

# 「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 計算科学研究所所長)

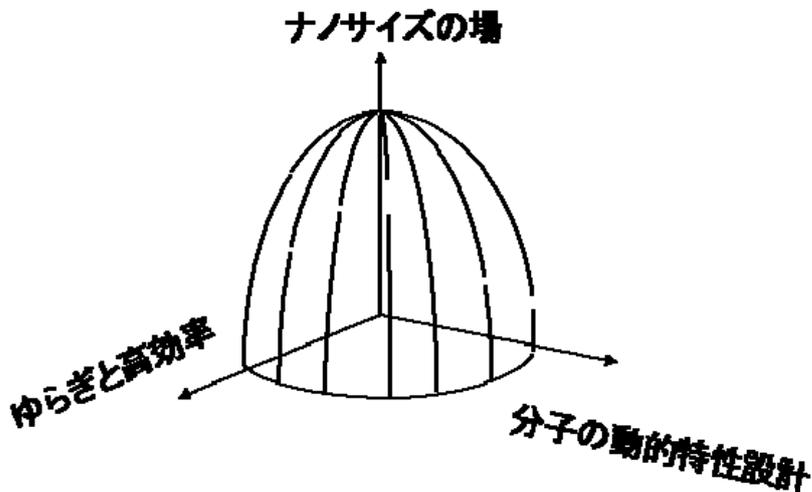
## 「分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体がつくる場の研究」

### 1. 研究実施の概要

本研究の目的は分子の特性すなわち、“人類の生活に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の解明である。生体を手掛かりとしてそれに学び、分子レベルの物質の特性を対象として、ゆらぎ、界面、自己組織化、そして非線形応答性に注目し、計算科学とナノ領域計測の融合により環境負荷最小の新しい材料設計をめざす。

生体は分子レベルで見ると化学的エネルギーを極限的な高効率で力学的エネルギーに変換するナノ構造体である。一方、現代の工業製品は、部分的には高効率であっても、時間(製造過程)空間(リサイクル)を加味した系全体に鑑みて判定すれば生体に到底及ばず、排出エントロピーの増加という深刻な問題に直面している。生体は Si デバイスと対比的に曖昧さを許容し、熱ゆらぎの中で機能し、高い効率と環境適合性を保持する。この秘密を解き明かし、それを物質設計に取り込む鍵は、空間階層と時間階層にカップルしてたたみ込まれた精妙なメカニズムにあると考えこの解明に立ち向かう。

このような課題設定は民間企業の研究開発の枠を超えており、社内研究として遂行するには相応しくないし、一企業の利益を追求して解決されるものではない。然し乍ら、企業の枠を超えた地球規模乃至国家的視点から、民間企業が健全に繁栄を継続させるには、これこそ将来の民間企業が体現させるべき必須の研究であると確信する。こうして直面した矛盾を止揚したいと考え、民間企業研究者および企業経験を持ちながら、現在アカデミアに籍を置く研究者数人の賛同者らと議論と構想の模索を重ねるうちに、ナノバーチャルという領域横断型 CREST の呈示した理想こそ我々に最も相応しい機会と考え、本課題「分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体がつくる場の研究」を提案した



具体的には 左に示す三本の軸となる視点を踏まえて攻略する。以下これまでの主要な成果をこの軸に鑑みて4点に要約する。

第一は、分子の光量子収率に観測されるゆらぎのメカニズム解明である。九大入江研において観測された事実は、分子の性格

にその秘密が存在するのか？ 場との相互作用にその秘密が存在するか？ 双方の視点から攻略し、前者（分子の量子化学と分子内エネルギー移動）はほぼ見通しがつき、ポリマー内空間という場との相互作用にこそ主要な因子が存在するという解析結果に導かれつつある。分子レベルを離れて、マクロレベルのゆらぎ解析もほぼ収束し、これからも場の要請に主要な因子があるとの見解を示唆している。併せて、励起状態の解明では、現実的サイズの分子光励起状態の量子ダイナミクスを代表的色素フェノールブルーの超高速緩和を計算から新しい解釈を与えつつある。さらに弱い相互作用を扱う計算科学（磁場と分子の相互作用、水素結合系）は重点な焦点と考え、ジアリルエテン開殻系の ESR スペクトル解析に目処をつけ、内田 G r が発見した水素結合性の結晶が示す特異な光応答を第一原理計算で解析している。

