

「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基盤技術研究所 計算科学技術室長)

「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

研究のねらい

分子の機能とは人類の生活を豊かにするような分子の特性である。これを最大限に発揮させるべく分子を取りまくナノ領域場を設計する原理解明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る。この地上に存在する生体をみるとナノサイズでそれを実現している。つまり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。この研究は生体に学び、三つのアプローチ即ち、(1)ナノサイズの場の特徴を解明すること、(2)ゆらぎを活用した高効率実現、そして(3)分子の動的特性を設計すること、という視点から攻略してきた。以下それを説明する。

研究の概要

(1)分子の動的特性設計へ確たる手法の開発: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。手法アピールとして工業的に意味のあるフェノールブルー色素についてこの成果を報告し、JACS に受理された。

(2)ゆらぎと高効率のメカニズム解析: これは化学・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眼目である。課題の重要性故に生体系には多くの研究者が殺到している。我々は、入江らの単分子が示す量子収率のゆらぎ解明として独自の対象を選択し、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、熱拡散の解析、という切り口からインパクト大なる結果を得つつある。“高分子の Tg とは分子論的には何か?”に対して一つの新しい見方を MD により示す“多重局所停留点モデル”に到達した。入江研の実験結果を用いて共著の JACS が受理された。

(3)ナノサイズ場の解析と設計: 実験的の非常に実り多い結果が蓄積している。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 はフラクタル表面発現のメカニズム解明に一步踏み込んだ。内田 Gr では可逆的光発髪現象が発見された。これらに

計算科学的にメスを入れる試みは進行している。関野 Gr は新手法構築を手がけ、巨大分子系の方法論 (Multi-Resolution-Wavelet) と経路積分法を着々と開発している。坂間 Gr は Serendipity を体現し、交差相関現象を発見し鋭意権利化の準備をしている。

今後の見通し

- 1) 光応答性単一分子が場の効果を反映して挙動する現象のメカニズム解明、そしてエネルギー散逸を無駄にしない理想系の構造的特徴はどうあるべきか、その条件を計算と追加実験により決りだし、理想構造を提案し Science 誌を狙う。さらに結晶が光応答して変形するような、場そのものが変容する現象のメカニズムを解明する。それに立脚し、結晶の表面成長過程、光応答行動 (内田 Gr) をもって現象と理論的説明を統合し Nature 誌を狙う。
- 2) 光応答蒸着選択性の空間変調 (辻岡 Gr) により Nature に再挑戦する。
- 3) いくつかの有機ワックスではフラクタル表面が発現し、なぜ他の表面では発現しないのか、辻井 Gr の徹底した熱測定により、手がかりが得られつつある。分子レベルの説明と解釈を提供したい。
- 4) 計算科学が巨大系を扱う QM/MM 法の深刻な問題点はこの接合部分の決定である。現在は計算機のメモリーサイズから決定されている。関野 Gr は従来から Wavelet 基底を用いた手法を開拓してきたが、プロジェクト終了までに定式化を報告したい。
- 5) 領域に合致して、触媒もしくは酵素をも扱うべく蛋白 NMR ケミカルシフト予測技術構築した。これは製薬バイオテクノロジー分野に膨大なニーズを抱える大課題である。原理的な困難をほぼ乗り越え、プログラム開発にメドが立った。すなわち、産総研北浦博士の FMO 法のソースコード (GAMESS) と既存 NMR アルゴリズム (GIAO, CGTO) の融合を実現させることができた。三菱化学生命科学研究所の協力を得て、蛋白につき確認しつつあり、これを完成させる。
- 6) 上智大坂間 Gr は新たな交差相関 (磁性と誘電性がカップルして出現する、つまり磁性で2値、電荷で2値、合計4知の変化が、相互に関連して変化する現象) を発見した。権利化を完成させ大きくアピールし、固体バンド構造論にもとづく電子状態からの説明を試みたい。

3年間の成果目標

コンセプトないし原理的貢献

分子が場の効果を反映して挙動する現象のメカニズム解明、そしてエネルギー散逸を無駄にしない理想系の構造的特徴はどうあるべきか、幾つかの新しい物理化学的コンセプトを提案できるであろう。第一に高分子物性ではガラス転移温度 (Tg) として現象論的に理解されてきた特性を分子レベルで翻訳し、ポテンシャルエネルギー停留点密度、表面の分子温度、という概念に言語化できる予定である。分子はその場におかれると結果としてメモリ性を有したかのような、応答の遅れを見せる。第二は物質の形態形成における揺らぎと非線形現象の分子レベル解明である。辻岡 Gr で不思議な模様 (アラベスク模様) が偶然出現した。これは、熱を逃がそうとする分子レベルの運動と、表面界面の分子間相互作用と相俟って、第一の点と密接に関連している。その形の科学に分子レベルから迫ってみたいと考える。

