan, Jan.21-24 (2008).
5. Akira SAITO, "Elemental Analysis at 1 nm Scale by STM combined with Highly Brilliant Hard X-rays". 第 66 回物理学会年次大会 領域 9, 領域 5 合同シンポジウム 主題: Nanoscience by the fusion of light and scanning probe microscopy (光と走査プローブ顕微鏡の融合によるナノサイエンス) 28aTG", 2011 年 3 月 28 日新潟大学.
6. Akira SAITO, "Medical Application of SR-based Biological and Chemical Analyses", NanoMedicine-2010, Beijing Int. Convention Center, Beijing, China, Oct.23-25 (2010).
7. Akira SAITO, "Nano-scale Elemental Analysis and applications by SR-based STM", Nano-S & T (BIT), World Expo Center, Dalian, China, Oct.23-26 (2011).

研 究 報 告 書

「ナノコヒーレント界面の構造計測と機能設計」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：柴田 直哉

1. 研究のねらい

本研究は、ナノサイズの金属クラスターと結晶表面との超微細界面構造を原子レベルで直接観察し、その構造と機能発現メカニズムを解明することを目的としている。ナノクラスターと結晶表面とのナノヘテロ界面は、触媒活性や量子デバイスの機能発現において決定的な役割を担うと考えられているが、その界面原子構造を直接観察することは非常に困難であった。本研究では、サブÅ分解能を有する収差補正走査透過型電子顕微鏡法 (Aberration-corrected STEM) をベースとした手法を用いて、ナノヘテロ界面の原子構造直接観察及び電子状態解析に挑戦する。特に本研究がターゲットとするのは、クラスターサイズが数ナノメートル以下となり、結晶表面の影響を強く受ける領域である。本研究では、結晶表面の影響を強く受け、特異なコヒーレント(整合)構造を形成すると考えられるナノクラスター/結晶界面の原子・電子構造を解明し、その触媒機能やデバイス特性との相関性を解明することを目的としている。さらに、ナノヘテロ界面を高度に活用した新しい材料・デバイス開発指針の構築を目指す。本研究ではモデル試料として酸化チタン(TiO_2)(110)単結晶表面に金微粒子を蒸着し、高角度散乱暗視野(HAADF)STEMを用いて、金微粒子の構造を原子レベルで直接観察することにより、界面構造形成に関する新たな知見を得ることを目的とした。また、STEM法を用いた新たな界面構造観察の可能性を拓く新手法の開発も行った。

2. 研究成果

以下に本研究で得られた主要な結果について報告する。

a. 金微粒子/ TiO_2 ナノ界面の原子構造解析

図1に、 TiO_2 (110)表面上に担持した金微粒子のHAADF STEM観察結果の一例を示す。 TiO_2 表面上の金微粒子は、HAADF STEMの原子番号に依存した強いコントラストにより、その原子構造を明瞭に観察できることが分かった。この結果は、金微粒子と TiO_2 の原子構造を同時に計測できることを示しており、金微粒子と基板酸化物との相対的な結晶方位を同定することを可能にする。さらに TiO_2 表面上には金の単原子も存在しており、その表面吸着位置は特定の原子カラム上に存在することが分かった。

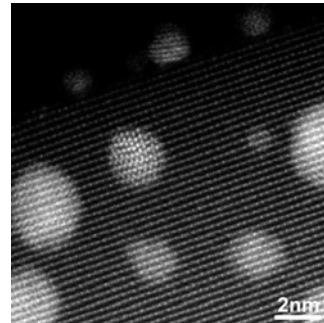


図1 TiO_2 (110)上金微粒子のHAADF STEM像

図2(a)に、3nm以下の金微粒子に特徴的な構造の一例を示す。この金構造は TiO_2 表面の構造に引きずられエピタキシャル的な構造を有することがわかった。つまり、この金微粒子と TiO_2 の異相界面はコヒーレント(整合)的な界面構造を形成し、バルクの金構造とは異なる構造を有すると考えられる。このような界面構造の金サイズ依存性を理論的に検証するため、第一原理計算により Au/TiO_2 (110)の安定界面構造を計算した。その結果を図2(b)に示す。この場合、初期構造として TiO_2 (110)上にバルクの格子定数を有する金を2原子レイヤー堆積させたモデルを用いた。その構

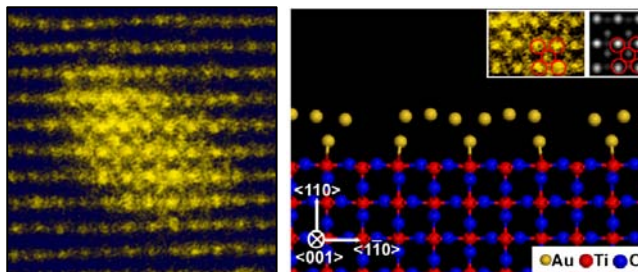


図2: (a) TiO_2 表面上に形成した金エピタキシャル構造のHAADF STEM像。(b)理論計算より予測された TiO_2 表面上の安定金構造(金2原子レイヤーの場合)。

造最適化計算の結果、実験と同様に理論計算においてもAu原子はTiO₂表面の特定のサイトに強く吸着することにより、エピタキシャル的な構造に再構成することが示された。この構造をもとにHAADF STEM像シミュレーションを行った結果、図中に示すように実験像と良い一致を示した。つまり、Au/TiO₂(110)の安定界面構造はAuのサイズに依存してナノレベルで大きく変化することが明らかとなった。このようなナノ界面の構造変化は金の触媒機能を理解する上で重要な構造的知見であると考えられる。

b. 材料内部界面の3次元原子構造解析

材料の特性を原子スケールから理解し制御するためには材料内部の「埋まった」界面の原子レベルの構造を3次元的に決定することが重要である。一般に、透過型電子顕微鏡法では3次元構造を2次元投影観察するため、原子レベルの3次元な界面構造解析は非常に困難であると言わざるを得ない。そこで本研究領域ではSTEM法を高度に応用することにより、アルミナ界面に添加されたドーパント原子(Y)1個1個を直接観察する手法の開発を行った。その結果、電子線チャンネルの弱い結晶方位から観察することによって、アルミナ界面直上のY原子1個1個の直接観察に成功した(図3)。この結果は、粒界上のY原子1個1個が2次元的に規則化している様子を世界で初めてとらえることに成功している。また規則位置からずれた局所的に不規則なサイトに入るY原子の検出にも成功した。このような局所不規則化は界面の特性を理解する上で極めて重要であるが、従来の投影観察では捉える事が極めて難しかった。本結果は、STEMを用いることにより材料内部の構造を原子レベルで3次元観察する道を開くとともに、材料界面研究に新たな展開をもたらす可能性がある。

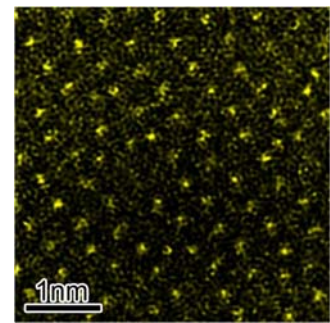


図3 アルミナ界面上のY原子のSTEM3次元観察。

c. STEMによる軽元素原子直接観察手法の開拓

通常、原子分解能STEMでは高角度環状暗視野検出器(HAADF)を用いて観察する。この場合、像コントラストは原子番号の約2乗に比例するため、重元素原子の直接観察には優れているが、軽元素原子の直接観察には不向きとされてきた。しかし、金属クラスター/酸化物界面などの実用材料界面においては軽元素原子の局所的な構造を理解することは極めて重要であり、このような従来のSTEM法の限界を打破するイメージング手法の開発が待望されていた。そこで、本研究領域では検出器のジオメトリを最適化することで、軽元素原子の直接観察を可能にする新イメージング法の開拓を行った。その結果、環状検出器を低角散乱の明視野領域に導入し像を得ることにより(環状明視野STEM法、もしくはABF-STEM法)、軽元素原子の構造をSTEMで高感度に観察できることが分かった(図4)。詳細な理論解析の結果、この手法は試料厚さ、デフォーカス量などへの像コントラスト影響が少なく、HAADFと同等に原子直視が可能であることが分かった。今後この手法は局所界面における軽元素構造を直接観察する上で極めて有力な手法になると考えられる。現在、酸化物界面の軽元素構造観察に挑戦しており、Al₂O₃、TiO₂粒界等で界面酸素構造の直接観察に成功している。

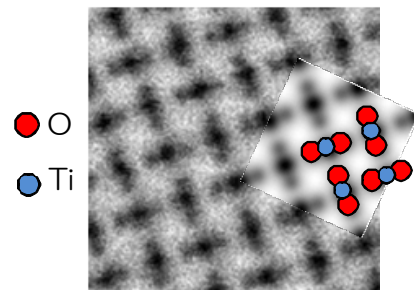


図4: 環状明視野STEM法によるチタニア結晶中の酸素原子の可視化

3. 今後の展開

本研究では、モデル金属微粒子/酸化物担体触媒界面の作製とSTEMによる原子レベルの構造解析の手法を確立し、金ナノ触媒界面の極めてユニークな界面構造形成を発見することに成功した。今後は、このような手法を他のシステム(Pt系触媒等)にも展開し、ナノ触媒界面構造をさらに横断的に理解していくとともに、このような界面の発現する機能を直接評価

するための TEM その場機能評価手法の開発や更なる高度界面構造解析を可能にする新 STEM 法の開拓にも挑戦していきたい。また、本研究で得られた知見を基に、ナノ触媒界面を高度に制御するプロセス手法の開発や新規ナノ触媒の創出にも展開していきたい。

4. 自己評価

本研究では、サブÅ分解能を有する収差補正STEM法を積極的に用いることにより、これまで原子レベルの理解が極めて困難であった金属微粒子/酸化物担体ナノ界面の原子構造を明らかにし、界面相互作用の本質に迫ることを目指して研究を開始した。その結果、研究期間内に金触媒界面で起こる極めてユニークな原子構造変化を発見することができた。この知見は触媒機能の発現メカニズムを解明する上でも、新機能触媒開発の上でも重要な構造情報になると考えられる。また、TiO₂表面再構成構造の直接決定や、軽元素の直接観察を可能にする新規STEM法の開発など、STEM法とナノ界面を基軸として触媒界面分野以外にも大きなインパクトを示せたのではないかと考えている。しかし、ナノ界面機能を直接計測するTEMその場計測手法の開発と応用に関しては未だ途上にあり、今後も引き続き研究開発を行っていききたい。本研究を通じてますますナノ界面の奥深さ、面白さを垣間見ることができ、今後ともナノ計測とナノ界面を高度に融合した材料研究を行っていく所存である。

5. 研究総括の見解

最新鋭の電子顕微鏡の凄さを十分に見せつける研究を進めることに成功した。酸化物結晶表面に担持された金微粒子では、数nm径の金原子と担体結晶双方の格子を直接観測して、金微粒子が担体結晶からエピタキシャル成長し、本来の格子定数とは異なる構造をとること、かつ、その構造が微粒子のサイズにより異なることを見出すなど、電子顕微鏡でなければ成し得ない成果を上げてきた。電子顕微鏡装置の素晴らしさもさることながら、研究者の着想の巧みさを感じさせる一連の研究成果が出たことは、大いに評価できる。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1.	N. Shibata, S.D. Findlay, S. Azuma, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of individual dopant atoms in a buried interface," <i>Nature Materials</i> , 8 , 654-658 (2009).
2.	N. Shibata, A.Goto, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Interface structures of gold nanoparticles on TiO ₂ (110)," <i>Phys. Rev. Lett.</i> , 102 , 136015 (2009).
3.	S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo and Y. Ikuhara, "Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy," <i>Appl. Phys. Lett.</i> , 95 , 191913 (2009).
4.	S.D. Findlay, N. Shibata and Y. Ikuhara, "What atomic resolution annular dark field imaging can tell us about gold nanoparticles on TiO ₂ (110)," <i>Ultramicroscopy</i> , 109 , 1435-1446 (2009).
5.	N. Shibata, A.Goto, S.-Y. Choi, T. Mizoguchi, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Direct imaging of reconstructed atoms on TiO ₂ (110) surfaces," <i>Science</i> 322 , 570-573 (2008).

