

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成16年度採択研究代表者

中村 振一郎

(株)三菱化学科学技術研究センター 計算科学研究所長

「分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究」

## 1. 研究実施の概要

分子の特性すなわち役に立つ分子の機能を最大限に発揮させるようなナノ領域場を設計する原理を解明することが本研究の目的である。分子材料がその特性に合って活かされるかぎり、無駄なエントロピーを増大させることなく、系全体としての高い効率を実現する。これは環境問題に対する根源的な打開策であろう。ナノサイズそれを実現しているのは、化学エネルギーを力学エネルギーへ驚くべき効率で変換している生体である。これに学びつつ、以下のように攻略してゆきたい。

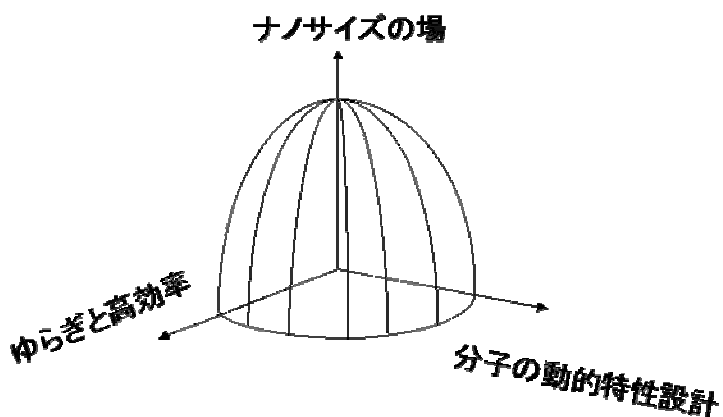
ゴールを、(1) 生体の構造形成と高効率エネルギー変換の機構に学ぶ、(2) 自己組織化プロセスの解明、という2点に定め、それを活用して分子材料設計を試みる。下図に模式的に示す3つの角度からアプローチしてみたい。

“分子の動的特性の設計”、  
“ゆらぎと高効率のメカニズムの解析”、そして“ナノ領域場の設計”という密接に関連した3点である。以下この軸にそって説明する。

(1) 分子の動的特性設計：  
フォトクロミックジアリルエテンとそのモデルの励起状態量子ダイナミクスを、CASSSF

およびCASPT2レベルで追跡した。波束のダイナミクスを半古典量子MDにて追跡し、量子収率の決定機構を解析した。分子エレクトロニクスまで射程に入れ、外場としてカレント状態における波動関数をKosovの提案に触発され開発を始めた。

(2) ゆらぎと高効率のメカニズム解析： 化学・力学エネルギー変換のメカニズム解明をめざした本プロジェクトの特色を成す試みである。この重要性故に生体系には多くの研究者が殺到している。その初期過程(ATP・ADPで発生した化学エネルギーが如何にして動きに変換されるか)の古典MDに着手したが、この結果は来期報告の予定である。全く同じ



課題を入江らの単分子が示す量子収率のゆらぎ解明を課題として、解析を始めた。分子が置かれている場の特性と応答特性が如何なる関係を示すか、ナノ領域の光応答、熱の拡散の解析により、大きなインパクトのある結果を提供する見込みである。

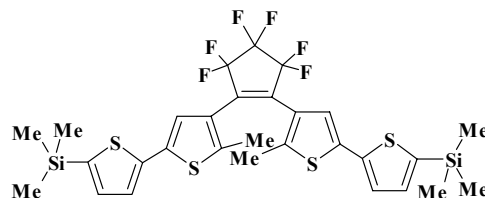
(3) ナノサイズ場の解析と設計：今年度は界面と表面の解析を焦点として実験的に攻略した。辻岡GrはDAEの光異性化がMg蒸着膜形成に選択性を示すことを実験的に見出し、辻井Grはフラクタル表面の発現の特徴を詳しく踏み込んだ。これらに計算科学的なメスを入れ始めたのが今期である。関野Grは手法構築を手がけ、追ってこれらの解析に合流すべく、巨大分子系の方法論（マルチウェイブレット）と経路積分法を着々と開発している。坂間Grは表面構造と非線形の光応答の現象解明に着手した。

## 2. 研究実施内容

定めたゴールを上記の3方向から攻略した。我々の特徴は、第一に実験と理論計算シミュレーションを概ね同じ重みで遂行させること（計算のための計算をしないこと）、第二に参加主要メンバーが企業研究乃至工業的目的研究の経験者であり、“広義の意味で世の役に立つ、つまり世に出る基礎研究をおこなう”との基本姿勢である。無論これはビジネス直結を意味するのではなく、逆に非常に基礎的、根源的研究ともなりうる。H16年度の主な成果は、実験先行の観があるが、以下に要約される。