ソフト・コード開発的貢献

1) Wavelet を用いる QM/MM

分子レベルの計算科学で、巨大系を扱うときに用いられる方法は QM/MM 法である。そこにある深刻な問題点はこの接合部分の決定である。関野 Gr は従来から Wavelet 基底を用いた手法を開拓してきたが、プロジェクト終了までに新しい Wavelet による QM/MM の定式化を報告したい。

2) 酵素の NMR ケミカルシフト予測法

製薬やバイオテクノロジー分野のニーズが膨大なる大課題は X 線構造入手不可能な蛋白の NM 情報を得ることである。産総研北浦博士の FMO 法スコード (GAMESS) なら巨大系であっても波動関数を求めることが可能であり、ケミカルシフトの推算自体は幾つかのアルゴリズム (GIAO, CGTO など既に GAUSSIAN に内蔵) が既に報告されていることから、この両者の融合をコード上で実現させることができた。蛋白でも十分にテストして三菱化学生命科学研究所とともにプレス発表を行う予定である。

実験的にもたらされた新たな発見による権利化

1) 光コントロールによる選択的蒸着法の開発

2) 光による結晶ダイナミズムの原理と応用

3) フラクタル表面の生成原理と応用

4) 交差相関の権利化

2. 研究実施内容

我々の 2 大特徴は、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 (計算のための計算をしないこと)、第二に**主要メンバーが企業研究乃至工業目的研究の経験者**であり “**広義において世の役に立つ、世に出る基礎研究をする**” という基本姿勢を固持することである。無論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。H18 年度の主な成果は以下に要約される

中村 Gr (上記参照以下は骨子のみ)

(1) 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入江らの単分子量子収率のゆらぎ解明を課題とした。ナノ領域の光応答、熱拡散の解析により Tg の分子論である “多重局所停留点モデル” に到達した。入江研と共著 JACS が受理された。

(2) 分子の動的特性設計： 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。JACS に受理された。

(3) 北浦らの FMO をもちいて蛋白の NMR ケミカルシフトを推算するコードを開発した。投稿準備中である。

関野 Gr

ナノスケールマテリアル物性の探求にはマイクロ世界の方程式である量子論に基づいた手法を用いるのが自然であろう。マテリアルズアプリケーションといった観点からは電子と光という量子の作り出すミクロスコピックな物性をいかに効率よくマクロな世界の物性に結び付けられるかが焦点となる。物質は結晶、ポリマー、ゲルなどといった分子やその集合体から構成され、分子の物性はその電子・光といった量子の挙動によって決定される。物質はこうした階層構造をもっているが、それぞれの階層に適合するシミュレーション手法が開発されている。然し、個々の階層での手法とその評価はある程度確立されているものの、階層間の解像度の関係と全体としてのシミュレーション効率についての体系的議論はまだ不足している。その議論のためには、それぞれの階層で使われている解像度の基準についてのよりシステムティックな理解が必要である。本プロジェクトでは多重解像度解析の立場から上述の問題に取り組んだ。

マルチスケールシミュレーション

最終的に実測にかかるマクロな物性の算定までシームレスに各階層でのシミュレーションを行い総合的に計算機による実験を行おうというのがマルチスケールシミュレーションである。より上層の（マクロ）のシミュレーションではより下層（ミクロ）のシミュレーションによって得られる **output** を **input** として使うことにより全体のシミュレーションが進行する。QM/CL法もマルチスケールの一つという捉え方もできるが、QM/CL法では実空間分割という意味合いが明確であり、CL部分とQM部分の空間的分割は基本的にシミュレーションに先立って行われる。こうした混合シミュレーションはより低い解像度（レベルL）領域（古典）での情報はより高い解像度（レベル $M > L$ ）の情報を全く有していない。もちろんその領域でもより高い解像度計算（量子）を行うのであればより高い解像度からの何らかの情報が得られる。そうした方法論に **Fragment Molecular Orbital (FMO)** 法や種々のN-オーダー量子化学計算法があるが、全体計算の効率という制限から巨大系シミュレーションでは現行のQM/CLが主流となっているわけである。

空間分割

我々はナノスケールシミュレーションの最高レベル解像度の手法（理論）として、第一原理QMを選択しているわけであるが、ここ40年以上続いている第一原理量子化学法の空間表現が非常に限定されたものであり、とくにナノシミュレーションへの自然な拡張が困難であるという問題意識のもとに、多重解像度ウェーブレット基底関数によるシステムティックな空間解像度の実現をめざしてきた。巨大分子系では全エネルギーの算定が現在のデジタルコンピューターの1ワード長を超えるため全体的な計算精度の良さに対する基準が不在である。更に算定された物性値には全エネルギーと異なり変分原理が使えないため計算の精度に関するほかの基準が必要である。Gaussian基底関数の完全性についての保証