(2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

主な招待講演

1. N. Shibata, S.D. Findlay, A. Goto, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces in TiO₂ based materials using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy," 7th International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-VII) Echigo-Yuzawa, Japan, 2010.1.14.



2. N. Shibata, S.D. Findlay, T. Mizoguchi, A. Goto, S. Azuma, K. Matsunaga, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Atomic-scale imaging of surfaces and interfaces by aberration-corrected STEM," FEMMS 2009, Huis Ten Bosch (Sasebo), September 28 2009.
3. 柴田直哉、幾原雄一「収差補正 STEM による結晶界面の原子構造解析」日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会, 京都 2008.5.22.

受賞

1. 柴田直哉 日本顕微鏡学会第 10 回奨励賞 2009. 5. 28
2. 柴田直哉 第 30 回本多記念研究奨励賞 2009. 5. 8.

解説

1. 柴田直哉、幾原雄一「TiO₂表面構造及びAu/TiO₂ナノ界面の原子構造観察」セラミックデータブック, vol 37.(2009) 134-137.
2. 柴田直哉、幾原雄一「走査透過型電子顕微鏡 —材料界面・表面評価の新展開」セラミックス, (2009)44[9]673-678.

研 究 報 告 書

「有機単結晶シートのヘテロ接合による高機能ナノ界面の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：竹谷 純一

1. 研究のねらい

有機半導体材料と絶縁膜材料や電解質層などとの接合による新しいハイブリッド材料系の開発は、トランジスタなどのエレクトロニクス素子機能に直結するため、有機材料が主体の新たな産業基盤となるインパクトを有する。有機分子が極めて規則正しく整列し、分子スケールで平坦な表面をもつ「有機単結晶シート」を母体として、現状の多結晶デバイスより桁違いに電子伝導性が優れた高品質の接合界面を形成し、高速演算などの機能に結びつけるとともに、そこでの本質的なキャリア伝導の機構を明らかにすることが本研究のねらいであった。

2. 研究成果

(1) 有機単結晶のトランジスタ

本研究の初期において、有機半導体としてルブレンをを用いた単結晶シートを気相成長法によって得、固体の絶縁層を有する基板に静電引力によって静かに貼り合わせる独自の方法で、高性能の有機トランジスタを構成したところ、 $20\text{--}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及ぶこれまでで最高のキャリア移動度が実現した。有機半導体の移動度として、通常の高品質薄膜では $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度が限界とされていたのに対して、分子配列の規則性を極限まで高めた結果、有機半導体材料本来の実力が極めて高いことを示したことは、その後の物質開発において実質的な目標設定となった。

さらに、高移動度有機半導体とイオン液体を組み合わせた固体/液体界面におけるトランジスタ素子を開発し、液体との界面が優れた電子デバイスとして機能することを初めて明らかにした。即ち、有機単結晶トランジスタの高いキャリア移動度をほとんど保持しながら、 1 nm 程度の厚さの電気二重層のみに電界が集中するため、入力電圧を 100 nm 以上の固体絶縁膜の場合より 100 倍程度小さくする低電圧デバイスを実現した。

(2) 有機単結晶のトランジスタのホール効果とキャリア伝導機構

ホール効果測定は、電荷の連続的な流れにおける位相と磁場の結合を直接測定するプローブであるため、有機半導体中のキャリア伝導機構を調べる非常に有力なツールであると認識されていたが、高インピーダンス測定が困難であったために、これまでに成功例はなかった。本研究では、高移動度有機トランジスタを利用してその手法を開発し、最初にルブレ単結晶トランジスタ、続いてチオフェン系有機半導体DNTTにおいてホール効果測定を実施した。その結果、金属などと同様の自

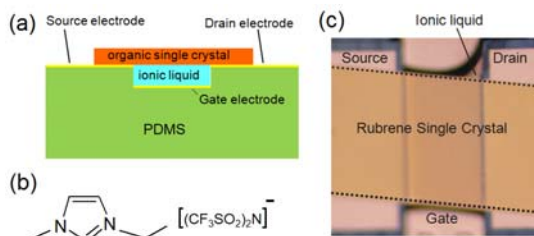


図1 イオン液体/有機単結晶シート界面の低電圧駆動トランジスタ

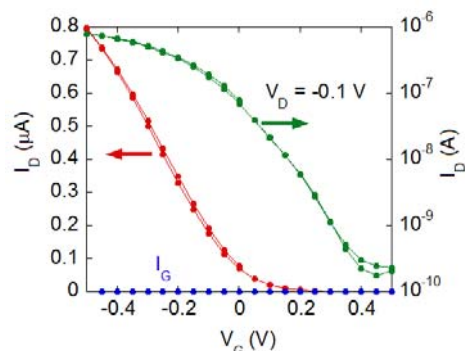


図2 イオン液体に加わる電圧 V_G に対して、有機単結晶シートの電流が大きく増大するトランジスタ特性

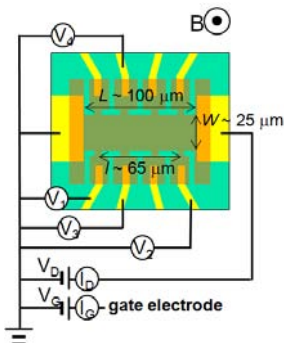


図3 本研究で開発したホール効果測定法のダイアグラム



由電子的なホール係数が得られたため、これらの系では分子間に広がった電子状態に基づくバンド伝導が実現していることを明らかにした。ホッピング伝導では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が限界とされているので、この結果は、数十 cm^2/Vs ものキャリア移動度が有機半導体で得られる根拠を示すとともに、新たな有機半導体開発によって更なる高移動度化が可能であることを示唆する。

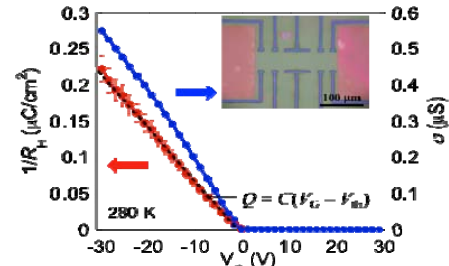


図 4 ホール係数の逆数と電界効果で注入されるキャリア量に一致する、自由電子的な有機単結晶シートのホール効果。

(3) 印刷法による高移動度有機単結晶トランジスタ

これまでに、有機単結晶シートを用いて桁違いに高性能のトランジスタが得られることが分かったので、最後に工業化が可能な塗布法によって有機単結晶トランジスタを作製するプロセスの開発に取り組んだ。有機溶媒への溶解性が高く、多結晶でも $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の高い移動度が報告されている $\text{C}_8\text{-BTBT}$ をベースにし、図のように傾けた基板と液滴保持構造を組み合わせることにより、溶液から結晶を成長する方向を規定することに成功し、実際に単結晶薄膜を基板上に生成した。その移動度は、 $5\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に及び、印刷法が適用できるデバイスとしては桁違いに高い性能を示した。液滴保持構造を任意の位置に配置することによってデバイスのパターンングも容易であるため、今後、プリントドエレクトロニクスと呼ばれる新産業の基盤になることが期待される。

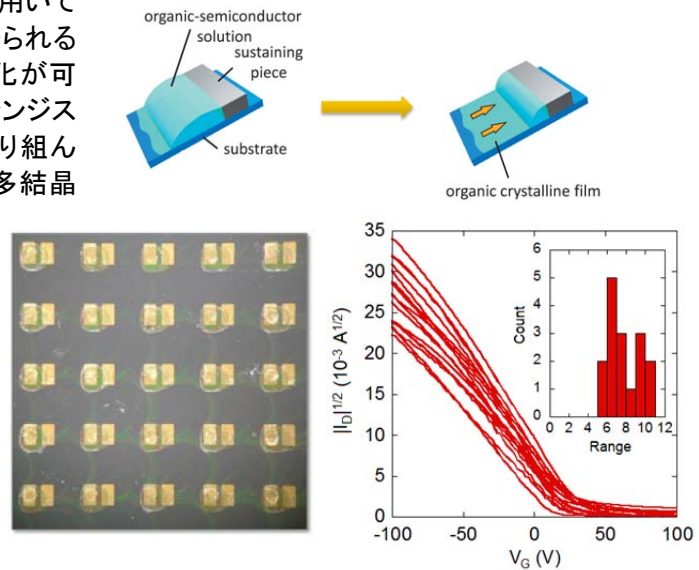


図 5 高移動度の塗布型単結晶有機トランジスタの作製方法と一度に作製したトランジスタアレイ及びその電界効果特性。

3. 今後の展開

これまでの研究成果から、有機単結晶シートの界面は、高性能の有機デバイスを開発する産業応用研究と新たな界面電子相を構築する学術研究の両方にとって有用であることが示されてきた。今後は、グループ内に物質開発の研究チームを発足させ、化学・物理・工学の研究を一体化した体制を組み、新規材料の機能を物性発現とデバイス化に直結させることを目指す。

4. 自己評価

本研究によって得られた成果は、これまでより格段に高性能の塗布型有機トランジスタ開発に代表される産業応用に結び付く開発研究と、有機単結晶シート界面のキャリアコヒーレンスを明確に評価するホール効果測定手法を確立した新規な学術研究の両面において当初の目標を上回る進捗が得られた。これらを初めとする、すべてのさきがけ研究の成果は、今後当研究室で進められる物質開発・物性開拓・デバイス開発研究のベースとなることから、研究者のキャリアにおける根幹としても位置づけられる。

5. 研究総括の見解

有機単結晶シートを母体とする有機デバイスの基礎学理の形成を狙いとして始められた研究であった。当初目的とした界面の制御などは、液晶を利用するなどの卓越した工夫により開始初期の時点で既に目標を達成していたように思われる。本研究は基礎学理としての面白さだけに留まらず、工業的な応用研究に普及する要素として重要なポイントである、プロセスの簡便さとして印刷技術の利用に着目し、液滴保持の技術を開発するなど、物理・化学・工学の境界を越える成果を上げた。これは当初目標を遥かに凌ぐ素晴らしい成果である。