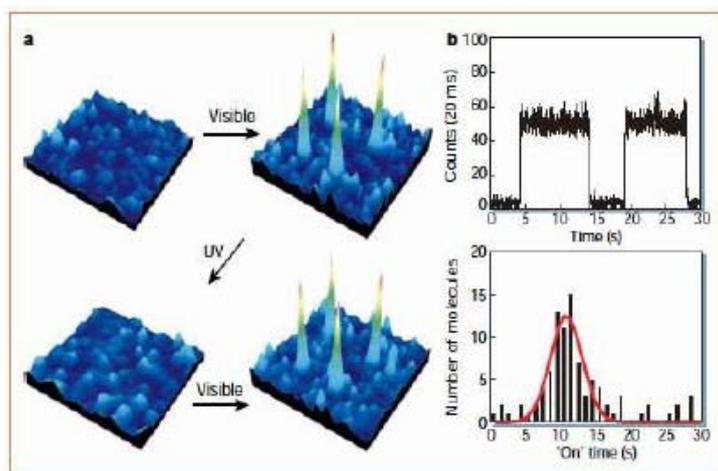
第二の成果は、表面・界面が示す特異な機能の解明である。辻井 G r は AKD のフラクタル表面を世に示し、すでに著名である。物理化学および表面分子論からこれと深く関連する現象が辻岡 G r と内田 G r により、共時性とでも表現すればいいのだろうか、ほぼ同時に発見された。辻岡 G r は選択的蒸着現象を見出し有機材料の表面物性に関する新しい知見を提供している。内田 G r は超親水・超撥水を示す結晶を見出し、その光制御と分子設計に向かっている。

第三の成果は生体系のシミュレーション技術の進化である。2次元 NMR 情報を生体高分子と低分子の相互作用機構解明に活用すべく、QM/MM 法を駆使した解析が進展している。おって報告できるであろう。

第四の成果は新しい手法の構築である。Wavelet 解析を分子レベルの解析に用いる試みを進めつつ、フラグメントプロジェクション法を開発している。手法構築は、常にいわば縁の下の力持ち的存在の仕事である。しかし、後半には上記の殆ど全ての対象に適用させる予定である。

## 2. 研究実施内容

### 中村グループ



左図の事実は九大入江研において観測された。分子の光応答特性を単分子レベルで観測することが可能になったが、その結果驚くべきことに、分子の光応答は非エルゴード性を示す。つまり、メモリー効果が観測されたわけである。我々はジアリルエテン部と色素部分を包括的に量子化学計算を遂行し分子内エネルギー移動を見

積もった結果、そのメモリー性の秘密は、分子の緩和現象に関するポリマーの場合との相互作用にあるらしいことをつきとめた。分子レベルを離れて、マクロレベルのゆらぎ解析からも場の要請に主要な因子があるとの見解を示唆している。併せて、この現実的サイズの分子光励起状態における量子ダイナミクス手法適応限界を吟味する目的で、代表的色素フェノールブルーの 200fs 程度超高速緩和メカニズムに、計算からの新しい解釈を与えつつある。さらに弱い相互作用を扱う計算科学（磁場と分子の相互作用、水素結合系）には焦点を当て、ESR スペクトル解析に目処をつけ、水素結合性の結晶が示す、特異な光応答を第一原理計算で解析している。

### 内田グループ

オランダ滞在中は中村グループの一員として参加し、今期から独立したグループとなり、現在は目覚しく新しい結果が噴出しつつある。日が浅いので、中途半端に纏めることを控え、来期にまとめて報告する。

### 関野グループ

ゼロエミッション化学たる超臨界溶液の挙動制御はクリーンケミストリーテーマの一つであり、分子によっては常温で超臨界状態が実現している場合もあり、解析は必須である。こうした実験的なアプローチが困難な物質の状態の研究には理論研究が欠かせない。時間・空間サンプリングの限界を鑑みるとブリュートフォース的な単純シミュレーションがこうした問題には無力であることを、我々は主張しつつある。そこで、注目する自由度以外を予め積分消去した積分方程式に“密度ゆらぎ” というような統計力学的概念を内包した DFT 理論を適用して意味のある情報を提供できるシミュレーションを構築した。更に我々の理論では経路積分法を用いた溶質の取扱いにより、量子/古典混合系のシミ