### 2-1 有機機能分子と金属蒸気原子との特異な相互作用の解明

辻岡グループは、非常に括目すべき現象を手にした。有機機能性分子の一種であるフォトクロミック・ジアリールエテン(DAE、右の分子に代表される)において、異性化状態に依存した特異なマグネシウム蒸着選択性を発見した。



右に示す分子は蒸着薄膜において、紫外線照射による光定常状態ではほぼ100%の開環体→閉環体への異性化比率を示す。一方の異性化状態(閉環体)においては蒸着Mgが付着して膜が形成されるのに対し、もう一方の状態(開環体)ではMgが付着しない。

また紫外線照射光量を段階的に調節することにより分子中の異性化比率を変えてMg蒸着を行うと、図1に示す様に特定の異性化比率においてMg付着が閾値的に変化する様子が見られた。

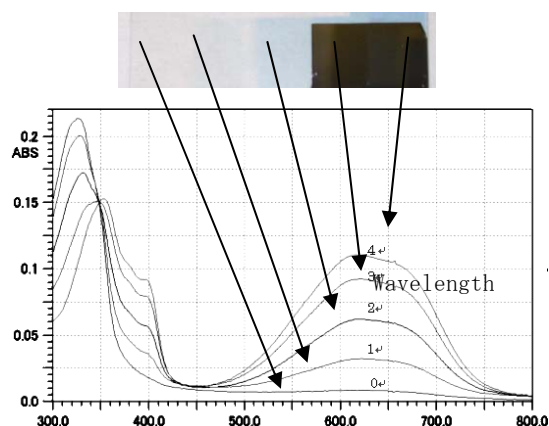


図1. DAEの異性化状態とMg蒸着選択性

この現象の原因はまだ明らかではないが、膜の異性化状態に応じた静電力的力などの遠隔的相互作用が、影響を与えているものと考えられる。

次に、全面着色異性化状態としたDAE薄膜に対して、赤色レーザー光走査により数十ミクロン幅の消色ラインを形成し、Mgのマスクレス蒸着を行った所、消色ラインと同型のMg未附着ラインの形成が確認できた。

(図2) さらにDAE膜厚が単分子層レベルの1nmという超薄膜でもMg選択性を示しことが

確認できた。次世代の低環境負荷・超省エネルギー型エレクトロニクス素子として期待される有機電子デバイスでは、電極金属としてMgなどの仕事関数の小さな金属が使用されるが、有機膜上に陰極金属の微細パターンを形成しにくいという難点がある。今回発見されたこの現象は、その様な有機電子デバイスのミクロンオーダーの電極パターン形成に応用できる可能性がある。実用的にも意義深い結果であるから権利化を行い、その分子レベルのメカニズムを解明すべく、現在、三菱化学の表面分析を駆使して行っている。来期には計算科学的な解析に裏打ちされた結果を公表する予定である。

## 2-2 フラクタル表面の解析

アルキルケテンダイマー (AKD) という一種のワックスは、融液から結晶化させると自己組織 (自発) 的にフラクタル構造の表面を形成する。フラクタル表面は見掛けの表面積に比べて実表面積が大変大きいため、濡れが強調され、超撥水表面を作る等の興味深い物性を示す。フラクタル構造を利用して機能性材料を開発するという観点からは、AKDは大変有用な物質で、上記の現象を利用すればよい。しかしながら、表面積が大きく、それ故に表面自由エネルギーの大きな表面が何故に自発的に形成されるのかは、現時点で全く不明である。この理由の解明は、学問的に大変興味深いばかりでなく、フラクタル構造のサイズやフラクタル次元を人為的にコントロールして機能性材料を設計するためにも、極めて重要である。本研究の目的は、自己組織的にフラクタル表面が形成される理由を、実験的研究と計算科学的研究の融合によって解明し、機能性材料設計の指針とすることにある。

2-2-1. 本年度の研究項目と結果

### 1) AKDの結晶化過程の観察

AKDをヘキサンに溶解した後、霧吹きのとらで噴霧/乾燥し、数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ のAKD微粒子を作製し、その微粒子表面の構造変化を電子顕微鏡で観察した。その結果、作製直