6. 主要な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, and J. Takeya, Patternable solution-crystallized organic transistors with high charge carrier mobility, Adv. Mater. in press (2010).
2. M. Yamagishi, J. Soeda, T. Uemura, Y. Okada, Y. Takatsuki, T. Nishikawa, Y. Nakazawa, I. Doi, K. Takimiya, and J. Takeya, Free-electron-like Hall effect in high-mobility organic thin-film transistors, Phys. Rev. B (Rapid Communications) 81 , 161306 (2010).
3. T. Uemura, M. Yamagishi, Y. Okada, K. Nakayama, M. Yoshizumi, M. Uno, and *J. Takeya, Monolithic complementary inverters based on organic single crystals, Adv. Mater. 22 , 3938-3941 (2010).
4. Y. Wakabayashi, J. Takeya, and T. Kimura, Sub-Å resolution electron density analysis of the surface of organic rubrene crystals, Phys. Rev. Lett. 104 , 066103 (2010).
5. J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, In-crystal and surface charge transport of electric-field-induced carriers in organic single-crystal semiconductors, Phys. Rev. Lett. 98 , 196804 (2007).
その他 45 報

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 9 件

発 明 者: 竹谷純一(50%)、植村隆文(50%)

発明の名称: 有機 FET アレイ

出 願 人: 国立大学法人大阪大学

出 願 日: 2009/9/7

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表: Electric field-effect in solution-crystallized organic semiconductors, MRS Spring Meeting, April 5-9, San Francisco, 2010 (invited)他 200 件。内招待講演 50 件。

受賞(共同受賞): MRS ポスター賞、電気化学会論文賞、応用物理学会論文奨励賞

著作物: 有機デバイスの界面評価と制御技術, 竹谷純一(共著), シーエムシー出版(2009)他 5 件。

研究報告書

「固液界面酸化還元反応の理論的反應設計技術の構築」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：館山 佳尚

1. 研究のねらい：

固液（電極—電解質溶液）界面における酸化還元（電子・プロトン移動）反応は、エネルギー・環境問題のソリューションとして注目される光触媒・色素増感太陽電池・燃料電池などの技術に共通する基本プロセスです。これら技術の実用化は既に進んでいますが、一方その電子・原子スケールでの反応メカニズムはまだ理解されたとはいえない状況です。真空表面系と比べ、固液界面系の実験的観察はまだ困難な点が多いことがその主要因です。

この状況を打破する一つの方向として定量的予言が可能な理論計算シミュレーションの利用が考えられます。しかし固体・溶液両者の電子・原子スケールから取扱いが可能で、さらに電子・プロトン移動プロセスを考慮でき、かつ定量的計算が可能な手法はまだ存在しません。第一原理計算はその有力な候補ですが、そのままでは電子移動の取扱いや自由エネルギーで記述される電気化学の諸物理量の計算においてまだ不十分です。

そこで本研究課題ではまず(1)密度汎関数理論(DFT)と Marcus 電子移動理論を組み合わせた酸化還元反応に対する一般的な第一原理分子動力学(MD)計算手法の開発・確立とその固液界面系への拡張を行います。続いて(2)光触媒・色素増感太陽電池で用いられている半導体・遷移金属酸化物電極—電解質溶液界面系に焦点を絞り、固液界面の酸化還元反応の電子・原子スケールでのメカニズム解析を実行します。さらに(3)界面ナノ構造変化、電解質変化、電極電圧変化などによる反応性変化を調べ、固液界面酸化還元反応の理論的設計の実践に取り組みます。これらの成果は、界面電気化学理論の基礎的進展と固液界面酸化還元反応の定量的計算手法の確立に大きく寄与する同時に、触媒・電池の効率改善・耐久性向上に向けた理論反應設計の実証例としてエネルギー・環境問題解決の前進に貢献すると考えられます。

2. 研究成果：

(A) 固液界面における電極の酸化還元反応性の第一原理計算解析技術の開発

まず固液界面の酸化還元反応性を見積もるための定式の作成を行いました。Marcus電子移動理論と密度汎関数理論(DFT)の組み合わせにより、溶液中の物質の酸化還元電位を求める一般的な定式、 $E = -\Delta A$; $\Delta A = (\langle \Delta E \rangle_R + \langle \Delta E \rangle_P) / 2$, を導出しました。これは電子移動反応の反応系(R)と生成系(P)におけるエネルギーギャップ ΔE （酸化還元半反応の場合はイオン化エネルギーに相当）の統計平均から酸化還元自由エネルギー(ΔA)または酸化還元電位(E)が求められるというものです。この一般的定式を固液界面系に当てはめるため、電極を一つの溶質とみなしてその酸化還

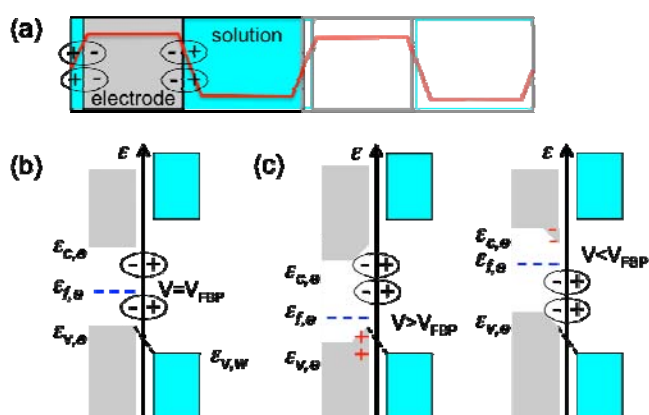


Fig.1 (a)両面スラブモデルの概念図。赤線はポテンシャル変化。(b)フラットバンドポテンシャル(FBP)状態における電極および水のバンドの模式図。オフセットは表面分極のみによって決まる。(c)FBP を基準にしたバイアス印可時の電子状態模式図。

元反応性を見積もるという考え方を導入しました。DFTのJanak定理などを用いて、最終的にこの電極の電子化学ポテンシャル的な物理量を水(参照系)と電極の価電子帯バンドオフセットから見積もる近似式を導出しました。

この電極の電子化学ポテンシャルとして、電極固有の量である開放回路系におけるフラットバンドポテンシャル(FBP, V_{FBP}) (金属の場合はゼロ電荷ポテンシャル)を用いて精度実証しました。FBP状態は両面スラブモデルで電極層と溶液層を十分厚く取った場合に対応します(Fig.1(a))。ここでは界面でのポテンシャル変化は界面分極(Fig.1(b)の+ pair)によって決まり、外部流入電荷(Fig.1(c)の+と-)の影響を一切受けないという意味で開放回路系に相当します。この条件でのバンドオフセットから、 V_{FBP} を原理的に求めることができます(Fig.1(b))。一旦 V_{FBP} が分かれば、バイアス印加時のポテンシャル変化及び電極の酸化還元電位変化がFig.1(c)のように定性的に見積もり可能となり、従って固液界面における酸化還元反応性の解析と予測が可能になります。

本計算手法の実証ために実験データが存在するダイヤモンド C(111)/水界面について調べました。C(111)/水界面を水素 H 完全終端(完全還元状態)から徐々に OH 終端に置き換え、最後は OH 完全終端(完全酸化状態)まで変化させた所、H 完全終端から OH10%終端まで変化させるだけでFBPが1.1Vも変化するという結果となりました(Fig.2)。これは実験と一致する内容でした。

(B) ダイヤモンド/水界面の酸化還元反応性の界面依存性および H 終端界面の表面伝導性メカニズムの第一原理計算解析

ダイヤモンドC(111)/水界面のFBPの界面H/OH被覆率依存性をより定量的に解析するために、水溶液にテスト溶質としてプロトン(H⁺)や酸素(O₂)を入れて第一原理MDを実行し、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (0V vs NHE)や、 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (0.41V vs NHE)が起こるかどうかを確認することにより、H完全終端表面でのFBPの絶対位置が0と0.41Vの間、平均として約0.2Vあたりという見積もりを得ました。これも実験値と良く一致しています(Fig.2)。この計算手続きにより、界面ごとのFBPの絶対値も近似的に求められることが示されました。これらの結果から逆に水のFBPとして

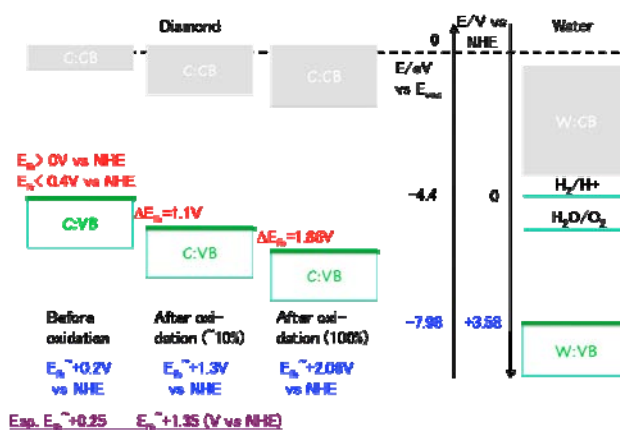


Fig.2 ダイヤモンド C(111)/水界面における FBP の界面状態依存性。

+3.6V vs NHEという値が得られました。これを参照値として用いることにより様々な電極界面状態の酸化還元反応性を見積もりが可能となると考えられます。

この H 終端 C(111)/水界面は負電子親和力や表面伝導性を示すことも大きな特徴となっています。しかし後者についてはそのメカニズムについてまだ議論されている状況です。今回のテスト物質計算は丁度ダイヤモンドへの水溶液中のプロトン・酸素の影響を示すものとなっています。それによると H 終端 C(111)/水界面の FBP は NHE より若干正の位置にあると考えられ、従ってプロトンによるダイヤモンド酸化は熱力学的に否定される結果となりました。一方酸素分子はダイヤモンド表面を酸化するという結果が得られ、従って表面伝導性の主要メカニズムは水溶液中の酸素分子によるダイヤモンドへのホールドープという結論を得ました。

(C) 光触媒(TiO₂/水溶液)の界面構造・電子状態および酸化還元反応メカニズムの解析

固液界面系に対する第一原理MDサンプリング解析自体まだ実行例が少なく、解析技術の確立が必要となっています。そこで光触媒の代表的システムであるTiO₂アナターゼ(101)および(001)面と水の界面系について界面構造、水素結合ネットワーク(疎・親水性)、及び電子状態の第一原理MDを行い、その解析技術の検証を行いました。特にこの研究ではTiO₂アナターゼ表面上にバルク的な水を乗せた計算であること、室温状態MDの統計平均により物理量を求めていることが特徴として挙げられます。前者はほぼ世界初の試みとなっています。さらに水の密度を常温常圧状態に保持する工夫を施しました。これにより光触媒稼働条件の固液界面状態を精度よく議論できるようになりました。

結果としては(1)TiO₂アナターゼ界面の方位によって吸着様式が代わり、(101)面では水H₂Oが分子性を保持した状態が主流なのに対し、(001)面ではH⁺とOH⁻への解離が支配的であること(Fig.3)、(2)その上の水分子とのネットワークにおいて通常の水とは異なる強い水素結合と弱い水素結合が存在すること(Fig.3)、(3)方位・吸着様式によっては吸着効率が大きく変化すること、(4)純水で覆われた界面は元々親水的と考えられること、などTiO₂アナターゼ/水界面における電子・原子レベルの振舞いが明らかになりました。