ュレーションも可能である。

本方法論を（１）多成分系での高分子の挙動（２）ポジトロン消滅率の研究に応用し、興味深い結果を得た。さて、ナノスケール場での分子挙動の研究は量子化学的方法論抜きでは考えられない。本プロジェクトでの野心的試みの一つは新量子化学プログラム構築である。我々は多重解像度解析多重ウェーブレットによるナノ空間の効率的表現により、困難と思われる量子シミュレーションを実現しうるプログラムの開発を行っている。特にナノ物性の直接的算定という目的意識を理論アルゴリズムの段階から濃厚に導入する方法をとってきた。実測との対応を考えた非平衡物性算定プログラム開発は本プロジェクトでの大きな成果の一つである。

加えて、最近量子波束の時間発展のコード開発にも、進展がみられ、稼動状況はほぼ満足できる。分子を流れる電流記述で、Kosovの方法を検討した。現時点では、ベクトルポテンシャルとしてのパラメータの扱いに原理的な困難があつて、方法論としては不十分であると結論し、独自の改良を展開している。

ナノ空間コンファインメント下での粒子散逸のシミュレーションも進行している。本研究はDNA分離をはじめおおくの応用の絡む重要な分野であるが、初期的結論が出始めている。ナノ空間での量子制御も考慮を開始した。

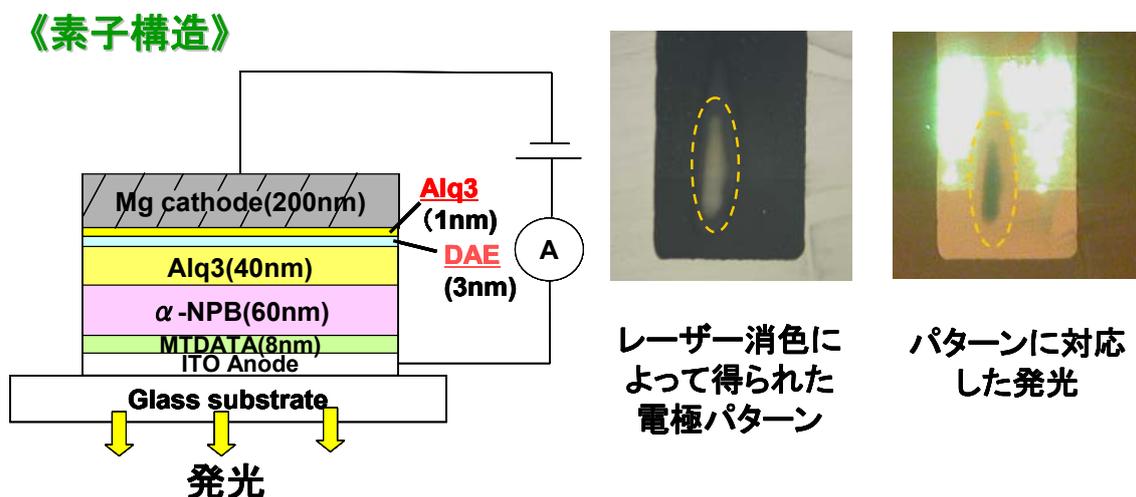
## 辻岡グループ

20世紀の末から急速に普及した様々な電子機器は、今後も高機能化・高速化していくと予想されるが、その際には現状よりさらに環境負荷の少ない省エネ化されたエレクトロニクスデバイスが強く望まれるのが現状である。本研究はここを目指す。本研究の最終目標の先にあるのは、単一電子・単一分子レベルで機能する環境負荷の極めて小さい究極の省エネエレクトロニクス分子デバイスの創造であり、そのために様々な有機分子レベルでのナノテクノロジー（分子エレクトロニクス）について、その周辺技術まで含めた新しい科学的手法・技術を開発していかなくてはならない。ここを目指して、鋭意推進させている。

本プロジェクトの研究過程で発見された「フォトクロミック分子の異性化反応に伴う金属蒸着選択機能」は基礎科学的見地から大変興味もたれる現象である。その分子論的な作用メカニズムは基板媒体物質と金属との分子レベルの熱力学的相互作用に新しい知見が必須であることを示唆しており、計算科学の役割がクローズアップしつつある。また、形態形成パターンダイナミクスという視点からも非常に興味深い結果が得られつつある。