はなく、どのように精度改善を行うかの指針すら立っていない。また、非局在の表現改善のため（多分に直感的に）導入される分極関数、diffuse 関数は over-complete という技術的問題を誘発する。我々は各区間に完全系を張る多項式を用いた Multi-Wavelet 基底関数法により、上記の問題を克服してシステマティックに空間表現を改善する方法を開発、一般分子の量子化学問題に応用、更に応答理論を適用して直接物性値算定を可能にした。本手法は実装され一般分子の分極率の精度をシステマティック改善できることを示した。

QMシミュレーションは全体のなかで、計算負荷が最も高い部分でそのサイズ依存性も最も高いため、QM部分の空間分割は大きな課題である。我々はFMOによる分割が実際の物性値算定にどのような影響を与えるかについての研究を行い分極率、超分極率といった電気的物性値の算定に有効であるばかりでなく、NMR化学シフトのような磁気的物性値算定にも有用な分割法であることを見出した。しかしFMO法による直感的分割が成功しない場合も多く、特に上記の分極関数、diffuse 関数を採用する際には直感的分割が不可能となる。我々はより基本的な分割原理を探求開発している。

分子物性は当然溶媒というナノ場で発現するものであるが、多くの場合溶媒分子を explicit に扱うシミュレーションは現実的ではなく、有限（溶質）－ 無限（溶媒）を含む理論的枠組みが必須である。我々は溶媒系の多自由度を積分して繰り込み有効ハミルトニアン下の一体問題へと変換して扱う DFT 法を開発し、超臨界付近でのポリマーの挙動など多くの問題に応用、解明しうることを見出した。

内田 Gr

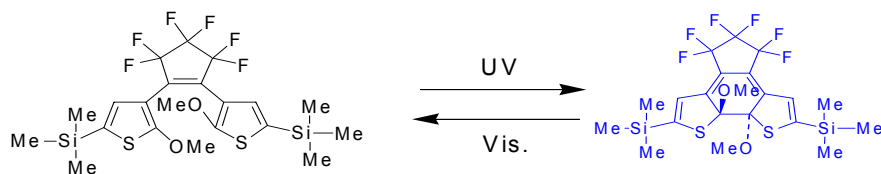
光の作用により可逆的に色を変えるフォトクロミック化合物の結晶および薄膜表面において、表面形状変化が光で可逆的に誘起できることを見出した。この現象は光による熔融状態を経て開環体と閉環体の再結晶化に他ならないことを明らかにし、その反応機構が相図で説明できることを立証した。最初に見出した化合物の場合は、紫外光を照射すると表面は針のような閉環体の針状結晶で覆われ、表面は超撥水性を示すようになった。可視光照射で元の通常の撥水性に戻ることから、光で可逆的に表面の撥水性を変えることのできる材料として使われる可能性が示された（権利化済）。置換基を変えた他の誘導体でも、それぞれの開環体・閉環体の結晶形に対応する表面形状変化が観測されている。分子構造と結晶形の相関を明らかにすることで、表面機能の制御ができることを目指している。

一方、光記録材料としてのフォトクロミック材料の応用は、もともと難関であったフォトクロミック記録の非破壊再生に注目して研究を行ってきた。非破壊再生とは、記録の再生時に記録を壊さないということである。つまりフォトクロミック化合物の色がついているかいないかを読み出すのに可視光を使えば色が消える反応が起こり、記録は破壊される。これを避けるため、我々は赤外 (IR) 光を再生時に用いることを提案してきた。しかし、波長の長い IR 光の利用は、回折限界のため、IR 波長より小さな記録スポットが読み出せず記録密度の低下を招くことになる。これを回避する方法として近接場の利用がある。今回、5ミクロンの記録スポットが近接場 IR 法により5ミクロンで読み出せたこと

から、再生に際して像のボケは無く、この方法の有効性を確認した。

1) 光誘起表面形状変化

トリメチルシリル基をもつジアリールエテン **1** は、光的作用により以下のようなフォトクロミック反応を示す。



Open-ring Isomer **10**

Closed-ring Isomer **1c**

この化合物の結晶表面は、紫外光照射前は図 1(左)にあるように平滑な面であるが、紫外光を照射して1日経過すると、図1(中)にあるように直径1-2ミクロン、長さ十数ミクロンのフィブリルで覆われる。これに可視光を照射すると図1(右)にあるような平滑面を再生した。

