

戦略的創造研究推進事業

—個人型研究(さきがけ)—

研究領域「秩序と物性」

研究領域事後評価用資料

平成 18 年 3 月 14 日

1. 研究領域

「秩序と物性」（平成12年度発足）

研究領域の概要

物質の低次元化、非晶質化、ハイブリッド化などにより生じる構造や組織上の秩序性の変化と物性との関連を原理的に明らかにして、高性能・新機能の金属・無機・有機・複合材料の創出に結びつけようとするものである。例えば、秩序・無秩序の制御と物性評価、種々の物性と秩序性との相関の定量的評価、構造・組織秩序性と外場応答性、電子・原子・分子の相互作用と機能発現などに関する研究、およびこれらの応用研究を含む。

2. 研究総括

曾我 直弘（滋賀県立大学 学長）

3. 採択課題・研究費

採 択 年 度	研究者	所属 上段:平成18年3月現在 中段:終了時 下段:応募時	研究課題名	研究費 (百万円)
平成 1 2 年 度	幾原 雄一	東京大学工学部総合研究機構 教授 同上 教授 同上 助教授	セラミックスの超微細秩序構造と機能発現	55
	石田 謙司	京都大学大学院工学研究科 講師 同上 講師 同上 助手	強誘電性有機低分子のナノレベル秩序制御と電子物性	62
	大場 正昭	京都大学大学院工学研究科 助教授 九州大学大学院工学研究院 助教授 同上 助手	二元金属集積体の異成分挿入による磁気光学特性の制御	62
	北川 宏	九州大学大学院 理学研究院 教授 同上 教授 筑波大学化学系 助教授	有機-無機ハイブリッド型水素吸蔵ポリマーの創製	73
	田畑 仁	大阪大学産業科学研究所 教授 同上 教授 同上 助教授	秩序・無秩序人工格子による新規誘電性の発現	57
	長尾 忠昭	(独)物質・材料研究機構 主幹研究員 東北大学金属材料研究所 助教授 東京大学大学院理学研究科 助手	低次元固体の電子秩序ダイナミクスとシートプラズモン	52
	中西 和樹	京都大学大学院 理学研究科 助教授 京都大学大学院工学研究科 助教授 同上 助教授	ゾルーゲル系における階層的 多相秩序構造と担体機能	62
	宮崎 英樹	(独)物質・材料研究機構材料研究所 主幹研究員 同上 主任研究員 東京大学先端科学研究センター 専任研究員	光波アンテナによる輻射場の 制御と発光特性	51
	柳 久雄	神戸大学工学部応用化学科 助教授 同上 助手 同上 助手	分子配列制御した低次元秩序 構造による有機発光素子の 高機能化	57
	米澤 徹	東京大学大学院理学系研究科 助教授 同上 助教授 九州大学大学院工学研究院 助手	制御されたナノ粒子の秩序 配列と磁気特性	56
渡辺 裕一	東京理科大学基礎工学部 助教授	酸化物ガラスにおける欠陥・ 微量成分の秩序性と高機能化	31	
平成 1 3 年 度	岩村 栄治	荒川化学工業(株)研究所 主任研究員 (独)科学技術振興機構 専任研究員 (株)神戸製鋼所材料研究所 研究員	電子線リソグラフィーによる 炭素系ハイブリッド構造膜の 創製と高機能化	44
	内野 隆司	神戸大学理学部化学科 助教授 同上 助教授 京都大学化学研究所 助教授	非晶質ポーラスシリカの微 細構造制御と光機能発現	42
	長田 実	(独)物質・材料研究機構物質研究所 主任研究員 同上 主任研究員 日本学術振興会 特別研究員	光による強相関電子系の秩序 制御と高次物性応答	39
	岸田 英夫	名古屋大学大学院工学研究科 助教授	強相関電子系の非線形光 学特性の解明と新光機能材	42

		東京大学大学院新領域創成科学研究科 助手 同上	助手	料の探索	
	下山 淳一	東京大学工学部総合研究機構 同上 同上	助教授 助教授 助教授	層状酸化物の選択的組成 制御と新機能の開拓	41
	任 暁兵	(独)物質・材料研究機構材料研究所 同上 同上	主幹研究員 主幹研究員 主任研究員	点欠陥秩序の対称性と特異 なマルチスケール現象	48
	前川 英己	東北大学大学院工学研究科 同上 同上	助手 助手 助手	イオン伝導体のナノ配列制 御と新規機能の発現	41
	宮坂 等	首都大学東京 都市教養学部 東京都立大学大学院理学研究科 同上	助手 助手 助手	単一次元鎖磁石の構造秩 序性と磁性制御	47
	森 孝雄	(独)物質・材料研究機構物質研究所 同上 同上	主任研究員 主任研究員 研究員	ホウ素系ネットワーク物質に おける物性制御	38
	森口 勇	長崎大学工学部 同上 同上	助教授 助教授 助教授	セラミックス薄膜構造のナノ オーダー秩序制御と光電気 化学物性	44
平成 14 年度	大越 慎一	東京大学大学院工学系研究科 同上 東京大学先端科学技術研究センター	助教授 助教授 講師	磁気・電気分極が共存する 複合分極金属錯体の創製と 新機能	40
	梶 弘典	京都大学化学研究所 同上 同上	助教授 助教授 助手	高分子発光材料の高次構 造と光特性	42
	小平 哲也	(独)産業技術総合研究所ナノアーキテ クトニクス研究センター 同上 同上	主任研究員 主任研究員 主任研究員	ゼオライトを用いた高集積秩 序構造体の創製と電子物性 制御	41
	瀬川 浩代	東京工業大学(院)理工学研究科 同上 大分大学工学部	助手 助手 助手	有機・無機複合ピラー構造 の周期配列制御と機能発現	41
	竹岡 裕子	上智大学理工学部 同上 同上	助手 助手 助手	半導体超格子構造の創出と 光機能発現	42
	張 浩徹	京都大学(院)工学研究科 同上 同上	助手 助手 助手	酸化還元活性金属錯体液 晶における動的構造と物性 制御	41
	野口 祐二	東京大学 先端科学技術研究センター 同上 東京大学生産技術研究所	講師 講師 助手	欠陥エンジニアリングによる 新規強誘電機能の発現	40
	村田 英幸	北陸先端科学技術大学院大学 同上 同上	助教授 助教授 助教授	π 共役系高分子の完全配 向制御と光・電子デバイスへ の展開	56
					合計

(平成 12 年度採択者は 11 名であるが、渡辺裕一氏は平成 13 年 4 月に逝去された。平成 12 年度執行額には、渡辺氏の分が含まれている。渡辺氏の購入備品については、平成 13 年度に本領域の 1、2 期生希望者に利活品として移転した。)

4. 研究総括のねらい

わが国の国際的産業競争力を保つためには、世界のトップレベルにある物質・材料研究から画期的な物質・材料を創製し、それを実用材料につなげていくことが急務となっている。伝統的に、わが国の材料科学の教育研究が金属、無機、有機材料という材料別に学科に分かれて行われてきたために、研究開発プロジェクトの多くが新しく発見された物質や材料の組成を変えて特性の向上を目指すものが主流となっている。これに対し、研究総括は、無機材料を中心とした構造と物性に関する研究を行ってきた経験をもとに、これまでにない物質や材料を作り出すには、原子、イオンあるいは分子の配列状態の違い、つまり構造の違いがもたらす物性の変化を追求することが不可欠であることを実感してきた。このことは、金属や有機の分野でも学術的には物性の構造依存性の探求が中心的課題となっていることにも通じる。しかし、現実には、物質・材料の構造は多種多様にわたることから、それを材料設計の指針に組み込むことは至難の業である。そこで、金属・無機・有機という枠に捉われないこと、原子やイオンの配列をいろいろな次元で制御した物質や材料を作り、その物性を評価して構造と物性の関連性を把握することによって、わが国発のオリジナルな高性能・新機能を示す材料の創製や材料設計指針構築の基盤としようという思いで「秩序と物性」の領域を設定した。

このようなねらいの下、低次元から高次元に至るいろいろな秩序構造について若手研究者が育ててきた独創的なアイデアや新しいアプローチを探し出すこととしたが、その際に、研究者として慣れ親しんできた金属・無機・有機という個別分野の研究活動から離れた材料科学の研究者集団を作ることを心がけた。これは、他の分野における研究方法、着眼点、考え方、研究への取り組み方などを学び、自らの研究領域を広げていくことにつながると考えたためである。さがけプログラムの意義は、若手研究者を財政的に支援することのみではなく、わが国の将来の科学技術を担う若手研究者がさらに成長して、新しい学術分野を開ききっかけを提供することにあると思っている。

5. 選考方針

5-1. 選考基準

さがけの趣旨に鑑み、下記の基本的な選考基準に従った。

- ①「1次元、2次元あるいは3次元の構造や組織上の秩序性」(構造)の変化と「物性」との関連を追及する新規性・独創性のあるテーマ内容であること。
- ②得られた成果が、わが国発のオリジナルな高性能・新機能を示す材料の創製に発展し、また新材料を作り出すための材料設計指針の基盤となる将来性があること。
- ③研究課題として、所属している研究グループとしての研究ではなく、提案者の個人研究として主体性をもって取り組めること。従って、研究グループの管理運営に責任のある教授および室長・グループ長は選考対象にできなかった。
- ④研究課題と直接関連する分野は云うまでもなく、間接に関わる分野の知識を取り入れる積極性と経験豊かなアドバイザーの意見を取り入れて場合によっては方向を変える柔軟性をもって新しい分野を開拓しようという意欲を持っていること。
- ⑤研究課題を理論と実験の両面から追及し、期間内にある程度の成果を得ようとする計画に妥当性があること。
- ⑥年齢については、年度毎にJSTの制限基準に若干変更があったが、それに準拠した。

5-2 選考方法

- 1) 選考は「秩序と物性」研究領域のアドバイザー(9名)で行った。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考を行った上で、総合判断を加味した。
- 3) 書類選考においては、研究者 1 名に対して、2~4名のアドバイザーおよび研究総括が応募書類を精読して評価を行ない、面接候補者 20 名程度に絞った。評価に当たっては、各担当課題の中から優れた課題をA候補として 10%程度(3~4件、そのうちアドバイザー自身が責任を持ってフォローしたいと思う課題 1 件をAAとする)、面接してみたい興味のある課題をB候補として 30%程度

(10件程度)選び、上位者20名を面接対象者とした。なお、同レベルで決着がつかない場合は研究総括が判断した。

4) 面接選考においては、研究課題の新規性・独創性、将来性、主体性、計画の妥当性の項目について5段階で評価し、それらの総合評価として各評価者がA評価10名、B評価5名、C評価5名を選んだ。最終評価では、面接者をAと評価したアドバイザーの数が多い順に並べ、A評価点在同一の場合は、課題分野、所属機関、年齢等を考慮して、偏りが無いように配慮し、最終的に研究総括が決定した。

5) 選考結果

年度別選考件数、採択数等の内訳については添付資料 1. 年度別採択者数に記載の通りである。なお、1期生(平成12年度採択者11名)の渡辺裕一研究者(東京理科大 助教授)が採択半年後の平成13年4月に逝去したので、1期生は10名となった。