一方、その応用的側面からも極めて波及範囲が広い技術となる可能性がある。中でもその最大の応用分野は、前記した省エネ型エレクトロニクス分子デバイスの分野で用いられる有機分子-無機電極の接合部分における機能界面の形成である。上で述べた分子デバイスを何らかの外部電極に接合する際に、分子の異性化状態で外部電極となるマグネシウムとの接合状況が光反応により自由にコントロールできる。一例として、レーザー光走査により異性化パターンを形成するだけで、任意の形状の微細な電極パターンが簡単に形成でき

ることを実証した。この新しい技術を代表的有機エレクトロニクスデバイスの一つである有機EL素子に適用し、レーザー走査による電極パターン形成と、そのパターンに対応した発光を確認することができた。(下図参照)



### 有機ELへの応用

上に示した結果の示唆するところで最も重要なのはこの機能分子界面における選択が、あらかじめ光により反応させた分子により自己組織的になされるということである。以前に提案したキャリア注入による異性化反応を用いた分子メモリデバイスと並んで、分子エレクトロニクス分野の重要なキーテクノロジーを構成する技術であると言える。この実現に向かって、継続する。

### 辻井グループ

本研究の戦略目標に沿ったアプローチは (i) 超撥水/超撥油表面を完成させることにより、汚れの付かない材料を開発し、洗浄に関わる環境負荷とエネルギーを削減すること、(ii) 大変大きな比表面積を利用して、環境浄化用の吸着剤や触媒担体等の開発に結びつける、この2点にある。本研究は上記の開発に深く関連して、何故にAKDワックスが自己組織(自発)的にフラクタル構造を形成するのかを解明するための基礎研究である。本研究によってフラクタル構造表面が自在にコントロール出来る様になれば、上記のいずれの開発も半ば以上完成したも同然であると言える。またAKDワックスのフラクタル構造形成を利用して、フラクタル立体作製の研究も行っている。それは上記の開発目標(ii)に関連しているが、本基礎研究の成果はその開発研究に直接活かされる。対象としているフラクタル構造は、ナノメートルからマイクロメートルに亘る範囲の大きさであり、「ナノ」との関わりは明白である。特に、このフラクタル構造の大きさのコントロールは、透明な超撥水/超撥

油表面の開発等に必須の技術であり、本研究の成果に期待される部分は大きい。

これを実現する骨格となる概念はフラクタル性である。フラクタル次元が3に満たない立体は、純数学的には、体積0で表面積無限大の立体である。現実の物理世界において、文字通りの意味でのその様な立体を作製することは不可能であるが、限りなく体積が小さく表面積の大きな立体の開発は可能と思われる。我々は今、AKD ワックスが自己組織的にフラクタル構造を形成することを利用して、フラクタル立体の作製に挑戦している。数十 $\mu\text{m}$ のAKD微粒子を作製し、その表面がフラクタル構造になるのを待って鋳型として利用する。このフラクタル鋳型微粒子を集積し、その隙間を他の物質で埋める。隙間を埋めた物質を固化した後、鋳型として使ったAKDを除去する。この方法によって、数十nmから数十 $\mu\text{m}$ に互る範囲で、断面がフラクタル構造である多孔質シリカが得られている。このフラクタル立体は、上記開発目標の(ii)に有効であると考えている。

### 坂間グループ

無機超薄膜の作成と非線形発光を対象としている。今回は後者に絞って報告する。“非線形発光”現象は、東京工科大学山元明教授らが1999年に発見し発光の閾値は現在100マイクロアンペア余りである。今までの研究結果によれば、局所的に電子が集中することによって発生する現象であり、従来の発光中心の電子励起による蛍光発光とは全く異なるメカニズムが示唆されている。さらに閾値電流の低下を実現するには、様々な材料や形状について系統的に調べ、最適化を計る必要がある。まず今まで非線形発光が見られた絶縁材料を選び、半導体微細加工法を応用してマイクロメートルからナノメートルオーダーの微細パターンを材料表面全体に形成し、その構造を特定した上で非線形発光が起こるかどうか確かめる。色々な形状、サイズのパターンを作成して試し、パターン形状と発光強度や発光閾値電流との相関を明らかにする。さらに、非線形発光の実績のない材料にも同様の方法でアプローチし、最終的に高輝度低閾値電流をもつ新しい蛍光発光体の開発を目指す。