これらの結果は、最も反応性が高いと考えられるTiO₂アナターゼ(101)面の反応活性がそれほど高くないことを示唆するなど、従来の考え方と異なる傾向を示していることも多く、今後の光触媒界面酸化還元反応の電子・原子レベルでの理解に一石を投じるものとなっています。

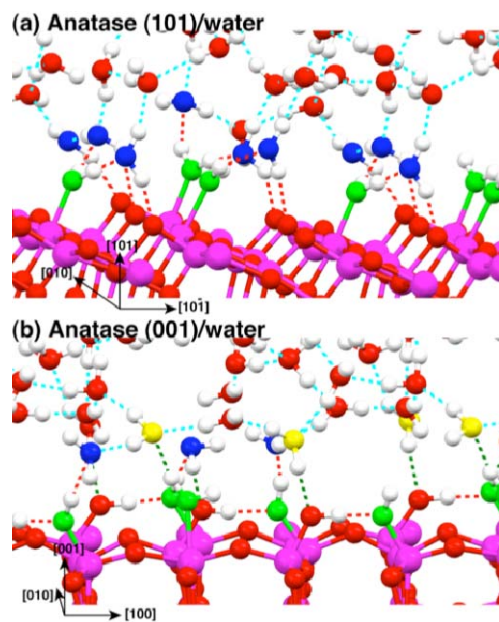


Fig.3 TiO₂アナターゼ(a) (101) 及び(b) (001) 面と水の界面における界面水分子構造(吸着水の酸素=黄緑、界面第二層水の酸素=青、黄)及び界面水素結合ネットワーク(強い水素結合=赤破線、弱い水素結合=緑破線、バルク水水素結合=青破線)

(D) 色素増感太陽電池(TiO₂/色素分子/電解質溶液)の界面構造・電子状態及び光吸収

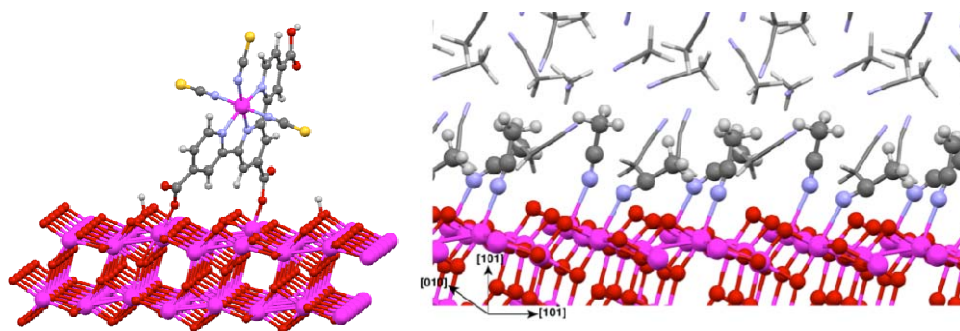


Fig.4 色素増感太陽電池系の界面構造。(左)Ru色素のTiO₂アナターゼ(101)面への吸着構造。(右)TiO₂アナターゼ(101)/アセトニトリル溶液界面構造。

より複雑な固液界面系として色素増感太陽電池の微視的メカニズム解明にも取り組みました。エネルギー変換効率向上に向けた応用的観点からの材料・システム探索に加えて、この電池系には吸着分子が絡んだ界面光励起・電子移動過程やアセトニトリルなどの非水溶液効果などの解析といった基礎的な課題も数多く含まれています。その第一歩として最高エネルギー変換効率

を示すTiO₂アナターゼ(101)表面に対するRu色素分子吸着構造及びその光吸収スペクトルへの効果について解析を行い(Fig.4)、分子と表面の水素結合が構造安定性や電子状態に大きく影響することを明らかにしました。また分子の光吸収に関してもこれまでと異なるメカニズムを提案しました。またTiO₂アナターゼ(101)/アセトニトリル溶液界面の探索からは、界面Tiの被覆率が100%にはならずHや反応分子の吸着可能性がまだ残っている一方、前もって吸着した水分子はアセトニトリル溶液下ではその吸着力が弱められるという結果が得られました。これらの結果は色素増感太陽電池のメカニズム解明の第一歩となっています。

(E) 界面電荷移動・光励起反応に向けた第一原理計算技術の検証

界面電荷移動・光励起反応の第一原理計算解析を今後行う上で、関連してくるであろう計算技術を用いた実証研究にも取り組みました。まず光励起電子移動プロセスを追跡する上で重要となる非断熱遷移を正しく取り扱うための時間依存 DFT をベースにした計算技術の構築を行いました。また電荷移動型光励起を取り扱うための時間依存 DFT 線形応答スキームについて検証を行いました。また実験家との共同研究として様々な表面・界面現象の第一原理計算解析を実行しました。これらは今後固液界面反応の理論解析技術を構築して行く上で有用なものとなっています。

3. 今後の展開

固液界面の酸化還元反応性を見積もるための自由エネルギー計算手法の開発を行い、単純界面系を用いて FBP 計算の精度実証を行いました。実際の固液界面は様々な要因-電極ドーピング、界面欠陥、電解質、吸着子など-が存在し、これらの効果も含めた検証が今後必要になると考えられます。また熱力学に加えて電子移動の kinetics を記述するための計算技術の開発も必要です。バイアス依存性の計算技術も組み合わせる必要があると考えています。

応用面に関連して、まず光触媒については電極欠陥の役割についてより高精度な DFT を用いた検証が必要です。色素増感太陽電池に関しては電極、色素、電解質、溶液の間の酸化還元・光励起プロセスを一つ一つ検証していく予定です。これらをもとに最終的には効率向上のための設計指針を理論計算サイドから提案し、本プロジェクトの最終目標を実現したいと考えています。

4. 自己評価

固液界面系に対して電極スラブとバルク溶液を用いた第一原理 MD サンプリング技術は世界的にも前例が少なく、また計算量も膨大だったため、その解析手法確立および精度検証に思ったより時間がかかり、論文化が遅れてしまったことが反省点です。一方で、基礎理論に立脚した計算手法開発や、光触媒や色素増感太陽電池の本質的な問題に対する正面からの取り組みは、今後の理論計算科学・材料科学の進展に大いに貢献するものになり得たと考えています。このような正統的なテーマにじっくりかつ果敢に挑戦できたのは、本さきがけにおける総括・アドバイザーの先生方の encouragement とさきがけ研究者からの stimulation による所が大きいと心底感じています。

5. 研究総括の見解

固液界面での酸化還元反応を第一原理計算で理解するための基本的な定式と実際の系への展開を行った。電極表面の平均的な構造での議論で主として展開した計算科学結果から、実験で得られている反応活性の傾向を説明できない事象も現れ、電極微結晶のマイナーな表面、欠陥、その他の因子をも加味して総合的な判断が必要な場面があることが論理的に示めされるなど、本研究の成果が後年の理論研究の発展に寄与するところは大きい。本研究の成果を元に、更に研究を発展いただき、理論的な解釈の世界を確実なものにしていただくことに大いに期待するところである。元来、実験系の複雑な因子が絡み合った実験結果の全てを、数年の理論解析で明らかにすることは不可能であり、その意味で館山氏のしっかりとした理論検証は大きな軌跡を作ったものと高く評価できる。

6. 主要な研究成果リスト



(1)論文(原著論文)発表

1. M. Sumita, C. Hu, <u>Y. Tateyama</u> , "Interface Water on TiO ₂ Anatase (101) and (001) Surfaces: First-Principles Study with TiO ₂ Slabs Dipped in Bulk Water", J. Phys. Chem. C, 114, 18529-18537 (2010).
2. C. Hu, O. Sugino, H. Hirai, <u>Y. Tateyama</u> , "Nonadiabatic couplings from the Kohn-Sham derivative matrix: Formulation by time-dependent density-functional theory and evaluation in the pseudopotential framework", Phys. Rev. A82, 062508 (2010).
3. T. Watanabe, T. K. Shimizu, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Kim, M. Kawai, Y. Einaga, "Giant electric double-layer capacitance of heavily boron-doped diamond electrode", Diamond & Related Materials 19, 772-777 (2010).
4. T. Wakahara, M. Sathish, K. Miyazawa, C. Hu, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Nemoto, T. Sasaki and O. Ito : "Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Hybrid Hexagonal Nanosheets and Large-Scale Production of Fullerene Hexagonal Nanosheets" J. Am. Chem. Soc. 131[29] (2009) 9940-9944
5. L. Wang, C. Hu, Y. Nemoto, <u>Y. Tateyama</u> , Y. Yamauchi, "On the Role of Ascorbic Acid in the Synthesis of Single-Crystal Hyperbranched Platinum Nanostructures", Cryst. Growth Des. 10, 3454-3460 (2010).

(2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. [Invited talk] "Ab initio free energy approach to redox reaction in solution and on solid/solution interface / Ab initio free energy approach", Y. Tateyama, 2009 WPI-AIMR annual workshop, Zaou Royal Hotel, 2008, 3/2-6.
2. [依頼講演] "第一原理MDサンプリングによる固液界面酸化還元反応の解析", 館山佳尚、次世代ナノ・連続研究会:燃料電池(No.3)、東京大学、2008, 11/16-17.
3. [招待講演] "第一原理計算による固液界面での酸化還元反応解析", 館山佳尚、日本化学会第90春季年会特別企画「固液界面の溶液構造」2010, 3/26-29.
4. [Invited talk] "Ab Initio Free Energy Calculation Methods for Redox Reactions", Y. Tateyama, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials, Osaka University, 2010, 5/30-6/4
5. [依頼講演] "TiO₂/H₂O界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能", 館山佳尚、隅田真人、胡春平、分子研研究会「グリーンイノベーションのための表面・界面化学」、分子科学研究所、2010, 10/5-6.
6. [招待講演] "TiO₂/H₂O界面における吸着構造、水素結合および酸化還元能", 館山佳尚、第8回水素量子アトムクス研究会・招待講演、愛媛大学、10/27-28.
7. [総説] "酸化還元反応シミュレーション", 館山佳尚: 金属 80[2] (2010) 121-126

研 究 報 告 書

「光・環境応答型多層界面金ナノロッドの創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：新留 琢郎

1. 研究のねらい

ナノ材料の持つ独特な特徴を医療技術に応用し、次世代の治療システムを構築しようというナノメディシンという研究分野が注目されている。そういう中、金ナノロッドは機能性ナノ材料として期待されている。すなわち、金ナノロッドは生体組織透過性が高い近赤外域に吸収を持ち、吸収した光を熱に変換するというフォトサーマル効果を示す。さらに表面修飾が容易で、様々な機能化が可能である。この金ナノロッドを実際に様々な診断や治療システムに応用するためには、生体適合化、標的化、薬物のコントロールリリースなどといった複雑な機能を付与する必要がある。しかし、同時にこれらは同時に機能してはならず、必要な場所で、的確なタイミングで機能を発揮しなくてはならない。そこで、本研究では、金ナノロッドを機能性基で修飾する際、光あるいは組織内環境に応答する結合(界面)を利用することで、上記目的を達成し、さらに、複数の機能を必要に応じて独立に発現させるシステムの構築を本研究の目的とした。