6. アドバイザーについて

本研究領域が対象とした研究分野は、無機、有機、金属、半導体、複合物質など多岐にわたることを考慮して、金属、半導体、ガラス、無機材料、高分子、無機化学、触媒科学、分子エレクトロニクスなどの分野に造詣が深く、また、領域終了後もフォローアップが可能な50歳前後の研究指導者というガイドで選んだ。また、新材料創製の観点から基礎研究とともに応用・開発研究としての将来性の評価ができるように、大学や研究機関のみならず、民間研究所の研究者にもアドバイザー就任を依頼した。就任に当っては、総括の代役として、若手研究者の指導・育成に力をそそぎ、領域会議にはぜひ参加して助言を与えてほしいとお願いした。なお、安藤氏は平成14年3月に業務上の都合により退任、三友氏は14年6月に体調不良で退任されたので、その後任として板東義雄氏(物・材研究機構グループディレクター:超微細構造解析)に就任頂いた。

アドバイザー名	所属(平成18年1月現在)	現役職	任期
相澤 龍彦	トロント大学	教授	平成12年4月 ～平成18年3月
伊藤 節郎	旭硝子(株)中央研究所	特別研究員	同上
遠藤 忠	昭栄マテリアル(株)	常務取締役	同上
奥居 徳昌	東京工業大学大学院	教授	同上
河本 邦仁	名古屋大学大学院	教授	同上
春田 正毅	首都大学東京	教授	同上
板東 義雄	(独)物質・材料研究機構	フェロー	平成14年6月 ～平成18年3月
松重 和美	京都大学	副学長	平成12年4月 ～平成18年3月
安藤 健	GE東芝(株)	技術研究所長	平成12年4月 ～平成14年3月
三友 護	(独)物質・材料研究機構	名誉研究員	平成12年4月 ～平成14年5月

7. 研究領域の運営について

7-1 研究総括の方針

- (1) 研究課題は、物質・材料の1次元、2次元あるいは3次元の構造(原子レベル～組織レベル)の秩序性あるいは無秩序性とその物性を両面からアプローチするものであって、対象とする物質・材料は金属・無機・有機・複合などのいずれでもかまわない。材料研究の基本は「ものづくり」であることから、シミュレーションや計測のみを目的とする課題は対象としない。
- (2) 研究領域は、「秩序」と「物性」のキーワードのもとに、異分野の研究者を集めたグループを作り、集まった若手研究者が研究手法や成果を紹介しあい、議論する情報交換の場として機能させることで、自らの研究を深化させるとともに広げていく機会とする。そのため、できるだけ違った分野および研究機関から研究者の参加を求める。
- (3) 研究課題は国際的に通用するレベルのものでなければならないし、それをアピールしていくことが重要である。そのため、英語によるコミュニケーション力は不可欠であることに鑑み、領域会議においては、隔回ごとに英語による発表、質疑応答を実施する。
- (4) 研究予算配分については、研究者が当初に提出した予算案をベースにするが、研究進捗状況を勘案して大きな成果が期待できる場合や、計画になかった新しい方向への展開が期待できる場合には研究調整費を追加することとする。また、相対的に研究設備が整っていない研究者に対しては、研究進捗をにらみつつ、厚く遇することも考慮する。
- (5) 研究補助者については、さきがけ研究という個人研究の性格に鑑み、自らが研究に手を下す姿勢を貫くために、研究補助者に実施させるスタイルはできるだけ控えることとし、該当期間内での研究補助者は1名以内を原則とする。
- (6) 物品購入等については誤解を受け易い行為は慎むこと。
- (7) 実験場の安全については注意を払うこと。

7-2 方針の具体化例

- (1) 応募の段階では、実験や測定、あるいはシミュレーションに特化した提案課題が散見されたが、材料研究の基本である理論と実験の両面を重視することから書類選考の段階でいずれも採択しなかった。また、構造の秩序性と物性との関連性が明確でない課題は減点の対象とした。
- (2) ほぼ半年に1回のペースで領域会議を開催し、研究の進捗状況と今後の計画についての発表・質疑応答を実施した。開催した全11回の会議の状況を添付資料3-2に示す。
発表では、進捗中の研究内容だけに留まらず、研究分野に取組んだいきさつ、自分の得意とする研究の紹介や研究分野の動向等を紹介しあう発表コーナーも設けた。発表の持ち時間は原則30分とし、A4版1枚に進捗、計画をまとめたレジメを毎回参加者に配布した。また、研究の視点を広げる目的で、適宜特別講演をもうけ、アドバイザーの講話、外国人有名研究者の講演、弁理士による特許講話等を実施した。
- (3) 領域会議の口頭発表では、隔回ごとに英語による発表・質疑を取入れた。英語発表の技能チェックをアドバイザーにお願いし、総括より結果をフィードバックした。研究者によれば、国際会議での発表より緊張したとの感想があった。研究終了時にさきがけ研究の報告書をまとめるが、和英両文で併記し、外国人にも見ていただけるよう配慮した。また、研究終了時点に開催する研究報告会については、1期生については、材料系の国際会議と並列して領域単独で行ったが、それ以後は本部の指示に従い、2期生については、ナノテクノロジー分野の他領域(「組織化と機能」「ナノと物性」「光と制御」と、3期生については「ナノと物性」および「光と制御」領域と共同で開催し、他領域との交流を心がけた。この試みにより、一般参加者の割合が大きく増加した。(添付資料3-1参照)
- (4) 研究者の設備機器・環境等をチェックし、設備・機器が不十分と感じられた研究者や、研究の途中経過で興味ある結果を引出しつつあり、もう少し後押しすればさらに進展すると期待される研究者を対象に研究調整費を配布した。
- (5) 研究補助者については、全28名の研究者のうち13名が研究補助者を採用した。その内訳は、大学研究者:11/22、研究機関研究者:2/6である。なお、研究補助者としてではなく、理論解析、数値シミュレーションの専門家に案件を委託するケースも少数ながらあった。
- (6) 研究最終年になって、機器の購入希望が散見された。これらはいずれも機器の故障等により、修理に時間を要することやその費用が割高になるケースが多かったために購入を承認した。
- (7) 研究者訪問については、採用年度や異動先を訪問して、研究場所・設備の状況視察、研究者上司への挨拶、安全性チェック等を実施した。

8. 個別研究の成果

(1) 研究課題

当領域の研究課題は各種物質・材料の秩序性と物性を取り扱ったために、多種多様にわたるが、秩序性やサイズ(ナノ～マクロ)、機能、材料分野などで大雑把に分類する。(添付資料 巻末 研究者課題分布参照) これをもとに採択課題を素描することとする。

異種元素を結晶秩序性を有する構造の元素と置換したり、空隙に挿入したりして新機能発現をめざす課題が多かった。金属元素の入替えにより物性を変化させ、強誘電性を引出す研究(田畑)、光照射により原子の移動で構造秩序性を変化させ光メモリー特性の向上を狙う研究(長田)、ホウ素系ネットワーク物質に希土類元素を組み込み、優れた機械的性質を残しつつ、磁性を発現させたり熱電特性を向上させる研究(森)、ゼオライト結晶の空隙に元素を導入し、新規な電子物性の発現をめざす研究(小平)等がある。酸化物の酸素量を種々の温度・圧力下で精密に測定し、熱電特性変化との関係を追う地味な研究(下山)もある。特にホスト物質として錯体物質を対象にして、金属元素や有機分子を置換して新機能を発現させようとする研究も目立った。たとえば、光磁性の発現(大場)、ハイブリッド型材料によるプロトン伝導(北川)、単一次元鎖磁石(宮坂)、誘電・磁性の共存による新機能の発現(大越)、巨大非線形光学効果(岸田)、液晶の新規物性探索(張)等である。

低次元構造として薄膜を対象に、シートプラズモンの挙動を解明する試み(長尾)やセラミックス超薄膜の積層構造を利用して光化学特性の向上を目指した研究(森口)がある。さらに、構造の秩序性がない、ガラスや非晶質カーボンで代表される非結晶材料については、シリカの微細構造と発光特性の研究(内野)、非晶質カーボンに電子線を照射し、構造変化が機械的特性の向上につなげる研究(岩村)、微細形状が不定なゾルゲル材料の特性を活かしてクロマトグラフィーへの適用(中西)や固体伝導体の開発をめざす研究(前川)等がある。

有機・高分子材料では、低分子量体の誘電特性に着目した分子メモリーの研究(石田)、低次元異方性をもつ発光性分子の配向制御により発光の高効率化をめざす研究(柳)、 π 共役系高分子を基板に対して垂直に配向させる研究(村田)等がある。無機-有機ハイブリッド材料による非線形光学特性の向上(竹岡)やフォトニックデバイスの研究(瀬川)がある。また高分子の不定構造をNMR法の測定で解明しEL発効素子の効率向上につなげようとする研究(梶)がある。

無機材料分野では、元素の導入ではなく、秩序性に対して結晶の不完全性を積極的に利用して、特性向上や新デバイスの可能性を追う興味ある課題もあった。たとえばアルミナ双結晶の転移を、高密度線状欠陥として造りこみ、それに電気伝導性を付与する試み(幾原)や、点欠陥のドメイン可逆変換を利用して、大きな非線形電歪係数の発現を実現したり(任)、層状強誘電層に欠陥を積極的に導入し誘電特性を向上させたりする研究(野口)である。

また金属ナノ粒子を色々なタイプの集積体に構築することにより磁気特性を向上させる研究(米澤)や、八木アンテナの原理を金属ナノ粒子に応用し光の増幅をめざす研究(宮崎)がある。

サイズの切り口から眺めてみると、昨今のナノテクブームの風潮をうけて、ナノ(原子・分子のオーダー)サイズの課題が多い。しかし、平成 13 年度からさきがけ研究「ナノと物性」が発足したこともあり、当領域では分子が集合して機能を現していくメソサイズの課題が増えたようである。

(2) 特筆すべき研究結果・経過等

幾原雄一研究者は透過型電子顕微鏡の使い手として著名であるが、さきがけ研究では測定の専門家の殻を破り、モノづくりの分野への幅を広げることを期待した。アルミナ単結晶の断片を、結晶方位角度を制御しつつ加圧成形することにより、直線状の転位欠陥を高密度に発生・成長させることに成功した。この欠陥部に金属を拡散させることにより、アルミナ中に量子細線を形成できるのではないかと考えてナノデバイスの雛形を発明した。測定分野からものづくりへと専門分野の幅を広げられることを示した。任暁兵研究者は、あたためてきた点欠陥対称性原理を強誘電体に適用し、巨大電歪効果を示す材料開発への一端を開いた。従来、材料科学は実験結果を積み上げ、そこから共通原理を導き出す帰納的な方法論が主流であるが、彼の場合は、点欠陥対称性原理仮説から演繹的に材料開発を行なった数少ない例である。特に強誘電材料の非鉛化は環境問題で待望されており、今後の展開が楽しみである。所属機関であるNIMSにおいてマルチクライアント課題に取り上げられ、開発研究が既にスタートしている。岩村栄治研究者は、企業研究所からさきがけ専任を経験した数少ない研究者の一人である。非晶質カーボンの電子線照射による改質に取り組み、当領域では最多の特許出願 8 件(国内、海外)を達成した。終了後は企業に戻り、新製品開発に携わっている。さきがけ期間中に得た研究ノウハウや人脈を糧に、今後も成長してくれるものと期待している。下山淳一研究者は、酸化物の酸素量精密制御という至って