非線形発光のメカニズムを知ることは、新しい蛍光発光体の開発を後押しするという点で重要である。局所的に集中した電子が高輝度発光を誘発する原因として、いままで発熱、高電界集中、材料破壊などいくつかの説が提案されて来たが、それぞれの説に対する検証はほとんど行われて来ていない。そこで、まず発熱説の真偽を確かめるため、明るい2本以上の輝線をもつ蛍光体で非線形発光を起こさせ、発光しているとき2本の輝線の強度比から発光箇所の温度を見積もる。蛍光体はその温度に置かれているとして熱放射スペクトルを理論的に求め、実際のスペクトルと比較することで発熱が主因であるかどうかを判断する。他の説については、非線形発光の起こりやすい材料・形状と起こりにくい材料・形状を見極めた上で、両者の違いからそれら説の真偽をどのように検証していくかを具体的に考えるものとする。

### 3. 研究実施体制

#### 「中村」グループ

- ①研究分担グループ長：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、所長）
- ②研究項目：「量子ダイナミクスとゆらぎ解析」および研究総括

ナノ領域の場をデザインし、分子の有用な特性を最大限に引き出すような基本設計原理を提案することをゴールと定め、要素研究を統合し、具体的なアウトプット（原理および応用特許の権利化、最高レベルの学会誌、ソフトウェア著作権）にする総合責任を負う。担当する技術開発として、機能性分子の励起状態の解析と設計を進めるため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で変換する原理こそ（生体が成し遂げている）環境（およびエネルギー）問題の核心的課題であると考え、それをゆらぎ解析を武器に、化学振動との関連で攻略する。この目的で生体系の FMO-NMR アプローチ、分子エレクトロニクス研究を関野研と密接に連帯しておこなう。

#### 「関野」グループ

- ①研究分担グループ長：関野秀男（豊橋技術科学大学 知識情報工学系分子設計工学講座、教授）
- ②研究項目：「非線形現象の量子論と巨大分子系の計算手法開発」

ORNL やスタンフォードの知己を活用し、wavelet 解析を始めとして新しい手法開拓行う。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（ $v d w$ 相互作用を加味）。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。さらに、ナノサイズに顕著な非線形性を有する光応答物性に関して理論的研究をおこなう。

#### 「内田」グループ

- ①研究分担グループ長：内田 欣吾（龍谷大学 理工学部物質化学科、教授）
- ②研究項目：「近接場と分子系の自己組織化」

自己組織化構造体が造る新しい機能を設計する。これまでの合成と設計の実績と Feringa 研で新たに獲得した知見を全面活用する。ナノ領域の場によって新しい機能を発現するフォトクロミックジアリルエテン分子および、その関連機能分子を合成し評価する。併せて近接場光との相互作用を評価し計算ヘフィードバックする。

## 「辻岡」グループ

①研究分担グループ長：辻岡 強（大阪教育大学教育学部、教授）

②研究項目：「有機機能分子の光物性」

**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** 今期のおおきな成果である前述した”有機光機能性分子による特異な金属蒸気選択性”の原因については未だ明らかになっていない。そこで来期はこの現象の普遍的な応用を目指して、具体的な有機電子デバイスである有機EL素子への応用を試みる。また多種類の DAE 分子や他の有機分子と、様々な金属蒸着との組み合わせにより、この現象の原因究明を行う。

### 省エネルギー型有機分子メモリ素子の開発

蒸着により形成したフォトクロミック・ジアリールエテン薄膜へのキャリア注入による異性化反応と、その有機分子メモリへの応用の提案に関してはずでに行なっている。来期はさらに省エネルギープロセスで製造可能なポリマー系フォトクロミック膜において、同様の原理による有機メモリの実証実験を行う。

### 有機分子の多光子吸収と非線形的光学効果の応用

量子状態制御された光、特に縮退パラメトリック発振による双子の光子発生と、それによる光反応性有機分子との非線形相互作用の解明を目指した研究を行う。具体的には、双子の光子の発生・確認実験、フォトクロミック分子の異性化反応を利用した非線形光反応効率の測定を行う予定である。