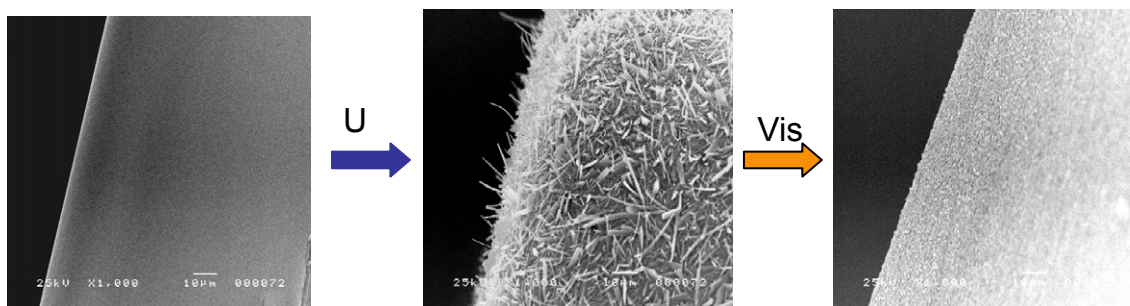


図1 ジアリールエテン結晶表面の光誘起形状変化 (左:紫外光照射前、中:紫外光照射後、右:可視光照射後; 倍率 1000 倍の SEM 画像)

さらに、このような可逆的な表面形状変化は、ジアリールエテン **1** をコーティングした膜でも認められ、フィブリル生成時には膜表面は超撥水性(水滴の接触角が 150° を超える)を示し、水滴の接触角は 163° となった。この接触角はハスの葉上の水滴の接触角と同じであった。

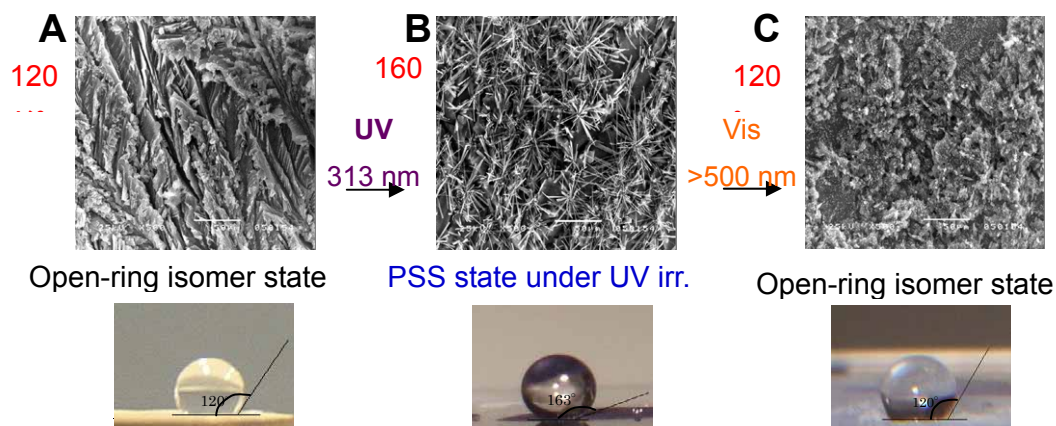


図2 ジアリアルエテン 1 コーティング膜表面における表面形状変化とその上での水滴の接触角

2) フォトクロミック記録の非破壊再生

アモルファス膜を形成するジアリアルエテン記録膜に紫外光を照射して全面青色にした後、532nm の緑色のレーザー光を照射して直径 5 ミクロンの記録スポットを書き込んだ。このジアリアルエテンの IR スペクトルが変化する波長を読み出しの波長に選び、散乱型近接場 IR 描画装置により再生した。可視像と近接場 IR 像を図 3 に示す。約 5 ミクロンの可視像がほぼ同じサイズで IR 像としても観測できたことから、散乱型近接場 IR 法は、像のぼけも少なく記録再生を実証した。

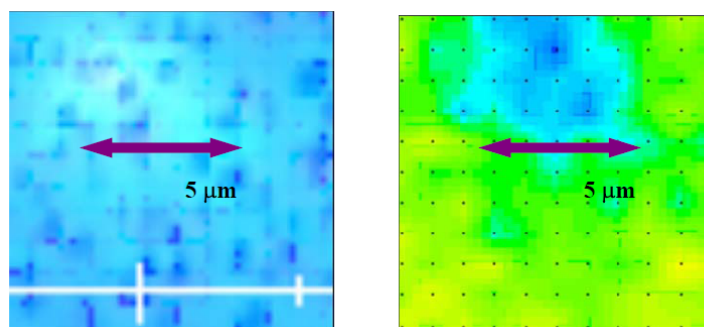


図 3 記録スポットの可視像(左)と近接場 IR 像(右)

辻岡 Gr

Si エレクトロニクスの様々な限界を克服するために環境負荷の小さな有機エレクトロニクスデバイスの実現が期待されている。今年度我々は、新原理に基づく有機デバイス・プロセスに関する主要な成果(1)、(2)：

- (1) フォトクロミック分子の有機半導体メモリ応用として、ホール伝導に基づく低消費電力情報記録方法の提案と実証
- (2) 省エネデバイス製造プロセスに用いることが可能な Mg 蒸着選択機能の