地味な研究を実施した。酸素の含有量と物性変化を構造変化の観点から追及した。最近、酸化物超伝導体の許容電流密度を大幅に増加させるには、組成の酸素制御が極めて重要であることがわかり、彼の研究成果が評価されようとしている。大越慎一研究者は錯体のキラリティおよび元素置換法により、湿度で磁性が変化する物質を世界で初めて合成した。

なお、さきがけ終了後に面白い結果を出している例をあげると、宮崎英樹研究者の八木アンテナのマイクロ化に相当する光波アンテナのアイデアは、さきがけ研究期間中に、その計画を十分には達成できなかった。しかし、終了後に急展開をみせ、当初の予定をほぼ達成できている。この研究は、近接場光学と関係が深いこともわかり、今後の進展に楽しみを抱かせるものである。

上記以外にもさきがけ修了後、企業との共同研究、共同開発の実施や種々のプロジェクトに参加している研究者は多い。1・2期生のさきがけ期間終了後の研究の展開例を添付資料7にまとめた。

9. 総合所見

9-1 領域を設けたことによる効果と意義

材料分野において従来の枠を超えた「領域」を設定し、優れた若手研究者を鼓舞することで、将来の材料科学を発展させるキーマンに育てようという試み、ならびにそのような人材の育成に手を差し伸べる研究者を育てようという思いは、確実に成功したと考えている。例えば、本さきがけ研究に参加することで、研究の幅を広げることがどういうことなのかを知り、それが研究活動や成果につながって本人の自信をつけるのに効果があった例や、先輩(1期生)が3期生に研究の分岐点で相談に乗り、有益な指針を与えることで、その後の研究レベルが上った例を見聞きすると、当初の分野を越えた研究者との接触がいかに有益であったかが実感できた。

9-2 外部発表・特許出願

国際論文発表数は約230件、特許出願件数は国内51件、PCT出願5件であった。領域事務所からではなく、所属研究機関からの出願があるので、この件数は10~20%アップすると予想される。アウトプットとしての論文については、質的には現段階では評価が難しいものの、量的には当初の予想を超えた。特許については、領域事務所の特許出願に対する指導や支援が効果的であったと考えている。大学では個別課題について内容まで踏み込んで取り扱う場がないために、研究者自身の意欲にのみ依存している傾向が強いことや、さきがけで特許出願を初めて経験した研究者が少なくないことを考えると、さきがけ研究においてこのような支援を行うことができたことは、国として取り組んでいる知的財産の蓄積と充実を図るために大きく役立っていると考えられる。

9-3 今後の運営

領域終了後は、幸いにして「懇話会」として同窓会的な集いが認められている。そのような話が研究者に伝えられる以前から、研究者側より同窓会的な集いをつくって、さきがけの期間終了後の研究展開などについて意見の交換をしたいという提案があったことを考えると、研究者自身にとっても本さきがけ領域に参加した経験は有益であったのではないかと思っている。

しかしながら、領域事務所というコストのかかる支援組織を持っていたために研究者が研究に専念でき、また、領域としてうまく運営できたことは確かである。最近、さきがけを研究者の研究費獲得の手段とみなす傾向がでてきており、科研費等との区別がくずれてきたように感じている。このことは、さきがけのテーマが研究室のメインテーマの一つとして考えられるようになり、若手の個人研究だから許されるような、アイデアがほぼしる提案課題が少なくなっていることに現れているのではなかろうか。さきがけ研究は改良、改善を目指すものではなく、これまでにないものを発見し、創出する手がかりと得ようとするものであると見なして、さきがけ研究の制度を評価すべきであろう。さらに、さきがけ研究は若手研究者の養成の場ではないという意見もあるが、領域総括が目をつけた研究者の英才教育の場としての役割を持つことにも留意すべきであろう。

研究領域評価資料 添付資料「秩序と物性」

1. 年度別 採択者数

採択年度	応募件数	面接選考件数	採択数
平成12年度	177	22	11*
平成13年度	113	22	10
平成14年度	83	16	8
計	373	60	29

(注)平成12年度1期生採択者は11名であるが、渡辺裕一氏(東京理科大 助教授)が平成13年4月に逝去されたため、1期生研究者としては10名となった。

2. 主要業績

2-1 主要論文・特許出願件数

(1期生:平成16年1月末 2期生:平成17年3月末 3期生:平成18年1月末現在
所属機関からの出願は除く)

	氏名	論文数		特許出願件数	
		国内	国際	国内出願数	海外出願件数
1期生 平成15年度終了	幾原 雄一	2	10	2	1
	石田 謙司	0	2	1	0
	大場 正昭	1	13	0	0
	北川 宏	0	9	5	0
	田畑 仁	1	6	1	0
	長尾 忠昭	2	12	1	1
	中西 和樹	0	6	1	1
	宮崎 英樹	0	5	3	1
	柳 久雄	0	11	4	0
	米澤 徹	0	8	8	0
	小計	6	82	28	3
2期生 平成16年度終了	岩村 栄治	0	2	7	2
	内野 隆司	0	7	2	0
	長田 実	0	8	2	0
	岸田 英夫	0	10	1	0
	下山 淳一	2	1	0	0
	任 暁兵	0	11	1	1
	前川 英己	0	0	1	0
	宮坂 等	0	12	0	0
	森 孝雄	1	29	1	0
	森口 勇	0	6	1	0
	小計	3	86	16	3
3期生 平成17年度終了	大越 慎一	0	21	0	0
	梶 弘典	0	8	0	0
	小平 哲也	0	9	1	0
	瀬川 浩代	0	4	1	0
	竹岡 裕子	1	6	0	0
	張 浩徹	0	4	0	0
	野口 祐二	0	7	1	0
	村田 英幸	0	1	4	0
		小計	1	60	7
	計	10	228	51	5

2-2 研究者別代表的な論文とその概要

平成 15 年度終了研究者

幾原 雄一

1) A.Nakamura, K.Matsunaga, J.Tohma, T.Yamamoto and Y.Ikuhara, "Conducting nanowires in insulating ceramics", *Nature Materials*, Vol.2., July, 453-456 (2003)

サファイヤを高温で変形することにより一次元に配列した高密度転位を導入することに成功した。これら転位にそって導電性ナノ細線を作製するために、金属 Ti の拡散を試みた。その結果、転位に沿った導電性 Ti ナノ細線を形成することに成功した。

2) Kazuya Otsuka, Akihide Kuwabara, Atsutomo Nakamura, Takahisa Yamamoto, Katsuyuki Matsunaga and Yuichi Ikuhara, "Dislocation-enhanced ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia", *Appl.Phys.Let.*, 82, 877-879 (2003)

完全安定化ジルコニア(FSZ)は高い酸素イオン伝導性と優れた熱力学的安定性を有する。本研究では、高速拡散経路と考えられる転位を高密度に導入することにより、FSZ のイオン伝導性の更なる向上を目指した。その結果、一次元配向させた高密度転位を上手く制御することにより、セラミック高イオン伝導体の作製が可能であることを示した。

石田 謙司

1)Kenji Ishida et al

"Remanent polarization of evaporated films of vinylidene fluoride oligomers"

Journal of Applied Physics, Vol/93. No.5, pp2866-2870 (2003)

分子系メモリ構築を目指し、強誘電性低分子を用いた分子膜形成と誘電ヒステリシス発現に関する研究を行った。高結晶性・配向性に有利な強誘電性低分子(VDF オリゴマー)を用いて構造秩序の高い分子薄膜を形成し、VDF オリゴマーにおいて初めてヒステリシス測定に成功し、有機材料中最大の残留分極値(130mC/m²)を達成すると共に、有機材料による不揮発性メモリ創成の可能性を示した。

大場 正昭

1) H. Ōkawa, M. Ohba

"Structures and Magnetism of Cyanide-Bridged Bimetallic Compounds: Design and Complex-Based Magnetic Materials",

Bull. Chem. Soc. Jpn., 75, 1191-1203 (2002)

2) K. Inoue, K. Kikuchi, M. Ohba, H. Ōkawa "

Structure and Magnetic Properties of a Chiral Two-dimensional Ferrimagnet with T_C of 38 K"

Angew. Chem. Int. Ed., 42, 4810-4813 (2003)

ヘキサシアノ金属酸イオンを構築素子に用いたシアノ架橋二元金属分子磁性体を系統的に合成し、1)では構造の次元性制御により構造と磁性の相関を検討し、脱水/吸湿による構造変化に伴う磁性の可逆的変換を達成した。2)では、更に光学活性な補助配位子の導入により、新規なキラル磁性体を合成しその磁気及び磁気光学特性を報告した。

北川 宏

1)H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda,

"Highly proton-conductive copper coordination polymer, H₂dtoaCu (H₂dtoa = dithiooxamide anion)"
Inorg. Chem. Commun., 6, 346 (2003).

極めて高いプロトン伝導性を示す有機-無機ハイブリッドポリマーを開発した。プロトン伝導性を示す初めての配位高分子材料であり、その値はナフィオン膜に迫るものである。

2)Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, "A new proton-conductive copper coordination polymer, (HOC₃H₆)₂dtoaCu (dtoa = dithiooxamide)." *Synth. Met.*, 135, 283 (2003)

高いプロトン伝導性を示す有機-無機ハイブリッドポリマーを開発した。大きな湿度依存性を示し、ナノ細孔中に含まれる水分子クラスターがプロトン伝導経路を形成していることが明らかとなった。

3)M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa,

"Electronic state of a hydrogen-doped copper coordination polymer catena- μ -N,N'-bis-(hydroxyethyl)dithiooxamidate copper(II), (HOC₂H₄)₂dtoaCu. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 379, 223 (2003).

水素ドーピングにともない電子物性が大きく変化する配位高分子を見いだした。水素吸蔵にともない絶

縁体から金属へ転移する。第一原理による量子化学計算から、その機構を明らかにした。

田畑 仁

1) “Artificial Control of Order Degree State of B-Site Ions in Ba(Zr,Ti)O₃ by a Superlattice Technique”
[Jpn.J.Appl.Phys., 42 \(2003\) 5908-5912](#)

双極子ガラスというべき“リラクサー現象”は、その巨大でかつユニークな電気特性から、基礎物性としても、電子デバイス応用の見地からも非常に興味深い。経験的に構成イオンの組み合わせ、配列のランダムネス—フラストレーションが鍵と考えられていた。今回、人工格子の手法を用いて秩序—無秩序性とリラクサー現象との相関を初めて明らかにした。

2) “Enhancement of remanent polarization in epitaxial BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices with “asymmetric” structure”

J.Appl.Phys., 91 (2002) 2290-2294

従来の交互積層に代表される人工格子研究に、非対称という概念を導入した強誘電体人工格子を作製した。これにより、誘電率と強誘電性という2つの物性を独立して制御することが可能となり、誘電率が大きくかつ残留分極の小さな新規強誘電体の合成に成功し、実用化への端緒を拓いた。

長尾 忠昭

1) T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegaw

“Dispersion and damping of a two-dimensional plasmon in a metallic surface-state band”

Physical Review Letters **86** 5747 (2001)

シリコン表面上に形成する、表面電子バンド中の高密度2次元電子系中のプラズモンのエネルギー及び寿命分散の観測に初めて成功した。高い電子密度と長いフェルミ波長から予測されるように、このプラズモンのエネルギー分散は電子ガスモデルの分散と極めてよく一致した。しかし寿命分散は電子ガスモデルからは予見できない異常な振る舞いをする事を明らかにした。

2) T. Nagao, J. T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai

“Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)-7×7”

Physical Review Letters **93** 105501 (2004).