## 「辻井」グループ

①研究分担グループ長：辻井 薫（北海道大学 電子科学研究所、教授）

②研究項目：「自己組織化フラクタル表面の解析と設計」

16年度の成果報告書に記した様に、AKD ワックスの自己組織（自発的に形成されるフラクタル構造表面の原因解明に関して、AKD 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。具体的には、それぞれの仮説に立って、次の様な項目について研究を進める予定である。

### 1) バルクに原因があるとする仮説に立った研究

- ・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

AKD の融液から結晶が析出するに際し、一部に準安定な結晶相が出来、それが安定な結晶相に転移する過程でフラクタル構造が形成されるという仮説の検証を行う。そのために、結晶化過程を X 線回折および DSC によって追跡する。16年度でもこの実験を行ったが、AKD のアルキル鎖長が混合物であったため、

正確な構造解析や定量的熱量解析ができなかった。17年度では、単一アルキル鎖長の AKD を用いて実験する。尚、単一アルキル鎖長の、純品の AKD は既に合成済みである。

## 2) 表面現象に原因があるとする仮説に立った研究

- 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。  
通常、AKD の融液から結晶を析出させる場合は空気中で実験する。もし AKD 表面と気体との間に相互作用が存在し、表面エネルギーを下げる働きがあれば、表面積を拡げてでも不利にはならず、フラクタル構造になり易いと考えられる。そこで、結晶化させる雰囲気窒素ガス、希ガス、純酸素等にして結晶化させ、表面構造の変化を観察する。また、空気中の水蒸気圧（湿度）を変化させた実験も行う。
- AKD の結晶化過程を、各種の液体の中で観察する。  
上記と同様の考えで、液体中で結晶化過程を観察する。気体よりも表面との相互作用は大きいので、効果はより顕著に現れるものと期待される。

## 3) 計算科学的研究の開始

- Detrended Fluctuation Analysis (DFA) 法によって表面構造形成過程をシミュレーションする。  
結晶化過程のシミュレーションとして、まず DFA 法を適用する。
- その他、有効な計算科学的手法を探索する。

## 「坂間」グループ

①研究分担グループ長：坂間 弘（上智大学 理工学部物理学科 地球環境研究所、教授）

②研究項目：「表面界面の光物性」

### (1) Multiferroic 酸化物薄膜の物性と創成

1. 強磁性強誘電性を同時に示すことが知られている  $\text{BiFeO}_3$  と  $\text{BiMnO}_3$  の薄膜を作製し、過去に報告されている数値以上の飽和磁化、飽和分極、電気磁気効果を実現する。
2. 「1」の成果を元に Mn 系酸化物との多層膜化を計り、電場で電気抵抗を制御する高速スイッチングデバイスを実現する。
3. Fe や Mn 以外の B サイト元素として Co を用いた  $\text{BiCoO}_3$  の薄膜試料を合成し、強磁性強誘電性を示すかどうか確かめる。
4. シミュレーション結果を踏まえて、強磁性酸化物ないしは反強磁性酸化物と強誘電性酸化物の人工超格子を作製し、新しい機能の発現を目指す。

### (2) 高速電子線励起による非線形発光現象の解明

1. 高速電子線照射によって非線形発光現象を示す材料に微細加工を施し、様々な

サイズ、形のパターンを形成する。非線形発光現象がどのようなパターンのときに起こりやすいかを調べる。

2. 非線形発光を起こしている部分の蛍光発光ピークを高分解能分光器で測定し、表面温度を見積もる。それによって、この現象が熱的な効果によるものか否かを明らかにする。
3. 「1」の成果を利用して、小さい閾値電流で高輝度発光する物質ならびに構造を見出す。
4. パルス電子線照射によって過渡的な発光を発生させ、時間分解発光スペクトルを測定して、励起キャリアーのダイナミクスを調べる。それによって、非線形発光現象の発生メカニズムを解明する。

### (3) 酸化物表面構造の研究

1. SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>の代表的低指数面である(100)、(110)、(111)面の単結晶基板の清浄化を Ar スパッタリングや高温アニールによって行う。清浄な表面における2次元周期性を、反射高速電子回折 (RHEED) と低速電子回折 (LEED) により調べる。
2. 上記基板表面を真空中で高温アニールし酸素欠損状態を生じさせる。その場合の2次元周期性を、RHEED と LEED により調べる。
3. 「2」で特徴的な周期性が得られた表面の表面組成をオージェ電子分光法によって求め、それらの表面における構造モデルを立てる。