2. 研究成果

2.1. 近赤外光照射に応答する界面の構築

二本鎖 DNA は加熱されると一本鎖に解離する。すなわち、金ナノロッドのフォトサーマル効果により二本鎖 DNA を解離させることが可能となり、解離する鎖に PEG 鎖を修飾すれば、光照射することにより PEG 鎖は金ナノロッド表面から離れ、金ナノロッドが凝集する、あるいは、マウス体内であれば、周辺組織へ吸着し、光照射した部位に集積すると期待される。また、解離する

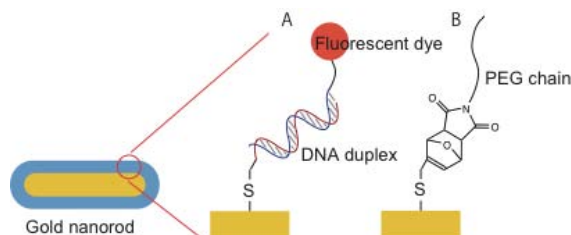


図1、フォトサーマル効果により解離するリンカー

DNA 鎖に薬物を修飾すれば、光照射した部位に限定した薬物放出が可能になる。ここではモデル薬物として、蛍光基を DNA 鎖に修飾し、フォトサーマル効果による二本鎖 DNA の解離を蛍光変化で評価した(図1A)。その結果、金ナノロッド表面で消光していた蛍光が、近赤外光を照射することにより回復する様子が観察できた。さらに、これは触点の高い二本鎖 DNA を修飾した場合、解離されにくくなったことから、金ナノロッドのフォトサーマル効果が蛍光基の放出をトリガーしていることが示された。さらに、この現象はマウス体内でも起こすことができることを確認した。

共役ジエンとアルケンが環化付加反応する Diels-Alder 反応は反応温度を上げることで逆反応を起こすことができる。そこで、マレイミド基とフラン誘導体の環化付加物(逆 Diels-Alder 反応基)を解離基として利用することを試みた。ここでは、PEG 鎖を連結した逆 Diels-Alder 反応基を金ナノロッドに修飾した(図1B)。その結果、近赤外光照射することにより金ナノロッドの近赤外吸収スペクトルが大きく変化し、金ナノロッドが凝集することがわかった。これは、PEG 鎖が金表面から離れ、水溶液中に金ナノロッドが安定に分散できなくなったためである。

温度感受性ポリマーで修飾した金ナノロッドも作製した。これは、金ナノロッドのフォトサーマル効果により、このポリマー層が相転移を起こし、疎水性となり、水溶液中では金ナノロッドの凝集が起こるだろうと発想したためである。そして、動物体内では光照射部位に蓄積す

ることを期待した。具体的には、体温より高い温度で相転移を起こす *N*-イソプロピルアクリルアミドとアクリルアミドの共重合体を金ナノロッドに修飾した。これを担がんマウスに投与し、そして、がん部位に近赤外光を照射した結果、照射したがん部位への優位な金ナノロッドの蓄積が認められた。

2.2. 組織内環境に応答する界面の構築

ある種のがん組織内には特定のプロテアーゼが高発現していることが明らかにされている。この基質ペプチドをリンカーとして PEG 修飾あるいは薬剤修飾すれば、がん組織選択的に金ナノロッドを集積させる、あるいは、薬物を放出させるシステムが構築できると期待される。ここでは、がん組織に一般的に高発現しているプロテアーゼであるウロキナーゼ様プラスミノーゲンアクチベーター (uPA) に注目し、この基質ペプチドを介して PEG 鎖を修飾した (図2A)。この金ナノロッドに uPA を作用させると、金ナノロッドは凝集したが、それは修飾する PEG 鎖の密度に大きく依存し、プロテアーゼの基質ペプチドへのアクセスと金ナノロッドの分散安定性は相反することがわかった。また、担がんマウスに投与した結果、ある程度の修飾密度をもつ金ナノロッドにおいて、優位ながん部位への集積が認められた。

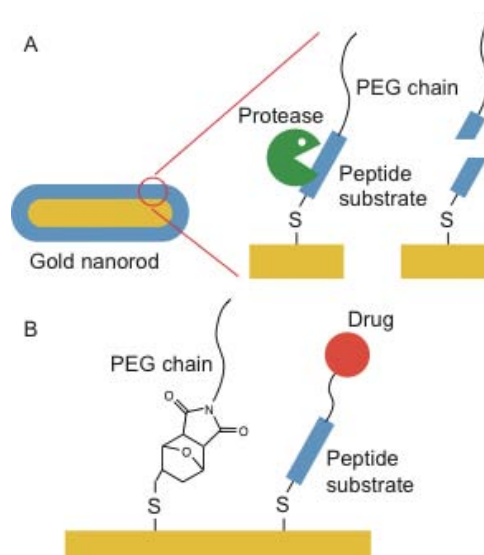


図2、プロテアーゼ活性により切断されるリンカー(A)と、光照射およびプロテアーゼ活性に応答する多機能性表面修飾

2.3. 多層界面をもつ金ナノロッドの設計

上記の複数の機能を組み合わせれば、各刺激あるいは環境に独立に応答する多次元の機能発現コントロールが可能になる。そこで例えば、逆 Diels-Alder 反応基を介した PEG 鎖と、薬物を結合させた基質ペプチドを金ナノロッドに修飾すれば (図2B)、光照射とがん組織内プロテアーゼという両者が揃った条件でのみ薬剤が放出するシステムとなり、より副作用の少ない制御された薬物デリバリーシステムへと発展すると期待される。そこで、実際に薬剤のかわりに蛍光基を修飾した多機能性表面修飾金ナノロッドを作製し、加熱処理前後のペプチド鎖のプロテアーゼによる切断効率を評価した。その結果、加熱処理により PEG 鎖が除かれると、むしろペプチド鎖が切断されにくくなるという結果が得られた。これは加熱処理による表面修飾構造の何らかの変化、あるいは、PEG 鎖が除去されたことによりペプチドが金表面と強く相互作用し、プロテアーゼがアクセスできなくなったことなどが考えられた。加熱条件や逆 Diels-Alder 反応基とペプチドの修飾比を変えることにより、あるいは、さらに金表面を小分子でマスクすることにより解決できると考えている。

2.4. その他

金ナノロッドのフォトサーマル効果により皮膚の物質透過性を亢進させ、高効率な経皮タンパク質デリバリーシステムが構築できないかと発案した。具体的には金ナノロッドとオブアルブミンを内部にもつソリッド-in-オイル (S/O) エマルジョンを調製し、皮膚に塗布し、そして、そこに近赤外光を照射した。その結果、オブアルブミンの皮膚内への顕著な移行が認められ、また、抗オブアルブミン抗体の産生も確認された。S/O エマルジョンの塗布と近赤外光照射による安価で簡便な経皮ワクチンシステムとして本手法は期待される。

3. 今後の展開

本研究で開発した光照射やプロテアーゼ活性に応答する界面のコンセプトは今後の金ナノロッドはもちろんのこと、他のナノ材料の標的組織への集積化や、これらを用いた薬物放出システムの構築のための基盤技術となる。ペプチドで修飾した金ナノロッドはがん組織に集積するが、これをさらに最適化を進め、がんのフォトサーマル治療システムの開発につなげていきたい。一方、二本鎖 DNA や逆 Diels-Alder 反応基等を利用した光照射に応答するシステムにおいては、体外からの光照射に応答する薬物放出システムの開発へと展開していきたい。そして、今回達成できなかった複数機能化修飾についても、今後検討を重ね、実証していく予定である。最終的には、金ナノロッドを用いる経皮デリバリーシステムも組み合わせ、がんや重篤な循環器疾患といった難治性疾患の新しい治療概念の創出につなげていきたい。

4. 自己評価

ナノ材料の表面に複数の機能を持たせる試みは金ナノ粒子に留まらず、酸化鉄ナノ粒子やポリマー粒子においても多くの報告があるが、複数の機能を必要に応じてそれぞれ発現させるというアイデアは現時点でも報告されていない。本研究では、金ナノロッド表面に光や環境に応答するいくつかのしくみを構築した。光照射に応答するシステム構築では、二本鎖 DNA と逆 Diels-Alder 反応基を利用し、実際に蛍光基の放出や PEG 鎖放出による金ナノロッドの凝集により実証することができ、この内容で特許も出願し、当初の目標を達成したと考えている。残念ながら、二本鎖 DNA を用いる光応答システムにおいては、米国のグループから先に報告されたが、マウス体内での実証は含まれておらず、今後急いで報告することで世界に先鞭をつけたい。

一方、プロテアーゼ活性に応答するシステムについては、動物実験においてその機能を実証することができ、学会や論文発表に加え、特許も出願し、十分にその目標を達成できたと考えている。

このように個々の光あるいは環境に応答する界面については、具体的な成果を得ることができたが、本研究課題にもある「多層界面」という言葉にあるように、複数の界面を組み合わせた、多機能化は概念を示すに留まり、実証することはできなかった。今後、検討を進めなければいけない課題となった。

当初の研究計画を超える成果も得ることができた。温度感受性ポリマーを修飾した金ナノロッドにおいては、その相転移温度をコントロールすることに成功し、動物実験においてその効果を示すことができた。また、金ナノロッドの発熱効果を利用した経皮ワクチンシステムの構築に成功し、学会・論文発表、そして、特許出願も行い、本研究課題の重要な成果となった。

5. 研究総括の見解

赤外線照射による金ナノロッドのフォトサーマル効果を用いた「光応答型金ナノロッド」の研究は順調に成果を挙げている。また、できるだけ生体内での応答を計測しようとする姿勢も評価できる。申請時ヒアリングで本人が強調した「多層界面」の開発にはまだ成功するところまで辿りついていないので、今後のさらなる挑戦に期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. D. Pissuwan, K. Nose, R. Kurihara, K. Kaneko, Y. Tahara, N. Kamiya, M. Goto, Y. Katayama, T. Niidome, A solid-in-oil dispersion of gold nanorods can enhance transdermal protein delivery and skin vaccination, <i>Small</i> , 7(2), 215-220 (2011)
2. A. Shiotani, Y. Akiyama, T. Kawano, Y. Niidome, T. Mori, Y. Katayama, T. Niidome, Active accumulation of gold nanorods in tumor in response to near-infrared laser irradiation, <i>Bioconjugate Chem.</i> , 21(11), 2049-2054 (2010)
3. T. Niidome, A. Ohga, Y. Akiyama, K. Watanabe, Y. Niidome, T. Mori, Y. Katayama, Controlled

	release of PEG chain from gold nanorods: targeted delivery to tumor, Bioorg. Med. Chem., 18(12), 4453-4458 (2010)
4.	Y. Akiyama, T. Mori, Y. Katayama, T. Niidome, The effects of PEG grafting level and injection dose on gold nanorod biodistribution in the tumor-bearing mice, J. Control. Release. 139(1), 81-84 (2009)
5.	T. Kawano, Y. Niidome, T. Mori, Y. Katayama, T. Niidome, PNIPAM gel-coated gold nanorods for targeted delivery responding to a near-infrared laser, Bioconjugate Chem., 20(2), 209-212 (2009)