新しいBiの2次元同素体が形成されることを、高波数分解低速電子回折と走査トンネル顕微鏡により見出した。この2次元同素体は室温で4層膜厚まで安定であり、それ以上の膜厚ではバルク相に相変態する。この同素体はバルクでは表面のダングリングボンドを飽和させることで、P のみを取りうる珍しい puckered layer 構造(黒燐構造)を実現し、安定化していることを明らかにした。

3) 長尾忠昭 “金属ナノ物質の次元性とプラズモン”

“Effects of the change in dimensionality on plasmons in metallic nanomaterials”

応用物理 73 巻 10 号, 1312 (2004). (および表紙写真)

金属物質の形状パラメーターがフェルミ波長やスクリーニング長と同程度のスケールにダウンサイズした場合、プラズモンの性質も大きく変化する。本稿では、1次元、2次元、擬3次元と異なる次元性をもつ原子スケールの金属ナノ構造を制御性よく製作し、その中を伝播するプラズモンの「エネルギー—運動量空間」での挙動が劇的に変わる様子を明らかにした最新の研究成果を紹介した。

中西 和樹

1) K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai

“Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Silica-Based Gels Confined between Parallel Plates”, Langmuir, 19, 5581-5585, 2003.

テトラメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランを出発物質として、相分離したゲルを2枚のガラス板の間の制限空間に作製し、その微細構造を共焦点レーザー顕微鏡によって観察した。ガラス表面の親水・疎水性に依存して、相分離するゲル相がガラス表面に輸送される度合いが異なることにより、微細構造に差異が生じた。

2) K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani, K. Hirao and T. Kodaira

“Spontaneous Formation of Hierarchical Macro-Mesoporous Ethane-Silica Monolith, Chemistry of Materials”, 2004, 16, 3652-3658.

2つのトリアルコキシシランをエチレン鎖でつないだ架橋アルコキシドを出発物質とし、ポリエーテル系界

面活性剤とメンチレンの共存下で相分離を伴うゾルーゲル反応を行って、狭い分布をもつマクロ孔と、界面活性剤を鑄型とするメソ孔を併せもつ、階層的多孔構造のゲルを得た。X線回折によりメソ孔には六方対称の長距離秩序が確認された。

3) K. Nakanishi and K. Kanamori

“Organic-inorganic hybrid polysilsesquioxane monoliths with controlled macro- and mesopores, *Journal of Materials Chemistry*”, 2005, 15, 3776 – 3786.

ケイ素-炭素結合を含むシロキサン系有機無機ハイブリッド組成における、多孔構造制御と構造解析手法について解説した。特に制限空間における容器界面の相分離構造形成に及ぼす影響と、界面活性剤共存系における階層的多孔構造形成挙動について、詳細に述べた。

宮崎 英樹

1) H. Tamaru, H. Kuwata, H. T. Miyazaki, and K. Miyano,

“Resonant light scattering from individual silver nano-particles and particle pairs”,

Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 10, pp. 1826–1828 (Mar. 2002).

直径 100nm 程度の銀微小球の散乱スペクトルを暗視野顕微分光法により測定し、走査電子顕微鏡により観察した形態との関係を調べた。散乱スペクトルには局在プラズモン共鳴によりピークが生じ、特に2個の微小球が連結した2連球では、顕著な偏光依存性が見られた。観測結果は数値計算によりほぼ再現できた。

2) H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, and K. Miyano,

“Anomalous scattering from dielectric bispheres in the specular direction”,

Opt. Lett., Vol. 27, No. 14, pp. 1208–1210 (Jul. 2002).

誘電体微小球2個が連結した2連球の散乱特性を、様々な屈折率、サイズについて系統的に調べた結果、2連球があたかも鏡のように入射光を強く反射することを見出した(鏡面共鳴)。理論的な解析により、この現象は波動光学的な形態依存共鳴というよりは、幾何光学的な虹散乱の前駆現象であることが明らかになった。

3) H. T. Miyazaki, H. Miyazaki, N. Shinya, and K. Miyano,

“Enhanced light diffraction from a double-layer microsphere lattice”,

Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 18, pp. 3662–3664 (Nov. 2003).

2層微小球格子が特定の入射条件で、効率55%という異常に強いブラッグ回折を生じることを発見した。この増強は1層目と2層目の球から構成された2連球ユニットの鏡面共鳴散乱に起因するものであることがわかった。他の層数ではこのような増強は起こらない。2層微小球結晶はブレード透過回折格子として機能する。

柳 久雄

1) Hisao Yanagi, Takahiro Ohara and Takayuki Morikawa

“Self-Waveguided Gain-Narrowing of Blue Light-Emission from Epitaxially Oriented *p*-Sexiphenyl Crystals”

Adv. Mater. **13** (19) (2001) 1452–1455.

ホット・ウォール・エピタキシー法により青色発光性 π 共役系オリゴマーである *p*-セキシフェニル(*p*-6P)のニードル状配向結晶を作製し、YAG パルスレーザーを用いた光励起下で結晶の自己導波路効果に基づく発光増幅作用を見出した。ニードル結晶中で *p*-6P はその分子軸を結晶軸に対して垂直に配向しているため、結晶内に閉じ込められた発光はTE偏光モードがニードル軸に沿って効率よく伝播し、発光収率の高い *p*-6P の振動準位で狭線化した Amplified Spontaneous Emission (ASE)を生じることがわかった。

2) Hisao Yanagi, Kazuya Ikuta, Hiroko Mukai and Tatsuya Shibutani

“STM-Induced Flip-Flop Switching of Adsorbed Subphthalocyanine Molecular Arrays”

Nano Letters **2** (9) (2002) 951–955.

単分子機能デバイスの創製を目的として、サブフタロシアニン(SubPc)を Cu(100)表面上に配列吸着した単分子層アレイを形成し、超高真空下で走査型トンネル顕微鏡を用いた単分子スイッチングの観察を試みた。試料バイアスを変化させながら探針を走査した結果、可逆的な分子像変化が得られ、その像解析とトンネルスペクトロスコピーから、このスイッチング現象は SubPc 分子の塩素軸配子が上向きまたは下向きに配向変化したものであると結論づけた。

3) Hisao Yanagi, Atsutoshi Yoshiki, Shu Hotta and Shunsuke Kobayashi

“Stimulated Resonance Raman Scattering from Single Crystals of a Thiophene/Phenylene Co-Oligomer”
Appl. Phys. Lett. **83** (10) (2003) 1941–1943.

強発光性のチオフェン/フェニレン・オリゴマー分子を溶液成長させた二次元薄板状を波長可変の OPO パルスレーザーで光ポンピングし、その発光挙動を測定した。Amplified Spontaneous Emission が得られる共鳴領域下で、ラマン散乱光が異常に強く放射する Stimulated Resonance Raman Scattering を見出した。この現象は、分子が秩序配列した結晶場で分子振動がコヒーレントに励振し、その振動準位に局在化した励起子と発光がカップリングした励起子ポラリトンに基づくものであると考察した。

米澤 徹

1) **Tetsu Yonezawa**, Hideki Matsune, and Nobuo Kimizuka

“Formation of an Isolated Spherical Three-dimensional Nanoparticle Assembly as Stable Submicrometer-Sized Units by Using and Inorganic Wrapping Technique”

Advanced Materials, **15(6)**, 499–503 (2003).

磁性挙動にも関心が高い金ナノ粒子を材料化するために、1-2 ナノレベルの粒子を凝集させたナノ材料の構築を行った。3 次元的に規則的な凝集を行わせることに成功し、その固定化にも表面ゾルゲル法を用いて成功した。この材料は磁性材料のみならず、光学材料としても非常に興味が持たれる。

2) Naoto Shirahata, **Tetsu Yonezawa**, Won-Seon Seo, and Kunihito Koumoto

“Photo-induced Cleavage of Alkyl Monolayers on Si”

Langmuir, **20(4)**, 1517–1520 (2004).

ナノ粒子配列のためのリソグラフィの1手法として、水素終端シリコン上に形成したアルキル単分子膜を光で開裂させる手法について、詳細に検討した。断面も詳細に測定し、単分子膜の形状を明確にする画期的な研究であると自負する。

3) **Tetsu Yonezawa**, Kuniko Imamura, and Nobuo Kimizuka

“Direct Preparation and Size Control of Palladium Nanoparticle Hydrosols by Water-soluble Isocyanide Ligands”

Langmuir, **17(16)**, 4701–4703 (2001).

粒子径を制御してパラジウムナノ粒子を調製することを可能とした論文である。保護剤としてイソシアニド分子を使用し、水溶性とするために末端を 4 級アンモニウムとした。パラジウムナノ粒子の粒子径制御は難しいが、本研究では分子鎖長によって粒子径を 3 nm から 10 nm 程度まで設計できることが分かった。イソシアニド保護パラジウム粒子は後の研究で、水素吸蔵特性が他のナノ粒子よりも高いことがわかり、イソシアニドはその電子供与能により優れた保護剤となり、パラジウムナノ粒子の材料化に貢献できた。

平成 16 年度終了研究者

岩村 栄治

Eiji Iwamura and Tatsuhiko Aizawa

“Fabrication of patterned domains with graphitic cluster in amorphous carbon using a combination of ion Implantation and electron irradiation techniques”

Mater.Res.Soc.Symp..Proc. Vol.908E

アモルファスカーボン膜中に、グラファイト状構造を含有した微小領域を任意のパターンで形成できることを実証した。この構造改質は、任意に選択された領域への鉄イオン注入と、低エネルギー電子線照射を組み合わせたプロセスを用いた。構造制御因子として、マトリックス密度と、第二元素の方向性拡散が重要であることを示した。

内野 隆司

1) T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, and K. Aoki

Microscopic Structure of Nanometer-Sized Silica Particles

Phys. Rev. B **69** 155409 (2004)

本論文では、さがけ研究のきっかけとなった、ナノサイズアモルファスシリカ微粒子(粒子径7nm)を構造の観点から実験的、理論的に解析した。赤外、ラマン分光法、SPring-8 の放射光を用いた高エネルギーX線回折法などを用いて同微粒子の構造を調べたところ、バルク状のシリカガラスよりも、ネットワーク構造中に3、4員環構造が多く存在することが明らかとなった。この実験結果をもとに、シリカ微粒子とバ