## 4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

### (1) 論文 (原著論文) 発表

- 辻井 薫  
「フラクタル構造による超撥水／超撥油表面」, *M&E*, 32(13): 216-218 (2005)
- 辻井 薫  
「フラクタル構造を利用した耐久性超撥水膜の開発」, *コンバーテック*, 2005年(12):47-49 (2005).
- 巖 虎、辻井 薫  
「超撥水材料研究の最近の進展」, *機能材料*, 25(11): 43-55 (2005).
- 辻井 薫  
「フラクタル表面—超撥水／撥油材料への応用—」, 自己組織化ポリマー表面の設計 シーエムシー出版, 193-203 (2005).
- 辻井 薫  
「接触角、表面張力、フラクタル表面」, *高分子辞典* (第3版), 朝倉書店(2005).
- T.Tsujioaka, M.Shimizu and E. Ishihara  
"Electrical Molecular Memory using Diarylethene Derivatives"

- Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 213506
- H.Yan, K.Kurogi, H.Mayama and K.Tsujii  
 "Environmentally Stable Super Water-Repellent Poly(alkylpyrrole) Films"  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 3453-3456 (2005).
  - H.Yan, H.Shiga, E.Ito, T.Nakagaki, S.Takagi, T.Ueda and K.Tsujii  
 "Super Water-Repellent Surfaces with Fractal Structures and Their Potential Application to Biological Studies"  
*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2005), in press.
  - K.Tsujii  
 "Formation of Fractal Structures by Self-Organization and Their Functional Properties"  
*BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films* (2006), in press.
  - K.Uchida, A.Takata, S.Ryo, M.Saito, M.Murakami, Y.Ishibashi, H.Miyasaka and M.Irie,  
 "Picosecond Laser Photolysis Studies on a Photochromic Oxidation Polymer Film Consisting of Diarylethene Molecules"  
*Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, (No.21), 2128-2133.
  - K.Uchida, M.Saito, A.Murakami, T.Kobayashi, S.Nakamura and M.Irie,  
 "Multi-States Photochromic Recording and Nondestructive Readout Using IR Light"  
*Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 430, 31-36.
  - A.Takata, S.Ryo, M.Saito, H.Miyasaka, M.Murakami, M.Irie and K.Uchida,  
 "Photochromic Reactions of the Oxidation Polymer Film of a Diarylethene Derivative"  
*Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 431, 15/[315]-20/[320].
  - K.Uchida, M.Walko, J.J.D. Jong, S.Sukata, S.Kobatake, A.Meetsma, J.H.van Esch and B.L.Feringa  
 "Diastereoselective cyclisation of a dithienylethene switch through single crystal confinement"  
*Organic & Biomolecular Chemistry*, 2006, in press.
  - H.Sekino, Y.Maeda and M.Kamiya,  
 "Influence of the long-range exchange effect on dynamic polarizability"  
*Molecular Physics*, 103, 2183-2189 (2005)
  - T.Sumii, C.Suzuki and H.Sekino,  
 Entropy- or enthalpy-driven collapse of strongly charged polymer chains in a one-component charged fluid of counterions or coions"  
*J. Chem. Phys.*, 123, 204907 (2005).
  - T.Sumii and H.Sekino,

- "A Cooperative phenomenon between polymer chain and supercritical solvents:  
Remarkable  
expansions of solvophobic and solvophilic polymers"  
*J. Chem. Phys.*, 122, 194910 (2005).
- K.Shinohara, A.Tanokura, N.Ichikawa and H.Sakama  
"Effect of substrate surface roughness on superconducting properties in La-214 copper  
oxide thin films"  
*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 3,276-279(2005)
  - H.Sakama, G.Osada, M.Tsukamoto, A.Tanokura and N.Ichikawa  
"Epitaxial growth of anatase TiO<sub>2</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub>(100) prepared using pulsed  
laser deposition"  
*Thin. Solid Films* 2005 in press
  - M.Gotoh, M.Tachikawa, K.Ryuo, K.Sasagane, K.Suzuki, K.Mori and S.Nakamura  
"The First and Second Derivative Matrices in the Random Phase Approximation  
Scheme by Using the Lagrangian Technique"  
*Int.J.Quant.Chem.*105 225(2005)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：4 件（CREST 研究期間累積件数：8 件）