(2)特許出願

研究期間累積件数:9件

発明者: 新留琢郎、新留康郎、神谷典穂、後藤雅宏、片山佳樹、ダークロン・ピスワン、野瀬圭介、栗原亮介

発明の名称: 金ナノロッドを含有するS/O製剤

出願人: 国立大学法人九州大学

出願日: 2010/6/15

発明者: 新留琢郎、新留康郎、片山佳樹、秋山泰之

発明の名称: 金微粒子被覆体とその製造方法、およびその用途

出願人: 国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社

出願日: 2009/9/18

発明者: 新留琢郎、新留康郎、片山佳樹

発明の名称: ロッド状金微粒子構造体とその製造方法および用途

出願人: 国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社

出願日: 2009/8/28

発明者: 新留琢郎、新留康郎、森 健、片山佳樹

発明の名称: 金微粒子被覆体とその製造方法、およびその用途

出願人: 国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社

出願日: 2008/9/30

発明者: 新留琢郎、新留康郎、森 健、片山佳樹、丸山 厚、狩野有宏

発明の名称: 金微粒子とその製造方法

出願人: 国立大学法人九州大学、三菱マテリアル株式会社、大日本塗料株式会社

出願日: 2008/8/30

発明者: 新留琢郎、新留康郎、大賀 晃、森 健、片山佳樹

発明の名称: 金微粒子被覆体とその製造方法、およびその用途

出願人: 国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社

出願日: 2008/6/30

発明者: 新留康郎、新留琢郎、本多加菜子

発明の名称: 分析用チップとその製造方法およびその分析方法



出 願 人： 新留康郎、新留琢郎、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会
社
出 願 日： 2008/4/30

発 明 者： 新留康郎、新留琢郎
発明の名称： 生体の近赤外分光法とその装置
出 願 人： 大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株式会社、新留康郎、新留琢
郎
出 願 日： 2008/3/31

発 明 者： 新留琢郎、新留康郎、河野喬仁、森 健、片山佳樹
発明の名称： 理包微粒子とその調製方法、および用途
出 願 人： 国立大学法人九州大学、大日本塗料株式会社、三菱マテリアル株
式会社
出 願 日： 2007/11/29

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

主要な学会発表

国内(招待)

1. 新留琢郎,金ナノ粒子と近赤外光を組み合わせた新しい診断・治療法,日本学術振興会「未踏・ナノデバイステクノロジー」第 151 委員会研究会, 2011.01.31
2. 新留琢郎、塩谷 淳、ピスワン ダークロン、新留康郎、片山佳樹,金ナノロッドのフォトサーマル効果を利用したデリバリーと治療システム, 第31回 日本レーザー医学会 総会, 2010.11.13
3. 新留琢郎、河野喬仁、秋山泰之、大賀 晃、新留康郎, 金ナノロッドと近赤外光を用いた診断・治療システム, 日本薬学会第 130 年会, 2010.03.29
4. 新留琢郎,金ナノロッド表面の機能性修飾とそれを使った診断・治療システム,日本化学会第 90 春季年会, 2010.03.26
5. 新留琢郎,光あるいは電磁波に応答するマルチ機能性ナノデバイスの創製, 北海道大学公開シンポジウム、生体ナノ環境の時空間制御を目指して, 2010.01.05
6. 新留琢郎,診断・治療を支えるハイブリッド金ナノ粒子の創製, 第12回バイオテクノロジー一部会シンポジウム, 2009.09.13
7. 新留琢郎,金ナノロッドをフォトサーマル素子として利用したがん治療とDDS, 高分子学会九州支部フォーラム, 2009.08.22
8. 新留琢郎,金ナノロッドを用いたフォトサーマル治療とDDS, 第 25 回日本 DDS 学会, 2009.7.3

国際(招待)

1. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Functional gold nanorods for bioimaging and photothermal therapy, International Chemistry Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.15
2. Takuro Niidome, Development of Functional Gold Nanorods for Bioimaging and Photothermal Therapy, The 4th International Symposium on Atomic Technology, 2009.11.19
3. Takuro Niidome, Development of functional gold nanorods for photothermal therapy, The 2nd Yonsei University BK21/Kyushu University Global-COE Joint Synpojjium on "Frontier Molecular Systems", 2009.08.25
4. T. Niidome, Y. Akiyama, A. Ohga, T. Kawano, Y. Niidome, T. Mori, Y. Katayama,

Development of tumor therapy system using gold nanorods with photothermal effect, 7th Asia 3 (China-Japan-Korea) foresight symposium on gene therapy and biomaterials, 2009.5.25

国際

1. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Active accumulation of gold nanorods in tumor mediated by their photothermal effect, International Conference on Biomaterials Science 2011, 2011.03.15
2. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Preparation of thermo-responsive polymer-coated gold nanorods and their accumulation to light irradiated site, 2010 Materials Research Society Fall Meeting, 2010.11.29
3. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Preparation of pNIPAM-modified Gold Nanorods and Their Delivery to Specific Tissue, 36th Annual Meeting & Exposition of the Controlled Release Society, 2010.07.10
4. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Delivery of gold nanorods to tumor in response to near-infrared irradiation, The 9th China-Japan-Korea Foresight Joint Symposium on Gene Delivery and the International Workshop on Biomaterials 2010, 2010.06.21
5. Takuro Niidome, Atsushi Shiotani, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Targeted Delivery of Gold Nanorods Modified with Thermo-Sensitive Polymer, The 11th European Symposium on Controlled Drug Delivery, 2010.04.08
6. Takuro Niidome, Akira Ohga, Tsuyoshi Ando, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Protease-Triggered Targeted Delivery of Gold Nanorods into Tumor, 2009 Materials Research Society Fall Meeting, 2009.12.01
7. Takuro Niidome, Takahito Kawano, Akira Ohga, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Targeted Delivery Systems of Gold Nanorods Responding to Near Infrared Light Irradiation and Protease Activity, 36th Annual Meeting & Exposition of the Controlled Release Society, 2009.7.20
8. Takuro Niidome, Yasuyuki Akiyama, Akira Ohga, Takahito Kawano, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Photothermal tumor therapy using gold nanorods and their targeted delivery, 8th International Symposium on Frontiers in Biomedical Polymers, 2009.5.21
9. Takuro Niidome, Akira Ohga, Yasuro Niidome, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama, Gold nanorods for photothermal tumor therapy, 14th International Symposium on Recent Advances in Drug Delivery Systems, 2009.2.16
10. Takuro Niidome, Yasuyuki Akiyama, Kohei Shimoda, Takahito Kawano, Takeshi Mori, Yoshiki Katayama and Yasuro Niidome, In Vivo Monitoring of Gold Nanorods and Tissue Damage Mediated with their Photothermal Effect, 2008 Material Research Society Fall Meeting, 2008.12.3
11. Atsushi Shiotani, Takahito Kawano, Takeshi Mori Yasuro Niidome, Yoshiki Katayama, Takuro Niidome, Preparation of N-Isopropylacrylamide Hydrogel-Coated Gold Nanorods, 35th Annual Meeting & Exposition of the Controlled Release Society, 2008.7.16

受賞

Journal of Controlled Release Highest Cited Original Research 2006 Awards, Nov. 2008, PEG-modified gold nanorods with a stealth character for in vivo applications

研 究 報 告 書

「分子間トンネル効果顕微鏡による単一分子分析法の開発」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研究者：西野 智昭

1. 研究のねらい

本研究では、今まで見る・計測することができなかった、界面における化学的性質や状態を単一原子/分子レベルで可視化計測する手法を開発する。カーボンナノチューブなど、様々な電子機能を有する機能性分子のフロンティア軌道を可視化し、界面の影響下における単一分子の物性評価を可能とする。また、キラル化合物単分子の立体化学を可視化することにより、機能性キラル界面の創製を目指す。さらに、単一分子-単一分子間の電子伝導を計測する手法を開発し、その輸送特性に関する知見を得ることにより分子エレクトロニクスの実現に大きく貢献する。

2. 研究成果

【界面における光学異性体の識別法】

キラル化合物を担持することによって、界面を機能化できることが知られているが、界面におけるキラル識別を可能とする分析手法は未だ確立していない。そこで、界面の光学識別法を開発した。

キラル認識クロマトグラフィーでは、キラル固定相(CSP)が移動相中のキラル化合物の一方の光学異性体とのみ有利な相互作用を形成することにより光学分割が達成される。そこで、CSPとの類推を基にキラルな STM 分子探針の設計、合成を行った(図 1)。キラル分子探針を用いて、Au(111)表面上に化学吸着したシステインの自己組織化単分子膜(SAM)の観察を行った。観察されたシステインの吸着構造は、従来の金属探針による結果と一致しており、キラル分子探針が従来と同様の空間分解能を有していることが分かった。さらに、試料と分子探針とのトンネル電流強度(STM 像における“高さ”)が、システイン分子の異性体によって大きく異なることが分かった(図 2)。これは、キラル分子探針がシステインの一方の光学異性体に対して形成する光学選択的な相互作用に起因するものと考えられる。また、システインのラセミ混合 SAM を観察し、システインの吸着構造においては、同種のキラリティを有する分子間の相互作用が重要な役割を果たしていることを見出した。

界面における立体化学は未だ知られていない点が多く、本手法は多数の有用な知見を与えるものと考えられる。これにより、不斉合成触媒など、機能性キラル界面の創製に大きく貢献できると期待される。

【カーボンナノチューブ原子欠陥の可視化検出法】

カーボンナノチューブ(CNT)の構造欠陥は、CNT の電子状態に著しい影響を及ぼすことが最近の理論計算から予言されており、また、化学物質の添加による導電性の変化など CNT の興味深い物性には構造欠陥が関与していると考えられている。本研究では、これらの CNT 原子欠陥に対し、電子供与性分子探針によって可視化を試みた。

Au 表面上に単層 CNT(SWNT)を固定化し、STM により観察した。従来の金属探針を用いた際には、SWNT の欠陥は観察されなかった(図 3a)。一方、電子供与性である

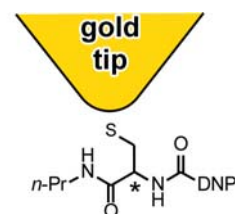


図1. キラル分子探針の模式図。

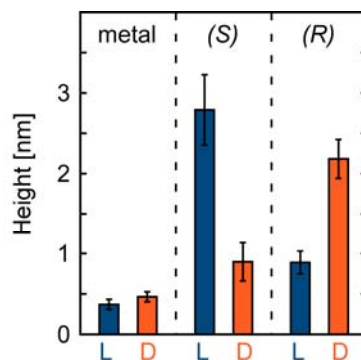


図2. L, D-システインに対するトンネル電流強度。(左)金属探針、(中)(S)-キラル分子探針、(右)(R)-キラル分子探針。

4-aminothiophenol (4AT) 探針を用いた際には、原子分解能が達成できたのみならず、原子欠陥が選択的に明るい輝点として観察された(図 3a)。電子供与性分子は CNT と電荷移動相互作用を形成することが知られており、さらに、これらの分子は CNT の構造欠陥に優先的に結合することが示されている。このことから、4AT 探針を用いて観察を行うことにより、4AT-SWNT 欠陥との電荷移動相互作用を通じてトンネル電流が増加