ルクとの物性の相違を議論した。

2) T. Uchino and T. Yamada

“White Light Emission from Transparent SiO₂ Glass Prepared from Nanometer-Sized Silica Particles”
Appl. Phys. Lett. 85 1164–1166 (2004)

さがけ研究の主要テーマであるナノサイズアモルファスシリカ微粒子からの発光現象を報告した最初の論文である。同微粒子は1000°C程度の固相焼結により透明化すること、かつ、透明化した試料から可視領域の幅広い波長域で発光することを報告した。本発光は、バルク状シリカガラスには見られない発光現象であり、微粒子焼結体特有の発光であると考えられる。続報である Appl. Phys. Lett. 87, 081904 (2005)では発光機構をより詳細に解析している。

3) T. Uchino, J. D. Harrop, S. N. Taraskin, and S. R. Elliott “Real and Reciprocal Space Structural Correlations Contributing to the First Sharp Diffraction Peak in Silica glass”
Phys. Rev. B 71 014202 (2005)

ガラスに代表される非晶質材料の構造は、結晶の構造と異なり、一義的に定義することができない。これは、非晶質材料の構造のランダム性に起因する。しかし、このような非晶質材料中にも(サブ)ナノメートルオーダーでは、ある種の秩序構造(中距離秩序)を有していることが示唆されている。本研究では、このような中距離秩序構造を解析するための新しい手法(ウェーブレット変換)をシリカガラスの X 線、中性子回折データに適用し、今までにない観点からガラスの中距離構造を議論した。

長田 実

(1) Y系高温超伝導体におけるその場共鳴ラマン散乱と可逆的光構造スイッチング：

M. Osada, M. Käll, J. Bäckström, M. Kakihana, N. H. Andersen and L. Börjesson, “*In-situ* Resonant Raman scattering and reversible photoinduced structural changes in YBa₂Cu₃O_{7-d} superconductors”, *Phys. Rev. B* **71**, 214503--1-6 (2005).

Y系高温超伝導体に対し、光励起・その場ラマン観察手法により、光照射下で秩序構造の評価を行った。酸素欠損YBa₂Cu₃O_{7-d} (0.7 < d < 0.2)では、室温以下、可視光一近赤外光励起により可逆的光誘起構造変化が生じ、この変化に付随し超伝導特性の光相制御が可能となることを確認した。

(2) Bi₄Ti₃O_{12-d} 強誘電体における光誘起構造変化と光電流制御：

M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi and M. Miyayama, “Oxygen vacancy migration and dispersive photoconductivity in Bi₄Ti₃O_{12-d}”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6649–6652 (2004).

Bi₄Ti₃O_{12-d} 強誘電体に対し、光照射下での伝導特性の評価を行った。特徴的な変化は、酸素欠損試料において観測され、遮光後も高い伝導状態が永続的に持続する異常な光電流が観測された。励起光エネルギー依存性の結果、可視光励起によりペロフスカイトブロックの光誘起構造変化が生じ、これに伴い長寿命の光伝導と強誘電特性の光制御が実現することを明らかにした。

(3) ラマン分光法による超伝導キャリア量、超伝導特性の定量的評価法の確立：

M. Osada, M. Kakihana, M. Käll and L. Börjesson, “Charge redistribution in YBa₂Cu₃O_{7-d} probed by Raman spectroscopy: CuO₂-plane phonon as a probe of carrier dynamics in the CuO₂ plane”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4988–4990 (2002).

Y系高温超伝導体を例に、ラマン分光法による超伝導体内の電荷分布の評価を行った。絶縁体—金属転移に伴うキャリア量および超伝導転移温度の変化は、超伝導現象の舞台であるCuO₂面が関与するラマンモードの強度変化からプローブできることを実証し、超伝導特性を非破壊かつ光学的に評価する新しい手法を開発した。

岸田 英夫

1) M. Ono, H. Kishida, H. Okamoto,

“Direct observation of excitons and a continuum of one-dimensional Mott insulators: A reflection-type third-harmonic-generation study of Ni-halogen chain compounds”
Physical Review Letters **95**, (2005) 087401-1 – 087401-4.

一次元モット絶縁体であるハロゲン架橋ニッケル錯体の第三高調波(THG)スペクトルを反射配置において測定した。詳細にスペクトル解析を行い、励起子状態と連続状態の存在およびそれらのスペクトル強度、励起子の束縛エネルギーを明らかにした。

2) M. Ono, K. Miura, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, Y. Taguchi, Y. Tokura, M. Yamashita, and H. Okamoto

“Linear and nonlinear optical properties of one-dimensional Mott insulators consisting of Ni-halogen chain and CuO-chain compounds”

Physical Review B 70, (2004) 085101-1 - 085101-20

一次元モット絶縁体であるハロゲン架橋ニッケル錯体及び銅酸化物の線形、非線形光学スペクトルの測定及び解析を行った。得られたスペクトルを総合的に解析することにより、励起準位構造の系統的な変化を明らかにした。励起子効果の大きさは物質により変化するが、いずれの物質においても、偶奇の電荷移動励起状態がほぼ縮退し非線形光学応答を増大させていることが明らかになった。

3) H. Kishida, M. Ono, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, and H. Okamoto,

“Third-order nonlinear optical spectroscopy in the two-dimensional cuprates Nd₂CuO₄ and La₂CuO₄”

Physical Review B, 68 (2003) 075101-1 - 075101-5.

二次元銅酸化物の第三高調波スペクトルを測定した。その結果、非線形光学応答は電荷移動ギャップに対する共鳴効果によって支配されていることが分かった。また 1 次元系に比べ小さい非線形性を示したが、これは二次元系では一次元系と異なり、スピン状態と電子状態が結合していることによるものである。

下山 淳一

1) J. Shimoyama, S. Horii, K. Otzsch, M. Sano and K. Kishio

“Oxygen Nonstoichiometry in Layered Cobaltite Ca₃Co₄O_y”

Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L194-197.

p 型酸化物熱電変換材料候補物質として近年注目されている層状 Co 酸化物のなかでも特性に優れる Ca₃Co₄O_yについて、精密に熱重量測定を行い大きい酸素不足比性の存在を明らかにした。熱力学的解析の結果、主にブロック層の Co の価数変化によって欠陥平衡が成り立っていることがわかった。本物質の高温応用における酸素不足比性抑制の課題を挙げた論文である。

2) J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Shimizu, S. Ueda, S. Horii, N. Chikumoto and K. Kishio

“Generic Guiding Law between Irreversibility Field and Anisotropy - Chemical Control of Critical Current of High Temperature Superconductors”

J. Low Temp. Phys. 131 (2003) 1043-1052.

層状銅酸化物超伝導体単結晶について不可逆磁場と電気的磁氣的異方性の普遍的な関係を実験的に見出した。既知物質の電気的磁氣的異方性が選択的サイトの元素置換や、特定酸素サイトの占有率の制御によって変えることができることを示し、これによって不可逆磁場向上が可能であること、つまり臨界電流特性の改善が可能であるという指針を示した論文である。

3) J. Shimoyama, T. Maruyama, M. Shigemori, S. Uchida, S. Ueda, A. Yamamoto, Y. Katsura, S. Horii and K. Kishio “Generic positive effects of low level impurity doping on flux pinning properties of HTSC and MgB₂”

IEEE Trans. Appl. Supercond, 15 (2005) 3778-3791.

要旨: 様々な層状銅酸化物超伝導体について特定金属サイトへの希薄な不純物置換が、臨界電流特性の改善に普遍的に有効な手段であることを初めて示した。臨界温度を低下させない不純物間隔がコヒーレンス長の 2 倍以上の間隔に分布する濃度であること、ある程度超伝導オーダーパラメーターが発達した部位に置換し適度に局所構造を歪ませることがエッセンスである。

任 暁兵

1). XIAOBING REN, “Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect mediated reversible domain switching”

Nature materials, 3, pp91-94 (2004)

点欠陥が関与する可逆的ドメイン変換による大きい電歪効果

強誘電体結晶の基本的な特徴は構造の非対称性或いは極性構造である。このような結晶に電場を加えると、イオンの小さな移動が起こり、結晶全体も電場に比例する変形をする。このような電場誘起歪効果(或いは圧電効果)は幅広い応用されている。しかし、この効果は大変小さいので、その応用範囲が制限された。ここで私は異なる機構を提案し、時効したチタン酸バリウム単結晶において 200V/mm の電場で 0.75% に及ぶ大きい非線形的な歪を得た。この値は同じ電場下の PZT セラミックスの 40 倍に及び、高電歪の PZN-PT 単結晶よりも 10 倍大きい。この巨大な電歪効果は点欠陥のある普遍的な対称性物質による可逆的ドメイン変換に起因したものである。この機構は幅広い強誘電材料に大きい電歪効果

を実現する一般的な方法を提供した。

2) Shampa Sarkar, Xiaobing Ren,* and Kazuhiro Otsuka “Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic–Martensitic System $Ti_{50-x}Ni_{50-x}$ ”
Physical Review Letters, 95, 205702–6 (2005)

強弾性・マルテンサイト合金 $Ti_{50-x}Ni_{50-x}$ における歪ガラスの証拠

この論文では、我々はNi-richの金属間化合物 $Ti_{50-x}Ni_{50-x}$ ($x > 1$)において、「歪ガラス」という新しいガラス現象を報告する。この合金系はある臨界温度 T_g 以下になると格子歪が凍結される。AC弾性定数は T_g で最小になり、その最小値温度は周波数依存性を持ち、Vogel–Fulcher関係になっている。それと同時に、内耗は T_g 以下の温度で最大となり、そのpeak温度も周波数依存性を持っている。電子顕微鏡のその場観察の結果、マルテンサイトlikeのナドメインがランダム的に凍結されていることが現れる。Spinガラスと誘電体のrelaxorと平行して、歪ガラスはガラスの物理機構の解明及び新しい機能を発見する可能性を秘めている。

前川 英己

1) H. Maekawa, R. Tanaka, T. Sato, Y. Fujimaki, and T. Yamamura
“Size Dependent Ionic Conductivity Observed for Ordered–Mesoporous Alumina–LiI Composite”,
Solid State Ionics, 175: 281–285 (2004).