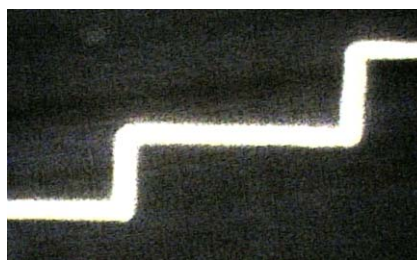
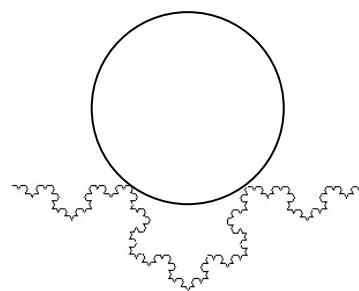


図2. DAEによるMgの蒸着選択性(透過光によりMgのライン状未附着部を観察)



フラクタル表面の模式図  
(水滴を完全にはじく)

後のAKD粒子は球状であるが、時間経過とともに表面から鱗片状結晶が成長し、まるで花が咲く様にフラクタル構造が形成されるという興味深い現象が観察された。超撥水性発現も時間を要す場合があり、この現象との関連が示唆される。

## 2) 融解—結晶化過程のDSCによる解析

上記の構造変化に対応したAKD粒子のDSCは、微粒子形成直後には低温側(41–42°C)に小さな融解ピークが見られるが、時間経過とともに小さくなり、最後にはなくなって52°C付近の高温側のピークのみとなる。低温側のピークは、準安定相にあるAKD結晶の融点ではないかと考えている。現時点では、準安定相の結晶は時間とともに安定相に転移し、その過程で表面に鱗片状結晶の成長が見られるのではないかと考えているが、まだ確定的なことが言える段階ではない。

## 3) 結晶化過程のX線回折による解析

上記の構造変化に対応したAKD粒子の、X線構造解析も行った。DSC測定から予想された準安定結晶相の回折は明確でなく、確認は出来なかった。しかし、使用したAKD試料は、アルキル鎖長については混合物であり、それ故にX線回折で明確なピークが得られなかった可能性も考えられる。アルキル鎖長について単一の、AKDの純品試料の合成を行うことにする。

### 2-2-2. 考察と今後の課題

本年度はAKDの結晶化過程を解析し、準安定結晶相から安定相に転移する過程でフラクタル構造が出来るのではないかと推定した。しかしながら、X線回折でそれを裏付ける結果が得られていないことや、もしそうだとした場合に何故にフラクタル構造になるのかが不明である。これを明らかにしていくためには、実験的研究だけでは限界があり、計算科学的解析との連帯に可能性をもとめたい。

自発的にフラクタル構造をとる理由として、今後は、バルク相に原因があるという仮説と、表面現象に原因があるとする両方の仮説にたって研究を進めることにする。それぞれの仮説に立って、次の様に研究を進めるつもりである。(1)バルク仮説: AKD純品の合成とそのサンプルを使ったX線回折およびDSC解析、(2)表面現仮説: AKDの結晶化過程を、相互作用の異なると考えられる気体の中で観察する、AKDの結晶化過程を、各種の液体の中で観察する、(3)計算科学研究: Detrended Fluctuation Analysis法によって表面構造形成過程をシミュレーションする、MDと溶解度解析の実行。

### 2-3 無機固体表面解析

坂間グループは、これまで実績のある固体表面の解析技術を武器として参加を開始した。本年度の主な結果の概要は以下である。まだ初年度であるから、これらは坂間グループの得意とする技術の展開を行った部分が主である。来期以降、表面と光物性の課題も追加し、計算科学の活用を試みる。

#### (1) Multiferroic 酸化物薄膜の物性と創成

BiFeO<sub>3</sub>とBiMnO<sub>3</sub>の薄膜をSrTiO<sub>3</sub>基板上にPLD法により作製し、強磁性強誘電性を示すことを確認した。特に強磁性発現のためには、成膜後冷却中の酸素分圧を高くし

て薄膜の酸素欠損を防ぐことが重要であることを見出した。これを利用したデバイスを実現するための電極材料の選定を行った。さらに、幾つかの製膜の工夫を重ね、室温における大きな磁気抵抗を確認し、デバイスが動作する可能性を示した。