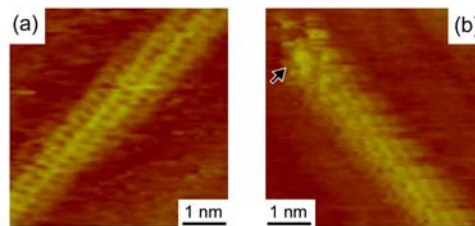


図3. SWNTのSTM像。(a)金属探針、(b)4AT分子探針。バイアス電圧 0.75 V。トンネル電流 (a)0.25 nA、(b) 0.45 nA。

し、SWNT 欠陥が選択的に可視化できたと考えられる。本手法を用いて、酸化処理により精製した SWNT の欠陥可視化分析を行い、酸化処理時間が長くなるに従い SWNT により多くの欠陥が生じること、またその欠陥は SWNT 表面に不均一に存在することを明らかにした。

電子供与性分子探針により、CNT 原子欠陥に対する初めての可視化検出法を開発した。本手法により、欠陥が関与する CNT の物性の基礎的理解、およびこれを利用した新規 CNT 電子デバイスの創製が可能になると期待される。

【単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法】

近年、分子エレクトロニクスの実現に向けて、単一分子の電気伝導特性を計測し評価する手法が盛んに開発されている。一方、分子デバイスの創製には、ボトムアップ型の手法が重要である。このため、単一分子の伝導特性の計測だけでなく、ある機能性分子とそれに近接した他の機能性分子との分子間に生起する、化学的相互作用を通じた電子伝導を評価し理解することが不可欠である。そこで、本研究では、このような電子伝導の計測法を開発した。

ジチオールを分子探針として用い、金表面上に固定した他のジチオール分子との結合生成に伴うコンダクタンス変化を計測した。空間的に近接したチオール基はカップリング反応を起こし、自発的、可逆的にジスルフィド結合を形成する($R-SH + HS-R' \rightleftharpoons R-S-S-R'$)。チオール基を末端に有する分子探針を、基板表面に吸着した、同じくチオール基を末端にもつ分子に近接させ、静止させると、ジスルフィド結合の生成に伴う一時的なコンダクタンス変化が観察された(図 4)。探針、または基板上の分子のアルキル鎖長を変化させ、同様の測定を行うと、伝導経路の変化に伴い、増加するコンダクタンス量が変化した。さらに、ジスルフィド結合の生成を阻害する還元剤の存在下では、一時的なコンダクタンス増加は見られなかった。以上により、分子探針を用いることにより、単一分子の結合生成に伴うコンダクタンスが計測できることを実証した。

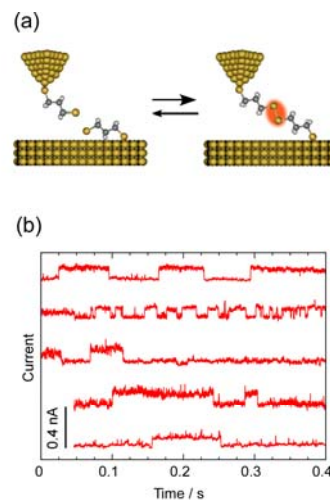


図4. (a)分子間ジスルフィド結合形成の模式図。(b)トンネル電流の経時変化。バイアス電圧 0.2 V。

3. 今後の展開

本研究では、これまで観察・評価が困難だった分析対象について選択的可視化・計測法を開発した。今後、本研究で開発した分析手法によって、基礎・応用の両面において重要な知見が得られるものと期待される。

界面にキラル分子を担持することによって、不斉合成触媒とすることができることが知られているが、その反応機構は明らかになっていない点が多い。本研究で開発した界面における光学異性体の識別法によって、不斉合成触媒への反応体の吸着、反応体と触媒分子との界面における相互作用など、その機構を明らかにする上で重要な知見が得られるものと期待される。さらに、界面における光学異性体について、吸着分子のキラリティがその構造や物性に与える影響に関する研究は現在極めて限られていることから、キラル分子が吸着すること

により形成される不斉界面についてまだ知られていない新奇現象の発見も期待できる。

また、CNT は微小トランジスタやセンサなど種々のデバイスへの応用が多数報告されており、原子欠陥はその機能に大きく関与している。そこで、欠陥とデバイス性能との相関を、本研究で開発した CNT 原子欠陥可視化法で明らかにすることができ、これにより、デバイスの高機能化が可能となると考えられる。

現在、単一分子の電子伝導について多数の研究が報告されている。一方、複数の機能性分子を構成要素として集積する分子デバイスの創製には、分子間における電子伝導を理解しその影響を考慮することが不可欠である。そこで、本研究では、単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法を開発した。これに基づき、分子間電子伝導の体系的理解を進めることにより、分子デバイスの創製を可能とする。さらに、測定対象分子の化学状態、あるいはその分子を取り囲む化学的環境により分子間の界面において生じる電子伝導のスイッチング機構など新規現象を探索し、分子デバイスの新たな機能化へと展開する。

4. 自己評価

上述のように、当初の目標に掲げた、光学異性体の単一分子レベルの識別法、および CNT の原子欠陥の可視化法の開発については達成できた。今後、それぞれ不斉合成触媒の反応機構解明や、CNT 実デバイスの評価など、本研究で得られた成果に立脚してさらに研究を進展させたいと考えている。また、単一分子-単一分子間の電子伝導の計測法については、さきがけ研究の領域会議等において研究総括、アドバイザーやさきがけ研究者からのアドバイスをもとに始めた研究であり、研究の新たな着想を得られたことも本さきがけ研究の大きな成果であった。分子デバイスの実現に向け、この研究についても今後さらに展開したい。

5. 研究総括の見解

探針を分子修飾して、その分子と基板上の単分子系システムとの間の相互作用を分子の可視化に利用する研究を展開した。提案していたようなカーボンナノチューブの微細構造をイメージすることに成功するなど、当初目的を実現する成果を上げた。より定量的な考察をアドバイザーが提案し、それにも良く答えている。今後はさきがけの成果を更に展開されることに大いに期待するところである。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. <u>T. Nishino</u> , "Charge Transport Induced by Formation of a Single Covalent Bond," <i>ChemPhysChem</i> , 2010 , <i>11</i> , 3405-3407.
2. <u>T. Nishino</u> , Y. Umezawa, "Recognition of Chemical Identity of Organic Adsorbates on Solid Surfaces at the Nanoscale by Molecular STM Tips," <i>Anal. Sci.</i> , 2010 , <i>26</i> , 1023-1032.
3. <u>T. Nishino</u> , Y. Umezawa, "Single-Molecule Chiral Recognition on a Surface by Chiral Molecular Tips," <i>Anal. Chem.</i> , 2008 , <i>80</i> , 6968-6973.
4. <u>T. Nishino</u> , S. Kanata, Y. Umezawa, "Selective Visualization of Point Defects in Carbon Nanotubes at the Atomic Scale by an Electron-Donating Molecular Tip," <i>submitted</i> .
5. <u>T. Nishino</u> , S. Kanata, H. Aoki, "Effect of Aqueous Environment on Monolayer of Tetrairon(III) Single Molecule Magnet," <i>submitted</i> .

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【著書】

・梅澤喜夫、西野智昭、「分子間トンネル効果と分子探針」 光科学研究の最前線 2、(2009).

・西野智昭、梅澤喜夫、「走査プローブ顕微鏡」 実験化学講座(第5版) 20-1 巻 14 章 4 節、651-660 (2007)

【招待講演】

・西野智昭、「STM分子探針とその生体試料への応用」 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、京都、2008 年 5 月

他 7 件

研 究 報 告 書

「超短パルス光による振動励起を用いた表面反応制御」

研究期間：平成19年11月～平成23年3月

研究者：渡邊 一也

1. 研究のねらい

化学反応の光制御はレーザーの出現以来多くの研究者の希求の対象であった。超短パルス光技術の発展に伴い、化学反応の本質に迫る電子・振動ダイナミクスの時間領域での直接観測が可能となり、またフェムト・ピコ秒のダイナミクスを制御しようという試みも数多く報告されてきた。しかしながら、その対象は気相や液相の均一相が主であり、化学反応場として大きな可能性を有する固体表面を対象にその光化学をコントロールしようという試みは殆ど例がなかった。これは、固体表面吸着種の超高速ダイナミクスの実験的研究が、他の相に比較して立ち遅れており、素過程の理解が不十分であることに起因している。

固体表面吸着種の反応の理解は、不均一触媒に代表される現代の化学産業の根幹を支える多くの要素技術の発展のために重要である。また吸着系は局在した状態を有する分子と非局在化した連続状態を有する固体とが相互作用する系であり、そのダイナミクスは理論的にも未だチャレンジングな課題となっている。表面での反応の本質を支配する電子・振動ダイナミクスを理解するためには、複雑な現象を理解しやすくするためによく規定された表面を用意し、なおかつ表面に吸着した1原子層の超高速現象を高感度に測定する実験技術が必要となる。そのため、超高真空下での表面科学的分析技術と超短パルス光による時間分解計測の技術を組み合わせ、新規な手法を開拓する必要がある。

このプロジェクトでは、表面吸着種の振動に着目し、光で励起することで、その特性をコントロールする手段を開拓することを目標としている。化学反応は原子核の運動に伴って進行し、表面吸着種のフェムト秒～ピコ秒スケールの振動ダイナミクスが反応を支配すると考えられる。特にレーザー光を用いた場合、振動の位相・コヒーレンスという自由度をパラメータにできる可能性があり、この観点に立った新しい反応制御手段の確立を目指している。そのために、表面吸着系の振動励起過程を詳細に観測する実験手段の確立、およびその原理の理解を深めることが重要である。

2. 研究成果

2-1. 金属基板上アルカリ単原子層のコヒーレント振動誘起機構の解明

振動周期よりも短い時間幅のレーザー光を用いて振動を撃力的に励起すると、巨視的なスケールで原子が位相をそろえて(コヒーレントに)振動する状態が形成される。これは異なる振動固有状態の重ね合わせ(波束)の生成に対応し、核の運動を時間領域で観測することが可能となる。気相分子については、振動波束運動から化学結合解離に至るダイナミクスを観測することが可能

になっているが、固体表面吸着種については、この振動波束の観測自体がまだ確立されていない。光による表面吸着種の振動誘起は多くの光誘起反応の初期過程に関与しており、その機構を明らかにすることが重要である。表面吸着種として我々のグループにより振動コヒーレンスの観測が初めて行われたアルカリ吸着原子を対象にその振動励起機構を明らかにした。

フェムト秒時間分解第2高調波測定(図1)により、表面1原子層の振動コヒーレンスを観測し、励起エネルギー依存性を調べた。Cu(111)基板上のアルカリ原子(Na, K)に対しては、銅基板のバルクの遷移が顕著に起きる 2.0 eV 以上の励起光子エネルギーにおいて、基板励起による振動誘起が起きることを見出した。これに対し、Csを吸着したCu(111)では、1.55 eV の光子エネルギーでもコヒーレント振動が誘起されることを見出し、これが、Cs 吸着により生成する表面局在準位間の