自己組織化ミセルを鋳型としたテンプレート法ゾル–ゲル合成により、2–20nm の任意のメソ細孔を持ったアルミナを作製した。このアルミナを用い、リチウムイオン伝導体との複合体を作製した。イオン伝導度はチャンネルのサイズに依存して系統的に変化し、純ヨウ化リチウムと比較して最大4桁の向上が達成された。

2) H.Y. Shen, H. Maekawa, Y. Fujimaki, J. Kawamura, T. Yamamura,
“Development of High Protonic Conductors Based on Mesoporous–alumina Solid State Ionics” .in press
2–20nm の任意のメソ細孔を持ったアルミナについて、加湿下でプロトン伝導性が発現することが分かった。細孔内に塩化物並びに硝酸塩を導入することにより伝導度が向上した。伝導度は細孔径が大きいほど高く、また希土類塩化物導入によりナフィオンに迫る伝導度が達成された。

3) K. Kawata, H. Maekawa, T. Yamamura,
“Local Structure Analysis of YSZ by Y–89 MAS–NMR. Solid State Ionics”, in press
代表的な酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)について、高磁場固体高分解能NMR法により、89Y 核をプローブとして、微視的酸素欠陥の定量に成功した。10mol%Y2O3 以下では、酸素欠陥はジルコニウム配位多面体に偏析しており、高イオン伝導と密接に関係している事が明らかとなった。

宮坂 等

1) Rodolphe Clérac, Hitoshi Miyasaka, Masahiro Yamashita, and Claude Coulon
“Evidence for Single–Chain Magnet Behavior in a Mn^{III} – Ni^{II} Chain Designed with High Spin Magnetic Units: A Route to High Temperature Metastable Magnets”
J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 12837–12844

単一の異方性強磁性一次元磁性鎖が遅い磁化緩和により磁石の性質を示すことを世界で初めて発表。このような化合物群を単一次元鎖磁石 (Single–Chain Magnet) と命名し、現在、新しい物質群として世界的にインパクトを与えている。

2) Hitoshi Miyasaka, Tomohiro Nezu, Kunihisa Sugimoto, Ken–ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Rodolphe Clérac
“ $[Mn^{III}_2(5-Rsaltmen)_2Ni^{II}(pao)_2(L)]^{2+}$: An $S_T = 3$ Building Block for a Single–Chain Magnet That Behaves as a Single–Molecule Magnet”
Chem. Eur. J. **2005**, 11, 1592–1602.

強磁性型単一次元鎖磁石は、一軸異方性の大きなユニット、即ち、単分子磁石を一次元相関で連結することによって説明されることを提唱し、単一次元鎖磁石のユニットを単離し、その単分子磁石挙動を明らかにすることで証明した。これにより、単一次元鎖磁石の磁気緩和の相関関連性を明確にし、システムの全容解明に道筋を示した。

3) Marilena Ferbinteanu, Hitoshi Miyasaka, Wolfgang Wernsdorfer, Kazuya Nakata, Ken–ichi Sugiura, Masahiro Yamashita, and Claude Coulon, and Rodolphe Clérac

"Single-Chain Magnet (NEt₄)[Mn₂(5-MeOsalen)₂Fe(CN)₆] Made of Mn^{III}-Fe^{III}-Mn^{III} Trinuclear Single-Molecule Magnet with an S_T = 9/2 Spin Ground State"

J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 3090-3099.

強磁性型単一次元鎖磁石の世界2例目を示し、その磁化ダイナミクスをユニットの異方性及びユニット間の相関により証明し、単一次元鎖磁石が、「異方性ユニットが強磁性に連結した Heisenberg 鎖」として考えることができることを明確に示した。

森 孝雄

1) "Ferromagnetism in Lanthanum Doped CaB₆: Is it Intrinsic?"

Solid State Communications vol.123 p287~290

Nature 等に報告され、世界中から大変注目されたホウ化物の高温強磁性現象の検証を行った結果、報告されている現象が実は本物ではなく、不純物効果によることを示した。また、明瞭に、化合物その物を変化させずに、高温強磁性を簡単に取り除けることを世界に先駆けて実証した。そして、実験事実から描像を提唱し、これまでの間違った報告が世界で多数、なぜ起きていたかの説明まで明確に与えることに成功した。

2) "Dynamical Properties of a Crystalline Rare Earth Boron Cluster Spin Glass System"

Physical Review B vol.68 p214422 1~5 CとNを少量添加したことにより形成される新規化合物 REB₂₂C₂Nについて、スピングラス的振舞いを示すことを当さがけ研究者は以前に報告しているが、その動的性質を解明して、現象の理解を深めた。CとNの少量添加によるホウ素クラスターの構造変態を引き起こしたことにより、この系において2次元的な磁性系が実現していることが明らかになった。2次元の磁性ということで、その他にさがけ研究者が本来磁性の期待されないホウ素正二十面体系で発見した3次元の、1次元の(下記)な磁性と合わせて、多彩に発現することが分かった。

3) "Doping Effect in a Magnetic TbB₅₀-type B₁₂ Cluster Compound"

Journal of Applied Physics vol.95 p7204~7206 ③当該論文の概要

当さがけ研究者が以前、世界で初めて発見したホウ素正二十面体クラスターを介した転移を有する化合物 TbB₅₀I₂について、Siを少量加えた同型の TbB₄₄Si₂ 転移の性質をより詳しく解明するためにドーピング効果を調べた。TbB₄₄Si₂の磁性が実は、1次元的な磁性であることが解明され、その他にさがけ研究者が本来磁性が期待されないホウ素正二十面体系で発見した3次元の、2次元的な磁性と合わせて、多彩に発現することが分かった。

森口 勇

1. I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Yamada, T. Kudo,

"Colloidal crystal-templated porous carbon as a high performance electrode double-layer capacitor material",

Electrochemical and Solid-State Letters, **7**, pp.A221-A223 (2004).

シリカコロイド粒子からなるオパール粒子間隙にフェノール/ホルムアルデヒド樹脂を充填し、カーボン化後シリカを除去する手法により、メゾあるいはマクロ領域の細孔が規則配列した多孔カーボンを得ることに成功した。さらに電気二重層特性を調べ、本カーボンが従来の多孔カーボンより高い容量を有すること、メゾ・マクロの細孔表面が電気二重層形成に有効に寄与していることを初めて明らかにした。

2. I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada, T. Kudo,

"Li-intercalation property of mesoporous anatase-TiO₂ synthesized by bicontinuous microemulsion-aided process",

Solid State Ionics, **176**, pp.2361-2366 (2005)

両連続マイクロエマルジョンを反応場としたゾルーゲル法により、種々の細孔サイズ、表面積を有するアナターゼTiO₂メゾ多孔体を合成し、電気化学Liインターカレーション特性と構造との相関性を明らかにした。すなわち、高表面積化、細孔サイズの拡大、細孔壁厚の減少が、反応抵抗、電解液抵抗、固相内Li拡散抵抗の減少に繋がり、充放電特性の向上をもたらすことを示した。

3. "Mesoporous Nanocomposite of TiO₂/Carbon Nanotube as a High Rate Li-intercalation Electrode Material", I. Moriguchi, R. Hidaka, H. Yamada, T. Kudo, H. Murakami, N. Nakashima,

Advanced Materials, **18**, pp.69-73 (2006).

両連続マイクロエマルジョンを利用したTiO₂メゾ多孔体合成において、カーボンナノチューブ分散水溶

液をエマルション中に共存させることにより、TiO₂/カーボンナノチューブ複合体のメゾ多孔体を得ることに初めて成功した。本複合多孔体では、TiO₂メゾ多孔体と比べて、高速充放電時のLiインターカレーション容量が飛躍的に向上することを明らかにし、高出力・大容量のLiインターカレーション電極の開発に向けて活物質内にイオン移動および電気伝導のパスを形成させる新しい方法を提示した。

平成 17 年度終了研究者

大越 慎一

(1) S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, and K. Hashimoto

“Humidity-induced magnetization and magnetic pole inversion in a cyano-bridged metal assembly”
Nature Materials, **3**, 857 (2004).

湿度により磁気相転移温度、磁化、磁極が変化する磁性体((Co^{II}_xMn^{II}_{1-x})[Cr^{III}(CN)₆]_{2/3}·5H₂O)の作製に成功した。まず、湿度の減少に伴い試料の色がピンク色(湿度 80%)から紫色(湿度 3%)へ変化した。さらに、湿度 80%から湿度を下げて調整した試料(x = 0.41)の磁化は、2 Kにおいて-400 G cm³ mol⁻¹ (湿度 80%)から+1200 G cm³ mol⁻¹ (湿度 3%)へと増加した。この磁化の符号変化は湿度誘起磁極反転を示唆している。これは、湿度の低下に伴い結晶水および配位水が脱離し、6-配位のCo^{II}が 4-配位のCo^{II}に変換することにより、強磁性的な 6-Co^{II}-NC-Cr^{III}が反強磁性的な 4-Co^{II}-NC-Cr^{III}にスイッチングしたことに起因する。このような湿度応答型磁性体は初めてである。

(2) T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, S. Sakurai, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi

“Nonlinear Magneto-optical Effects Caused by Piezoelectric Ferromagnetism in F⁻4⁻3m-type Prussian Blue Analogues”

J. Am. Chem. Soc., **127**, 11604 (2005). AM_B[M_C(CN)₆]型プルシアンブルー類似体(CsCo[Cr(CN)₆]_{0.5}H₂O、RbMn[Fe(CN)₆])の第二高調波発生(SHG)および磁化誘起第二高調波発生(MSHG)の観測を行った。温度誘起の電荷移動相転移を示すRbMn[Fe(CN)₆]においては、電子状態変化に対応したSHG変化を観測した。また、RbMn[Fe(CN)₆]およびCsCo[Cr(CN)₆]_{0.5}H₂Oの強磁性領域では、MSHGが観測され、その強度は常磁性領域のSHGよりも大きかった。この結果は、非線形光学応答とスピンの相互作用していることを示している。これらの結果は、AM_B[M_C(CN)₆]型プルシアンブルー類似体がキュリー温度以上では圧電体であり、キュリー温度以下では圧電性強磁性体であることを示している。

(3) S. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, and K. Hashimoto

“The observation of dielectric constant in a thermal phase transition compound by spectroscopic ellipsometry”

J. Mater. Chem., **15**, 3291 (2005).

相転移に伴う誘電率変化を分光エリプソメトリーを用いて観測した。Rb_{0.97}Mn[Fe(CN)₆]_{0.99}·0.6H₂Oの低温相の誘電率波長分散では、Mn^{III} d-d遷移およびMn^{III} ← Fe^{II}の電荷移動に伴う誘電応答が現れた。高温相の場合には、これら可視光領域の応答が消失し、熱的相転移に伴う大きな誘電率変化が観測された(520 nmにおいてε'が2900%変化)。一方、10³-10⁵ Hz領域の誘電率をLCRメーターを用いて測定したところ、高温相と低温相の誘電率変化は約30%であった。誘電変化率の大きな差は分光エリプソメトリーでは電荷移動などの電子遷移を観測し、LCRメーターでは電気双極子の共鳴を観測していることに起因する。集積型金属錯体において、分光エリプソメトリーを用いて誘電率変化を観測した例は本研究が初めてである。

梶 弘典

1) Kaji, H.; Kusaka, Y.; Onoyama, G.; Horii, F.