起源の解明

を得た。そしてこれらの途上で偶然発見した

(3)ジアリアルエテン分子が自己組織的に形成する特異な結晶形態があげられる。これらについて順に説明する。

(1) フォトクロミック分子を用いた有機半導体メモリ

我々は本研究開始より前に、光反応性フォトクロミック分子を、光ではなくキャリア注入で異性化反応させ、それを新しい有機半導体メモリとして応用することを提案してきた。その場合、分子上に注入された電子とホールが会う必要性があったが、今年度はさらに新しい高効率（低消費電力）異性化原理として、ホールだけで分子を開環異性化反応させることができることを実証した。図1左はホールによる異性化反応により、電流注入ポテンシャル障壁が増加して電流値が低下する様子を示したものである。電圧が低いほど、注入キャリア量に対する電流の半減期が短くなっている様子が分かるが、これは電圧が小さいほど分子におけるホールの滞在時間が長くなり、異性化確率が増大するためである。図1右に示す様に、先に提案した原理では異性化反応によりキャリアは消失するが、この新原理では一つのキャリア（ホール）で複数の分子を異性化反応させることができるだけでなく、さらに低電圧ほど高い効率で情報記録できるということを示しており、究極の低消費電力を実現するメモリデバイスの原理実証がなされたことになる。

この記録原理の実証に併せて、両キャリア（電子+ホール）注入の場合と、ホールのみでの注入を制御するためのデバイス構造の提案も行った。これにより、ホールだけによる異性

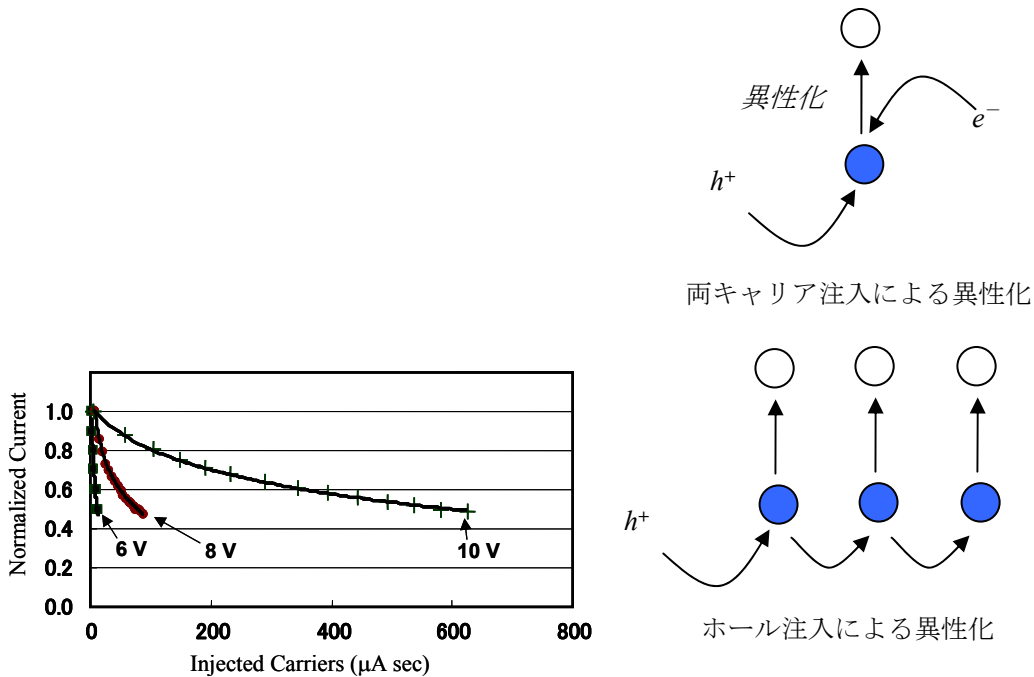


図1 ホール異性化による電流変化（左）と、両キャリア注入との比較模式図（右）

化反応（記録）と、両キャリア注入による逆反応（消去）を実現するデバイスの原理的可能性が見通せたといえる。

(2) ジアリールエテン分子の示す金属蒸気の堆積選択機能

昨年度はこの原理を用いた有機電子デバイス電極パターンのマスキング蒸着形成の実証を行い、有機 EL デバイスへの応用を実証したが、今年度は特にこの特異な現象の起源に迫る研究を行った。回折格子状に形成したジアリールエテン薄膜は、図 2 に示す様にその開環状態において徐々にその溝を埋めていく。一方閉環状態ではそのような変化は起こらず、溝形状は保持される。この事は、閉環体と比べ、開環体では分子間相互作用が弱く分子が動きやすい状態にあることを示している。このような変化を反映するマクロな物性値としては、アモルファス膜のガラス転移点 T_g がある。