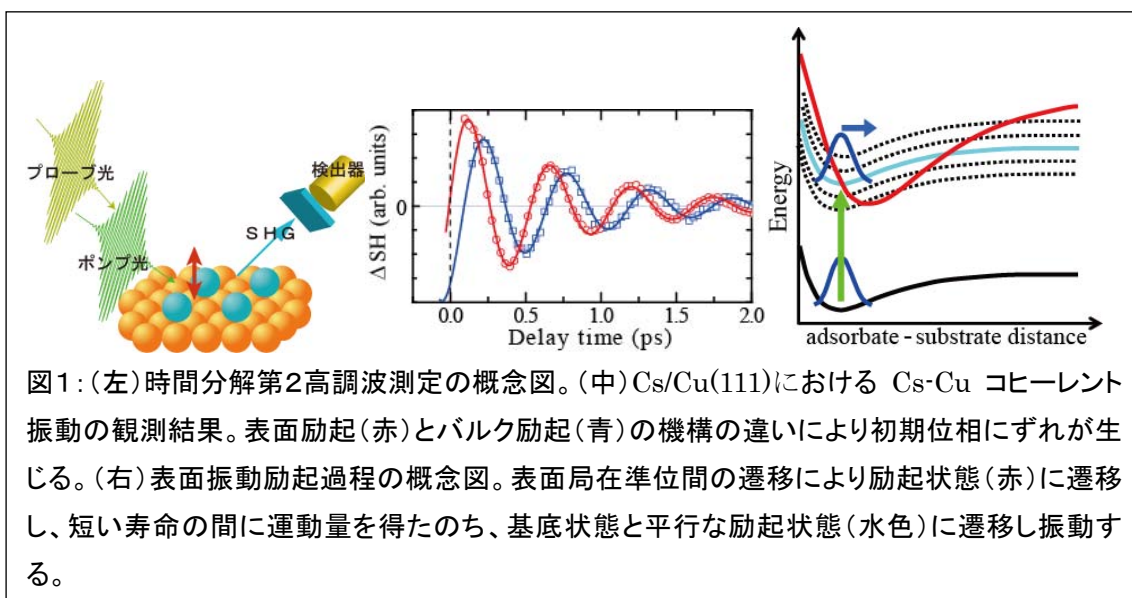


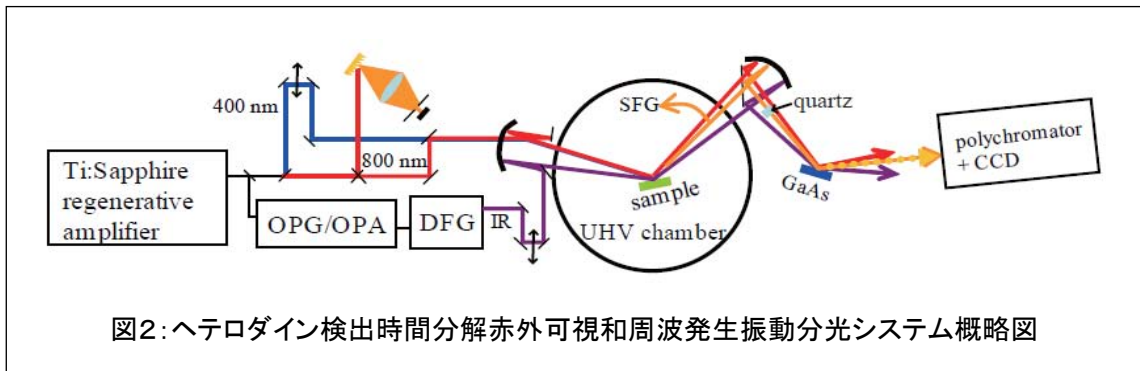
図1: (左)時間分解第2高調波測定概念図。(中)Cs/Cu(111)における Cs-Cu コヒーレント振動の観測結果。表面励起(赤)とバルク励起(青)の機構の違いにより初期位相にずれが生じる。(右)表面振動励起過程の概念図。表面局在準位間の遷移により励起状態(赤)に遷移し、短い寿命の間に運動量を得たのち、基底状態と平行な励起状態(水色)に遷移し振動する。

遷移を介した振動励起であることを明らかにした。特徴的な飽和挙動や初期位相のずれが観測され、短寿命励起状態への遷移を介した振動励起モデル(cf T. Yasuike and K. Nobusada *Phys. Rev. B* **80**, 035430 (2008))との比較によりその機構を検討した。

2-2. ヘテロダイン検出和周波発生振動分光システムの構築

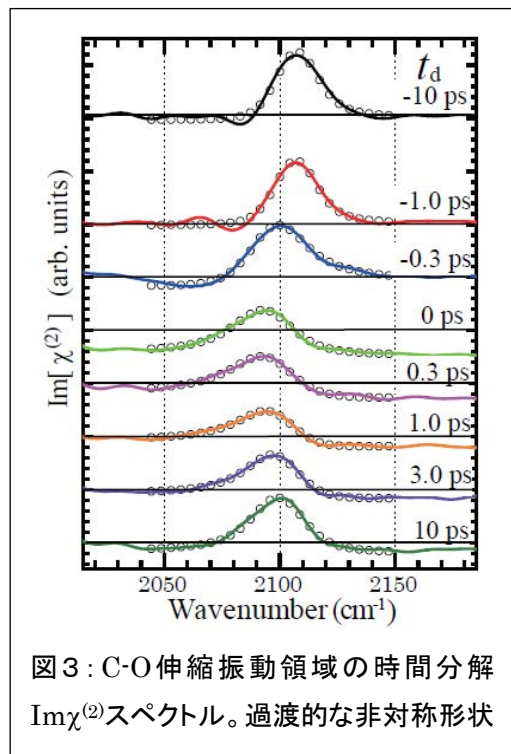
コヒーレントな振動の検出手法として、ヘテロダイン検出赤外-可視和周波発生(SFG)振動分光を超高真空下の well-defined な表面に対して適用するシステムを構築した。これと時間分解分光を組み合わせ、サブピコ秒の振動ダイナミクスを観測する新たな手法を開拓した。図2に構築したシステムの概略図を示す。

真空チャンバー中の固体表面から発生した吸着種振動によるSFG信号をチャンバー外で発生した局部発振光と干渉させることで、信号の振幅および位相の情報を得ることができる。この信号を解析することで、表面の非線形感受率を実部・虚部に分離して測定が可能であり、また、吸着種振動の時間領域波形を位相情報も含めて回復することができる。ポンプ光を別に導入することで、光誘起反応に伴う分子振動ダイナミクスを時間分解観測できる。



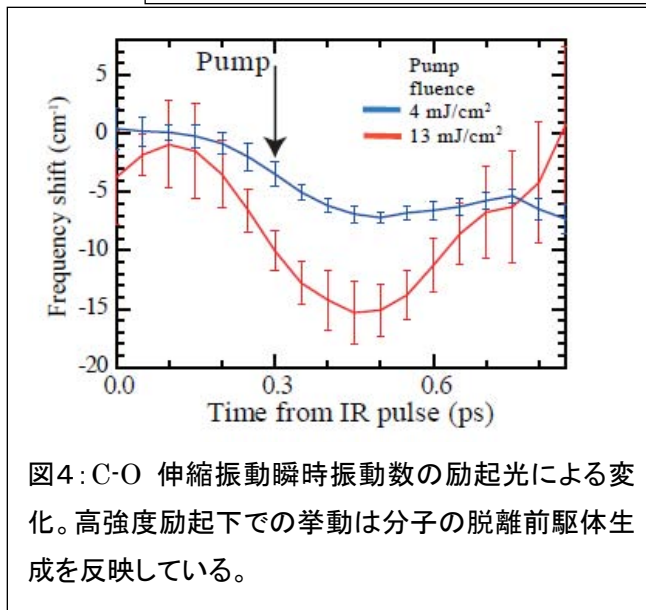
2-3. 一酸化炭素の脱離過程における振動ダイナミクス

上記システムを Pt(111)上に吸着した CO 分子の光刺激脱離過程に適用し、高強度フェムト秒パルス照射下での吸着種振動ダイナミクスを明らかにした。C-O 伸縮振動領域の非線形感受率の振幅および位相情報をポンプ光からの遅延時間の関数として得ることに成功した。その結果、金属基板の強励起により生じる高温基板電子との相互作用により、C-O伸縮振動と基板電子系の非断熱結合が過渡的に増大することを見出した(図3)。また、高温基板電子の非弾性散乱によりCO分子の脱離が引き起こされるが、その脱離過程におけるサブピコ秒スケールの C-O 伸縮振動数の変調を直接捉えることに成功した。これは、表面垂直方向にはトラップされているが表面平行方向には基板の束縛を逃れた、2次元ガス状の脱離前駆状態をはじめて捉えたものと考えられる(図4)。



3. 今後の展開

本研究で開拓したヘテロダイン検出時間分解 SFG 測定手法は THz 領域の低い振動数を有する振動モードにも有効と期待され、今後吸着分子の基板-吸着種間振動に適用しそのダイナミクスを明らかにしていく必要がある。脱離等の反応過程における、反応座標に密接に関連した振動モードの、位相情報も含



めたダイナミクスを明らかにし、励起機構の解明、およびその知見に基づく反応制御手法の開拓を進めたい。

4. 自己評価

反応制御という観点からは、まだ道半ばであり、もっとも肝心な反応座標に密接に関連した振動モードのダイナミクスを観測することも、限られた形でしか実現していない。しかし、本研究で開拓されたヘテロダイン検出和周波分光を広い振動数領域に広げれば、有力な観測手法となるはずであり、その意味で、表面ダイナミクス探索のための新しい潮流のきっかけを与えたと考えている。今後、光刺激による振動ダイナミクス変調の詳細を明らかにしていくことが必要であり、測定の高感度化・効率化を進めていくことにより目的に近づいていきたい。

5. 研究総括の見解

化学反応の本質ともいうべき、反応座標に沿った振動励起ダイナミクスを時間発展で観測することに挑戦した課題である。吸着原子・分子のフェムト秒、ピコ秒スケールの電子・振動ダイナミクスを観測できるようになったことは大いに評価したい。ヘテロダイン観測システムがしっかりと構築されたので、これからも表面ダイナミクスの解明に展開していくことが大いに期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文発表

- 1) M. Nagao, K. Watanabe and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11712-11719 (2009).
- 2) K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, M. Fuyuki, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **80**, 075404 (2009).
- 3) K. Watanabe, K. Inoue, I. F. Nakai, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **81**, 241408 (2010).

(2) その他

国内招待講演

- (1) 「超高真空下金属表面吸着種に対する新規振動分光法の開拓：ヘテロダイン検出 SFG と 2 色赤外 2 重共鳴 SFG」理研 SFG シンポジウム 表面・界面を観る非線形分光の新しい展開、2009 年 3 月
- (2) 「遷移金属表面上の単層アルカリ原子の振動コヒーレンス」日本物理学会第 64 回年次大会：シンポジウム「光・原子・表面－観る、操る～アルカリ原子を中心に～」、2009 年 3 月

国際会議招待講演

- (1) “Ultrafast dynamics of adsorbates on metal surfaces revealed by time-resolved optical nonlinear spectroscopy”, The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3)(June, 2009), Yokohama