## (2) 酸化物薄膜の成長過程の研究

基板上に酸化物薄膜をPLD法で成長させるときの、薄膜からのRHEEDスポット強度の周期的時間変化(RHEED振動)を実時間で計測するシステムを作製した。このシステムを用いて、LaAlO<sub>3</sub>基板上にTiO<sub>2</sub>が成長しているときのRHEED振動を実際に観測した。そして、成長初期にLaAlO<sub>3</sub>基板上でTiO<sub>2</sub>が層状成長していることを示した。

## 2-4 新しい計算手法の開発

主として関野グループが手法構築を担当した。手法構築が具体的な結果を出すには時間を要するので現段階では項目を説明するに止めておこう。本年度は主に3項目に集約される。(1) 疎溶媒性相互作用をもつ高分子の超臨界溶媒中での膨張現象を解析した。一部本プロジェクト開始前に行っていた内容も含まれる。来期に更に継続して発展させたい。これは液相の相互作用を分子レベルよりもマクロに扱う技術である。また経路積分法も展開させる。課題は実験的なフィードバックである。(2) 巨大系に向かう要素技術としてマルチウェイレット法を基底関数として分子系の波動関数を解く試みは、現在ほぼ99.9%の世界の分子計算を占めるガウス型基底関数に対して孤軍奮闘的な先鋭的試みであろう。しかし、長い目で見たとき、全てを厳密に記述しようとして、活用範囲が小さな系に限定される現状に対して、着目する対象の質と必要に応じて記述を詳しくするという基本コンセプトは必ず開花するものであると信じている。ORNLとの共同でMADNESSを駆使し活用している。(3) 分子を流れる電流の記述に関して、新たな見解を提案したD. Kosovのコンセプトのコード化に着手した。ラグランジュの未定係数の物理的な意味を巡って思わぬ困難を見出し、現在それを如何に対処するか、検討を重ねている。

## 2-5 半古典量子ダイナミクス

ジアリルエテンの量子収率の絶対値を求めるべく、半古典ダイナミクスをACT-JSTで開始し、その後中断していたが、今回このプロジェクトで晴れて再開することが可能になった。1, 3, 5-ヘキサトリエンと1, 4-シクロブタジエンの光異性化反応の時定数が200fsであることが近年のレーザー分光学により報告されている。CASPT2レベルでのポテンシャル面を基に非断熱遷移を起こす源となるあるモードについて詳しく解析を行っている。報文として提出する予定である。

### 3. 研究実施体制

#### (1) 研究チームの構成

##### 中村 グループ

(株)三菱化学科学技術研究センター 計算科学研究所 (中村 振一郎)

研究実施項目：「量子ダイナミクスとゆらぎ解析」および研究総括

概要： 機能性分子の励起状態の解析と設計を進めるための量子ダイナミクスの手法を確立させる。また、化学エネルギーを力学エネルギーに高効率に変換する原理こそ生体が成し遂げている核心的課題と定め、生体系の分子シミュレーションとゆらぎ解析を中心にして解明する。

##### 関野 グループ

豊橋技術科学大学 知識情報工学系分子情報・分子設計工学 (関野 秀男)

研究実施項目：「非線形現象の量子論と巨大分子系の計算手法開発」

概要： オングストロームからナノ領域に進出することをめざして巨大分子系の量子論シミュレーション手法を構築する（マルチウェーブレット、 $v d w$ 相互作用）。虚の時間を扱うファインマン経路積分法や量子モンテカルロ法を用いて時空間のカップルした解析を試行する。

##### 辻岡グループ

大阪教育大学教育学部 (辻岡 強)

研究実施項目：「有機機能分子の光物性」

概要： ナノ領域で特異な光応答を示す分子（ジアリルエテンなど）の設計と評価、とくに無機表面との相互作用で有機分子の光物性が変化する現象を解析し、デバイス化のコンセプトを構築する。

##### 辻井グループ

北海道大学電子科学研究所 (辻井 薫)

研究実施項目：「自己組織化フラクタル表面の解析と設計」

概要： ナノ領域のフラクタル表面の生成メカニズムを解明し、設計することをめざす。シミュレーションと合成・評価を連帯させて解析する。表面積最大であるフラクタル表面の設計に成功すれば、環境問題に大きなインパクトを与えるであろう。

##### 坂間グループ

上智大学理工学部物理学科 (坂間 弘)

研究実施項目：「表面界面の光物性」

概要： 表面界面の精密測定と薄膜作成を担当する。とくに非線形性のある光物性、また機能性分子の（自己組織化的な）吸着など有用な機能の解析と設計を行う。

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

印刷中のもの、現在投稿中、述べ10件、投稿準備最終段階のもの約5件

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：4件）