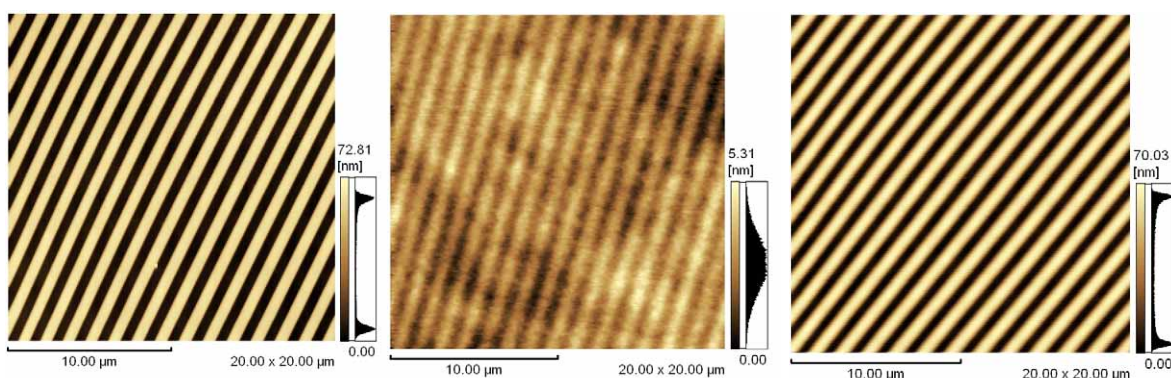


図 2 回折格子基板（左）、その上に開環体ジアリールエテン膜を形成したもの（中）及び閉環体ジアリールエテン膜を形成したサンプルの、表面 AFM 像

そこで、このジアリールエテンのバルクアモルファス状態の T_g を測定したところ、 Mg を堆積させない開環状態では T_g が室温付近であり、 Mg を堆積させる閉環状態では T_g が $100^{\circ}C$ 前後であることが判明した。 T_g と Mg 堆積性の一般性を調べるために、閉環体に対して基板温度を上げて Mg の堆積性を調べたところ、図 3 に示す様に、室温では Mg を堆積させる閉環体であっても T_g 付近までの基板温度上昇により Mg を堆積させなくなることが分かった。さらに様々な有機材料に対して、 T_g と Mg 堆積性の関連性を確認することができた。 T_g 付近の温度にある表面分子は活発な運動状態にあり、このことにより Mg 原子が跳ね返されることが、この現象の根本にあることが示されたといえる。

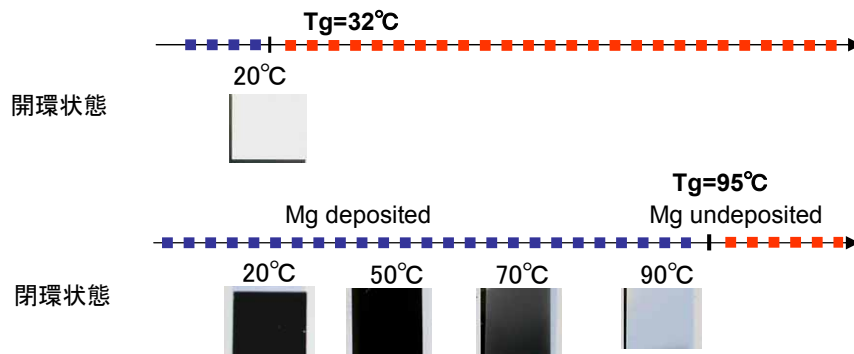


図3 ジアリールエテン膜の Mg 堆積性と基板温度の関係

(3) ジアリールエテン分子が自己組織化により形成する特異な結晶形態

有機材料の中でも多くの低分子材料は、適当な環境下で結晶化する。しかしながら、ジアリールエテン系分子の一部の薄膜で見られた、あまりにも特異で芸術的さえある結晶形態は、かつて観察されたことがない。それらは唐草模様や孔雀の羽と表現できる様な形態を示す。この発見を育てる試みには特別の重点化をしたい。

坂間 Gr

非線形発光現象の解明

励起電流値に対して、蛍光発光強度が非線形的に増大する特異的な現象（非線形発光現象）のメカニズムを解明し、この現象を利用した新しい発光体の開発に結び付けるのがこの研究のねらいである。この現象が主に凹凸のある酸化系絶縁体材料において発生することを考慮して、どのような凹凸の形状であれば発光するのかを系統的に探るため、酸化系絶縁体材料（チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) やチタン酸バリウム (BaTiO_3) など) で意図する形状をもつ微細構造を高精度に作製するための微細加工技術を確立した。今年度は、どのような微細な凹凸をもつ材料が発光し易いかを実際に確かめた結果、微細加工技術で形成した規則正しい凹凸では全く発光しないことがわかった。

そこで、従来実績のある、塗布沈殿法により金属基板上に形成した薄膜に傷をつけて凹凸をつけた材料に戻り、その薄膜の形成法や傷の形状にどのような条件が成り立てば発光が起こるのかを詳細に詰めることとした。その結果、極めて絶縁性の高い場所において特異的に発光が起こることを突き止めた。今後は、メカニズムの解明をさらに進めて、発光の本質に迫り、新たな発光材料を開発するための指針を提示することを最終目標とする。