CP/MAS¹³C NMR Characterization of the Isomeric States and Intermolecular Packing in Tris(8-hydroxyquinoline)Aluminum(III) (Alq₃)

J. Am. Chem. Soc., in revision.

Alq₃の異性体状態と分子間パッキングをCP/MAS¹³C NMRによって解析した。その結果、黄緑色の発光をする・-および非晶Alq₃の異性体状態はmeridional、青色発光をする・-, ・-Alq₃はfacialであることが明らかとなり、発光波長はAlq₃の異性体状態によって決まることが明確となった。

2) Kaji, H.; Kusaka, Y.; Onoyama, G.; Horii,

“Relation between Light-Emitting Properties and Different Isomers in Polymorphs of

Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum(III) (Alq₃) Analyzed by Solid-State²⁷Al NMR and DFT Calculations”

Jpn. J. Appl. Phys. **2005**, *44*, 3706-3711

有機EL素子における発光・電子輸送材料であるAlq₃の構造を固体²⁷Al NMR測定により調べた。非晶Alq₃の構造は、 $\cdot\cdot$ -Alq₃と類似しており、 $\cdot\cdot$ -, $\cdot\cdot$ -Alq₃の構造と明確に異なることが明らかとなった。その結果、素子中の電子輸送時のトラップはfacial体によるものではないことが示された。以上の結論は、DFT計算によっても支持された。

3) Kaji, H.; Yamada, T.; Tsukamoto, N.; Horii,

“A combined experimental and theoretical study of the conformation of *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-tolyl)benzidine (TPD) using solid-state ¹⁵N NMR and DFT calculations

Chem. Phys. Lett. **2005**, *401*, 246-253.

有機EL素子における正孔輸送材料であるTPDのコンホメーションを固体¹⁵N NMRとDFT計算により検討した。その結果、非晶TPDのトリフェニルアミン部分がプロペラ型構造をとっていることが明らかとなった。また、コンホメーション変化により¹⁵N核周りの電子状態が明確に変化し、コンホメーションが電荷輸送特性に大きく影響していることがわかった。

小平 哲也

1) Tetsuya Kodaira, Yutaka Murakami, Shun-ichi Inoue

“Magnetism Based on the Cluster Orbital of K Metal Loaded ZK-4 Zeolite”

PhysB359-361(2005)1445-1447

骨格の Si/Al 比が 1.5 である LTA 型ゼオライト(通称 ZK-4)に K クラスターを作製し、クラスターに内包される 4s 電子の数をクラスターあたり 5.4 個まで系統的に変化させた。電子スピン共鳴により g 値を測定したところ、4s 電子数が 2 個を超えたところから急激に減少した。これは 4s 電子が量子化された 1s、1p というクラスター軌道に分布し、かつ 1p 軌道は縮退していることによる。

2) Formation of Te Nanowires in Zeolite AFI and their Polarized Absorption Spectra

Shun-ichi Inoue, Naoto Koshizaki, Tetsuya Kodaira

Int.J.Mod.PhysB19_(2005)2817-2822

0.7nm の内径を有する一次元細孔を持つ AFI ゼオライト単結晶を合成し、細孔内にテルル(Te)原子を吸着させ、偏光吸収スペクトルを顕微分光法により測定した。入射光の振動電場が一次元細孔と平行方向に場合に強い光吸収が生じ、Te 原子吸着量が増すと共に低エネルギー側にシフトする。この結果は一次元細孔内に Te ナノワイヤーが形成され、その長さが次第に長くなることにより説明できる。

瀬川 浩代

1) H.Segawa, M.Matsuo, H.Misawa, "Fabrication of fine-pitch TiO₂-organic hybrid dot arrays using multi-photon absorption of femtosecond pulses" *Appl.Phys.A79,407-409(2004)*

フェムト秒レーザーを用いた多光束レーザー干渉法によってチタニア-有機ハイブリッドドットアレイを作製した。レーザー光の多光子吸収によってゾル-ゲル法で作製したハイブリッド膜の化学構造が変化し、ドットが周期的に配列した構造を作製することに成功した。また、ハイブリッド膜を 450°C で焼結することによって屈折率が 2 となることを確認した。

2) Hiroyo Segawa, Satoshi Yamaguchi, Yasuo Yamazaki, Tetsuji Yano, Shuichi Shibata, Hiroaki Misawa, "Top Gathering Pillar Array of Hybrid Organic-Inorganic Material by Means of Self-organization"

Applied Physics (will be inserted by editor)

有機-無機ハイブリッド材料に対して、フォトリソグラフィー及び多光束レーザー干渉リソグラフィーによって数 \cdot m 及び数百 nm の直径を有するピラーが二次元周期配列した構造体の作製を行った。ピラーの高さ、直径、ピラー間距離といった構造パラメータにより構造は変化し、ピラーが直立した構造と上部で寄り集まった錐形構造が形成されることを報告した。

3) Hiroyo SEGAWA, Yasuo YAMAZAKI, Tetsuji YANO and Shuichi SIBATA, "Top-Gathering Periodic Array Derived from Self-Organization of Hybrid Organic-Inorganic Pillars"

Journal of the Ceramic Society of Japan 144(1)120-124(2006)

有機-無機ハイブリッド材料を用いて高さ 16 μ m、一辺 5 μ m の角柱ピラーからなるアレイ構造をフォトリソグラフィーによって作製した。アレイ構造は隣接するピラー間の距離によって変化し、距離を 8 μ m より小さくすると、ピラー上部が集合した錐形構造が得られた。乾燥過程のその場観察からピラー間の距離が毛管力に影響を及ぼすことを明らかにした。

竹岡 裕子

1) Y. Takeoka, M. Fukasawa, T. Matsui, K. Kikuchi, M. Rikukawa and K. Sanui,

“Intercalated formation of two-dimensional and multi-layered perovskites in organic thin films”,

Chem. Comm., **3**, 378–380 (2005).

有機物質の多様性に応え、応用に耐えうる良質な薄膜を作製することを目的として、Intercalation法を有機-無機層状ペロブスカイト化合物へ応用することに成功した。予め作製した有機アンモニウム薄膜をハロゲン化鉛溶液に浸漬することによって、徐々に有機薄膜中にハロゲン化鉛が浸入し、それに伴って、結晶化が進行し、有機・無機複合体を作製する手法である。ある程度配列構造を有するドデシルジアンモニウムブロマイド($\text{BrNH}_3\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_3\text{Br}$)薄膜を臭化鉛溶液に浸漬すると、浸漬時間に伴って、新たに有機-無機層状ペロブスカイト型構造の層間距離に基づく一連のブラッグ反射が観察された。また、表面観察の結果からも、有機アンモニウム薄膜の針状結晶が、ハロゲン化鉛溶液に浸漬後に変化し、球晶状に変化することが確認された。以上より、有機-無機ペロブスカイト型化合物の非常に高い自己組織性のため、Intercalation手法により、良質な薄膜が簡単に形成できることが明らかとなった。この手法を利用することにより、より幅広い有機配位子を組み合わせることが可能となり、本材料の可能性を広げるものと考えられる。この論文はACSのHeart Cutに取り上げられた。

2) K. Kikuchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa and K. Sanui,

“Fabrication and characterization of organic-inorganic perovskite films containing fullerene derivatives”,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **257–258**, 199–202 (2005).

フラーレン C_{60} のアミン誘導体、N-methyl-2-(aminophenyl)-fulleropyrrolidine (AmPF)を合成し、層状ペロブスカイト化合物中への導入を試みた。フラーレンの凝集性を緩和する為、AmPFと類似の分子長を有するアルキルアンモニウムを添加することにより、明瞭な層構造を有するハイブリッド化合物が得られた。AmPFの導入によって、層状ペロブスカイト化合物の光学特性が大きく変化することがわかった。従来の層状ペロブスカイト化合物では、無機層に閉じ込められた励起子に起因する鋭い吸収、及び発光がそれぞれ 511 nm、517 nmに観察される。これに対して、AmPFを徐々に添加していくと、従来の吸収(511 nm)、発光(517 nm)が減少し、新たに 560 nmに吸収、及び 718 nmに発光が観察された。この 718 nmの発光は、フラーレン C_{60} の励起 3 重項状態の発光波長とほぼ一致していることから、フラーレン由来の発光であると考えられる。これらの結果から、 $(\text{AmPF}_x+\text{C}_{12})_2\text{PbI}_4$ には 2 種類の励起子閉じ込め領域が存在することが示唆された。また、通常、室温での観察が難しいフラーレンの三重項に基づく発光が室温で観察されたことから、2 つの閉じ込め領域間にエネルギー移動が存在し、フラーレン誘導体AmPFの導入量の増加により、より高効率なエネルギー移動が起こることが示唆された。

3) Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa and K. Sanui,

“Hydrothermal synthesis and structure of zero-dimensional organic-inorganic perovskite”,

Chem. Lett., **34**, 4, 602 (2005).

有機・無機ペロブスカイト化合物の大きな特徴の一つとして、用いる有機化合物の種類、及び組成比を制御することで、半導体である無機領域の次元性を制御可能である点が挙げられる。しかし、0、1 次元などの低次元系についてのこれまでの報告は非常に限られている。特に、 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体を基本単位とするものは、報告例がないに等しい。一方、 $T < 300^\circ\text{C}$ の低温Hydrothermal reaction法は有機カチオン存在下で、無機前駆体から新規構造体を作製する手法として、近年、有用であることが示されている。本研究では、有機アミンに環状アミンのピペラジンをを用い、Hydrothermal reaction法の適用により、PbBr系の新規有機・無機 0 次元系化合物の作製に成功した。得られた無色透明の粒状結晶 $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{PbBr}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、四軸X線単結晶解析の結果、2 つの臭化鉛 $[\text{PbBr}_6]^{4-}$ 八面体が点を共有して点在した 0 次元系構造を形成することが明らかとなった。

張 浩徹

1) Daisuke Kiriya, Ho-Chol Chang, Akiko Kamata and Susumu Kitagawa

“Polytypic Phase Transition in Alkyl Chain-functionalized Valence Tautomeric Complexes”

Dalton Trans., **2006**, in press (Cover Picture)

本研究ではVT平衡移動に伴う巨視的状态の変換を誘起すべく、2 本の長鎖を分子内に有する結晶性VT錯体、 $[\text{Co}(\text{Crnbpy})(3,5\text{-DTBQ}_2)]$ (**CoCrnbpy**; Crnbpy = 4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridyl; 3,5-DTBQ =

3,5-di-*t*-butylsemiquinone or catecholate; $n = 0, 1, 5, 9, 13$)を合成した。CoC9bpy及びCoC13bpyにおいては長いアルキル鎖の配向多様性により、異なるパッキングへの変化が急激な部分的なVT変換と「同期的」に引き起こされ、IETと結晶格子の結合が初めて示唆された。

2) Shin-ichiro Noro, Ho-Chol Chang, Taishi Takenobu, Tomoyuki Akutagawa, Daisuke Tanaka, Takayoshi Nakamura, Susumu Kitagawa, Yoshihiro Iwasa, Tetsuya Aoyama, Takafumi Sassa, Tatsuo Wada
“Metal-Organic Thin Film Transfer(MOTFT) Based on a Bis(o-diiminobenzosemiquinone)Nickel(II) Complex“

J. Am. Chem. Soc., **2005**, *127*, 10012-10013.

本研究では、外圏電子移動能を有する金属錯体の物理的電荷注入の可能性に着目し、レドックス活性錯体、Ni^{II}(*o*-diiminosemiquinone)₂、の薄膜形成並びにp型電界効果トランジスタ能の発現に世界に先駆け成功し、レドックス活性錯体への物理的電荷注入と電荷輸送の実行性を示した。

野口 祐二

1) Yuji Noguchi, Takanori Matsumoto and Masaru Miyayama,

“Impact of Defect Control on the Polarization Properties in Bi₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Single Crystals”,
Japanese Journal of Applied Physics (Express Letters), **44**(19), L570-572 (2005).