Multiferroic 酸化物薄膜の物性と創成

Bi-遷移金属ペロフスカイト酸化物 (Bi-TMO) は磁性と強誘電性を併せ持つ

multiferroic 材料として注目されている。その中で集中的に研究されている BiFeO_3 薄膜を中心に、multiferroic 特性の向上と実用上の問題点の克服を目指して研究を進めている。特に、結晶性の向上とデバイスへの展開を考える上では、薄膜成長モードを層状成長に限ることが重要であると考え、①薄膜成長の出発点である酸化物基板表面を原子レベルで平坦化する技術の開発、②層状成長モードが実現する Bi-TMO 薄膜成長条件の割り出し、の 2 点を具体的な課題とした。 BiFeO_3 及び BiCrO_3 薄膜においては、この 2 点の課題をほぼクリアした。層状成長モードで作製した BiFeO_3 薄膜及び BiCrO_3 薄膜は、わずか 10nm 程度の極薄膜であっても有限の自発分極をもつという結果を得た。Multiferroic 特性を活用したメモリーデバイスを作る上で重要な成果である。今後実用化の過程で障害となる課題を克服しデバイス実現を目指す予定である。

辻井 Gr

本年度の研究計画書に記した様に、一種のワックスであるアルキルケテンダイマー (AKD : 図 1) が、その表面に自己組織 (自発) 的に形成するフラクタル構造形成の機構解明に関する研究を行った。前年度の研究で有力になった、AKD バルク相に原因があるという仮説に基づいて研究を進めた。表面現象に原因があるとする仮説については、可能性が低いと思われたので研究実施を見送った。

1) トリグリセリド油脂のフラクタル表面形成

AKD の融液から結晶が析出する際に、「一部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」という仮説を検証する研究を行った。その目的のために、融液から析出する結晶が準安定相で、その後安定相に転移することがよく知られているワックスであるトリグリセリド油脂を取り上げ、AKD と同様にフラクタル表面を形成するかどうかを検討した。トリグリセリド油脂は、融液から結晶化すると、先ず α 相と呼ばれる準安定相が出現し、それが時間の経過とともに熱力学的に安定な β 相に転移する。その過程で油脂の表面は粗くなって白化し、チョコレート業界では「ブルーミング現象」として嫌われている。この粗い表面の構造がフラクタルであるかどうか、また AKD と同様の超撥水性を示すかどうかを検討した。

図 2 に、トリストアリン表面上における水の接触角の時間依存性を示す。融液から結晶化した直後の表面では、接触角は 110° 程度であるが、時間経過とともに大きくなり、遂には超撥水性を示す様になる。超撥水性を示すまでの時間は温度に依存し、温度が高い程短い。類似の結果は、トリパルミチンとトリミリスチンにおいても観察された。超撥水性を示す様になったトリストアリン表面の電子顕微鏡像を、図 3 に示す。表面には激しい凹凸構造があり、解析の結果、フラクタル構造であることが解った。因みに、結晶化直後の表面は平らで、先述の様に接触角も小さい。

上記の接触角と表面構造の時間変化が、トリグリセリドの準安定結晶相から安定相への転移が原因であることを示すため、X-線結晶構造回折の測定を行った。時間とともに温度

も上昇させ、相転移の速度を促進して観察した。図4に、その結果を示す。トリパルミチンおよびトリステアリンの結果はともに、 α -相結晶 ($2\theta = 21.5^\circ$ に主ピーク) から β -相 ($2\theta = 19.3^\circ$ に主ピーク) への転移を見事に示している。この結果より、トリグリセリドのフラクタル表面の形成が、準安定相から安定相への結晶間相転移によるものであることが明らかになった。更に、図5にはDSCの結果を示す。結晶化直後の試料 (α -相結晶) は、 55°C 付近に吸熱ピークを持ち、その後発熱過程を経て、 70°C 付近にもう一つの吸熱ピークを有する。ところが、超撥水性を示す様になった試料や長時間 (1年以上) 放置された試料は、 70°C 付近の吸熱ピークしか示さない。準安定相の結晶の融点は常に安定相の融点より低いことを考えると、結晶化直後の試料のDSC曲線は、 α -相結晶が先ず 55°C 付近で融解し、その後安定な β -相に一旦転移し、更に 70°C 付近でその β -相が融解したことを示している。超撥水性を示す様になった試料や長時間放置された試料は、初めから安定な β -相なので、 70°C 付近の融点のみが現れる。これらの結果からも、トリグリセリドを融液から結晶化させる場合には、先ず準安定相が出来、それが時間経過とともに安定相へ転移することが確認される。