チタン酸ビスマスBi₄Ti₃O₁₂(BiT)は、比較的大きな自発分極をもつ強誘電体であるにもかかわらず、多結晶体や薄膜で得られる残留分極が小さいという課題を抱えている。本研究では、BiTの特性向上のための材料設計指針を確立することを目的として、BiTの欠陥構造の解析を行い、高性能BiTデバイス実現のためには欠陥制御が不可欠であることを、単結晶の物性評価により実証した。

2) Tomo Kobayashi, Yuji Noguchi and Masaru Miyayama,

“Enhanced spontaneous polarization in superlattice-structured Bi₄Ti₃O₁₂-BaBi₄Ti₄O₁₅ single crystals”,
Applied Physics Letters, **86** (1), 012907 (2005).

二種類の層状ペロブスカイトで形成される自然超格子強誘電体の単結晶を育成し、非鉛系で最高の残留分極値を達成した。Bi₄Ti₃O₁₂層とBaBi₄Ti₄O₁₅層の積層により、本来は常誘電的な性質を示す酸化ビスマス層にイオン変位が誘起されるストレス誘起強誘電性により、強誘電性歪みが増強されることを明らかにした。

村田 英幸

Hideyuki et al

“Using Self-Assembling Dipole Molecules to Improve Hole Injection in Conjugated Polymers”

Adv.Funct.Mater. 2004,14,No.12,December1205-1210

高分子材料を用いた有機EL素子においてITO基板からのキャリア注入は素子特性に大きな影響を与える。本論文では各種の自己組織化単分子膜(SAMs)をITO基板上に固定化し高分子EL素子の素子特性に及ぼす影響を調べた。SAMsの使用によってITO電極からのキャリア注入が大きく向上し、キャリア注入効率はSAMs分子の永久双極子モーメントによって制御できることが分かった。

3. シンポジウム等

3-1 研究報告会

シンポジウム名	開催年月日	場所	入場者数
1期生研究報告会	2003. 10. 2	名古屋国際会議場 211号室	119名 JST関係者 53 非JST関係者 66
ナノテクノロジー分野 4領域合同研究報告会	2005. 01. 13	品川プリンスホテル 28F(苗場)他4会場	4領域で471名 JST関係者 186 非JST関係者 285
ナノテクノロジー分野 3領域合同研究報告会	2007. 03. 22 (予定)	学術総合センター 2F 一橋記念講堂他	

3-2 「秩序と物性」領域会議 開催実績

NO.	開催年月日	開催場所	発表者	特別講演他
1	平成12年 11.17-18	日土地京都ビル 8F 会議室	1期生 計画発表	
2	平成13年 4.20-21	同上	1期生 英語	松重先生:「分子コンピューター」 京大 VBL 見学
3	平成13年 12.8-9	日本科学未来館 7F 会議室2	1,2期生	日本未来館見学
4	平成14年 5.18-19	ホテルパール シティ神戸	1,2期生 英語	安藤先生:「大学・企業の研究について」
5	平成14年 11.29-12.1	産総研会議室・ 日本科学未来館	1,2,3期生	
6	平成15年 5.30-6.1	アクトシティ浜松研 修センター	1,2,3期 英語	春田先生:「金の触媒作用の発見」
7	平成15年 10.3	名古屋国際会議場 143 会議室	2,3期生	
8	平成16年 6.4-5	東レ三島総合研修 センター	2,3期生 英語	D.R.Uhlmann: “What’s your field?” 鎌田弁理士: 特許講話
9	平成17年 1.14	品川プリンス ホテル	3期生	奥居先生:「結晶生長速度におけるスケー リング」
10	平成17年 5.27-29	東レ三島総合研修 センター	3期生 英語	伊藤先生:「旭硝子におけるガラスの研究」 河本先生:「日本発酸化物熱電材料」
11 予定	平成18年 3.21	学術総合センター	1,2,3期生	相澤先生: Self-Lubrication of Machining Tools in Dry via In-situ Tribofilms. 板東先生: Discovery of nanothermometer and creation of new nanotubes

4. 受賞等

		年 月	受賞機関	受賞内容
1 期 生	幾原 雄一	2001. 3	日本金属学会	功績賞
		2001. 5	日本セラミックス協会	学術賞
		2002. 4	米国セラミックス学会	フルラス賞
	大場 正昭	2001. 3	九州大学	総長奨励賞
		2002. 8	日本化学会	BCSJ賞(欧文誌賞)
		2003. 3	日本化学会	進歩賞
田畑 仁	2000. 12	丸文研究交流財団	奨励賞	
宮崎 英樹	2004. 7	茨城県科学技術振興財団	つくば奨励賞	
2 期 生	長田 実	2002. 12	日本MRS	学術シンポジウム奨励賞
		2003. 10	日本セラミックス協会	研究奨励賞
		2004. 5月	日本セラミックス協会	進歩賞
	任 暁兵	2005. 7	茨城県科学技術振興財団	つくば奨励賞
	前川 英己	2004. 6	固体イオニクス学会	ポスター優秀賞
宮坂 等	2004. 3	日本化学会	進歩賞	
森口 勇	2004. 9	日本吸着学会	奨励賞	
3 期 生	大越 慎一	2005. 4	文部科学大臣	若手科学者賞
	竹岡 裕子	2005. 5	女性科学者に明るい未来をの会	奨励賞
	野口 祐二	2003. 3	日本セラミックス協会	学術写真賞、優秀賞
2003. 5		日本セラミックス協会	進歩賞	

5. 取材など

研究者名	取材題材・表題	メディア名	掲載日
幾原 雄一	界面を制する	日経サイエンス	NO. 33 H13. 6. 25
中西 和樹	ゾルとゲル	同上	NO. 34 H13. 8. 25
石田 謙司	ダイポール・マジック	同上	NO. 36 H13. 10. 25
田畑 仁	プラスか×か	同上	NO. 42 H14. 4. 25
大場 正昭	「分子磁性体」について	日経先端技術	H14. 6
田畑 仁	ナノテク駆使 新物質を創出	読売新聞	H14. 7. 3
中西 和樹	シリカ系モノリス型 HPLCカラム	読売新聞	H15. 1. 24
宮坂 等	磁性もつ一次元鎖磁石	化学工業日報	H15. 4. 21
宮坂 等	一次元構造の新型磁石を 開発	日経先端技術	H15. 3. 24
米澤 徹	シリコン基板に糖を固定	化学工業日報	H15. 6. 2
任 暁兵	電歪効果40倍の圧電材 鉛含まぬ圧電素子 新原理で電歪効果 巨大電歪効果を発見	日刊化学工業 日経産業新聞 日本工業新聞 常陽新聞	H16. 1. 16
瀬川 浩代	面白い展開が期待できる ガラスベースの光機能発現 材料の研究	工業材料	H16. 11. 1
村田 英幸	学術の森 (夢のテレビを実現へ)	北國新聞	H17. 10. 15

6. 事後評価報告書

平成15年度

平成16年度

平成17年度

7. 研究期間終了後の研究の展開 (1, 2期生)

研究者名	プロジェクト参加	共同研究・開発
幾原 雄一		
石田 謙司	重点地域研究開発推進事業平成17年度 「シーズ育成試験」	知的クラスター創成事業京都ナノテク クラスター「ナノ構造制御した強誘電体分子 メモリ・センサの開発」 化学メーカーと共同研究
大場 正昭	稲盛財団研究助成(平成16年度) 「光学活性な有色透明磁石の創製と磁気 および磁気光学特性」	
北川 宏	* 科研費(H16-19) 「水素機能を有するエネルギー操作ナノ 空間の創製」 * NEDO(H16-17) 「白金使用量ゼロを目指した燃料電池アノ ード電極の研究開発」	* H16年度 3件 燃料電池(化学メーカ) 新規燃料電池(自動車メーカ) 湿度センサー(電気メーカ) * H17年度 1件 水素吸蔵材料(電気メーカ)
田畑 仁	* NEDO 採択 2 件(H16、H17) レーザー利用ナノ加工、 3次元ナノ構造制御 * 阪大産研—東北大多元研連携事業 新産業創造物基盤技術研究センター グループリーダー	
長尾 忠昭		* 低次元プラズモンにおける電子相関 国内理論グループと共同研究 (2004) * 金属、半金属表面のスクリーニングの 件で、スペイン、日本の第一原理計算グ ループと共同研究(2005)
中西 和樹		* 分析メーカとの共同研究(H16-17) * 精密機器メーカとの共同研究(H16) * 機械メーカからの委託研究(H16-17) * セラミックスメーカとの共同研究(H16) * 分析・化成品メーカとの共同研究 (H17-18)
宮崎 英樹		光学部品メーカーと共同開発(2004)
柳 久雄	科研費基盤研究費 B(H16-17) 代表研究者	
米澤 徹	JST先端計測分析技術・機器開発事業 「高感度・高密度バイオ光受容素子」 (井上康則 H17採択)に参加	精密機器企業、化学系企業との共同研 究 2 件(H16) 化学系企業、光学製品メーカーとの 共同開発、製品開発(H17 2 件)

研究者名	プロジェクト参加	共同研究・開発
岩村 栄治	異分野連携新事業開拓計画の認定 2006年度よりコンソーシアム体制	
内野 隆司	* JST継続研究 SORST 「白色発光透明シリカガラスの創製と機能制御」 * 東レ科学技術研究助成 H17.3～H18.3 * 科研費 基盤研究 A H17.4 より4年間 ナノサイズシリカ微粒子を利用した 可視発光材料の創製	* ガラス系企業と共同研究
下山 淳一		電線メーカーとの共同開発 (2005年度より)
任 暁兵	科研費基盤B(05-08) 「点欠陥ナノ秩序による巨大電歪効果」	* 企業6社(自動車、電機、電子、材料等)と共同研究(04-06) * 建築メーカーと共同研究(05-06)
前川 英己	* 東北大学 プログラム研究(H16-18) 「界面制御工学によるイオン伝導体の新機能発現研究プログラム」 * 科学技術振興機構 CREST(H17-22) 「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」 研究テーマ:材料開発に資する高感度多核固体 NMR 法の開発」 * 文科省特定領域研究 「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」AO2計画班 班員	* セラミックス系企業と燃料電池用電解質の件で共同開発準備中
宮坂 等	CREST福山プロジェクト(2005～) 山下グループの分担者	
森 孝雄		* マックスプランク研究所と共同研究 (ネットワーク物質の新規な機能の開発 2005.4) * スロバキヤ サイエンスアカデミーの Flachbart 教授と共同研究 2005.6)
森口 勇	NEDO採択(H17年度) 産総研、長崎大、企業2社 「低抵抗・高イオン拡散性ナノポーラス電極による高出力二次電池の研究開発」	* 材料メーカーと多孔カーボンキャパシタについて共同研究(H17年度より)