2) AKDのフラクタル表面形成過程の追跡

AKDワックスを使って、上記のトリグリセリドに対して行ったのと同じ実験を遂行した。その結果は、トリグリセリドの場合と殆ど同じであった。図6に、一つの例としてDSC曲線の結果を示す。結晶化直後の試料には、低温側 ($41-42^\circ\text{C}$) 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。これは、基本的にトリグリセリドの場合と同じ結果であるが、唯一異なる点は、低温側のピークが小さいことである。トリグリセリドの場合は、融液から出来る最初の結晶は全て準安定な α -相結晶であるが、AKDの場合には、その一部だけが準安定相になっている様にみえる。一部の結晶の準安定相から安定相への転移が、表面全体の構造をフラクタルにするメカニズムとはどんなものか、大変興味深いが発現時点では不明である。

昨年度の報告書に記した様に、DSC曲線の融解ピークの前に見られる小さな発熱ピークの直後に、X線ピークの強度が急激に大きくなる。もしこの発熱ピークが準安定相から安定相への転移によるものだとすれば、わずかに混ざっている準安定相の結晶が安定相に転移する時に、残り大部分の安定相結晶の規則性が向上するということになる。そのメカニズムとはどういうものかという点も大変面白い。

3) 今後の課題

これまで述べてきた結果から、AKDおよびトリグリセリド・ワックスのフラクタル構造表面が自己組織 (自発) 的に形成される機構が、準安定結晶相から安定結晶相への転移にあることが明らかになった。来年度は、このメカニズムを更に確かなものにする研究を展開する。具体的には、次の研究を行う。

- 広範なワックスへの研究の展開：多数のワックスについて検討し、準安定相から安定相への相転移がないワックスはフラクタル構造を形成しないかどうかを調べる。
- **Tempering** 操作の効果検討：準安定結晶相を形成するワックスに対して、準安定相を形成させず融液から直接安定相に転移させて、フラクタル構造が現れないことを確認する。
- ワックスの混合系の検討：AKD において一部の結晶のみが準安定相から安定相へ転移し、それが表面全体のフラクタル構造形成の原因になっている。このメカニズムを明らかにするため、ワックス全体が準安定相から安定相に転移するトリグリセライドに、準安定相が存在しないワックスを混合し、その相挙動と表面構造の関係を調べる。
- 自己組織的フラクタル構造形成の計算科学的な研究：準安定な結晶相から安定な結晶相への転移の分子論的機構を明らかにするために、計算科学的な研究を行う。

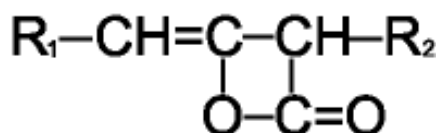


図1：AKDの化学構造
(R₁, R₂は共に *n*-C₁₆)

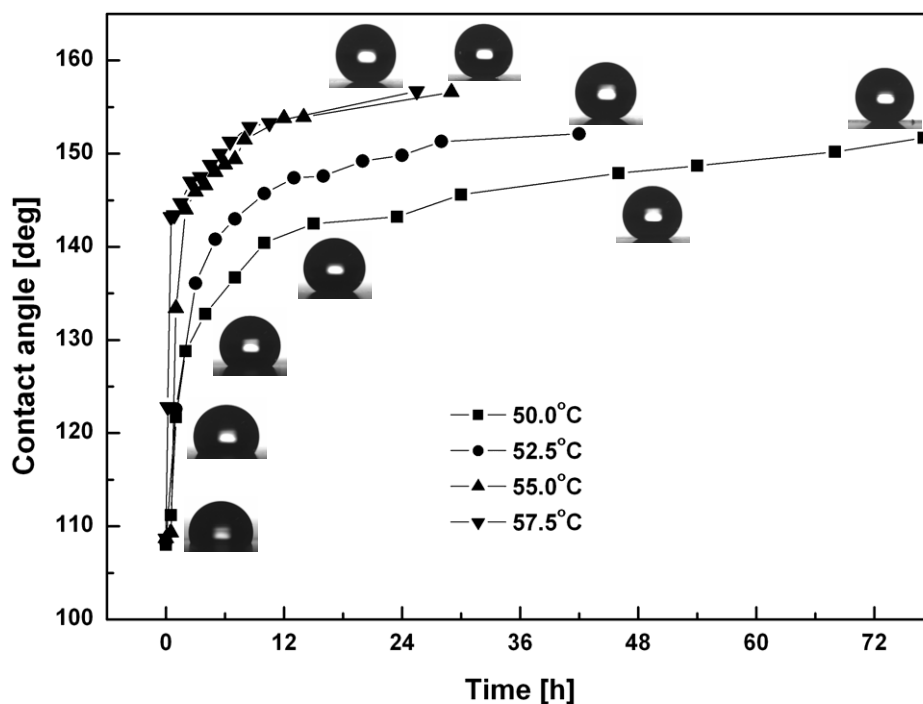


図2：トリステアリン・ワックス表面上における水の接触角の時間依存性。融液から結晶化した直後の接触角は110°程度であるが、時間経過とともに大きくなり、遂には超撥水性を示す。超撥水性を示すまでの時間は、温度が高い程短い。

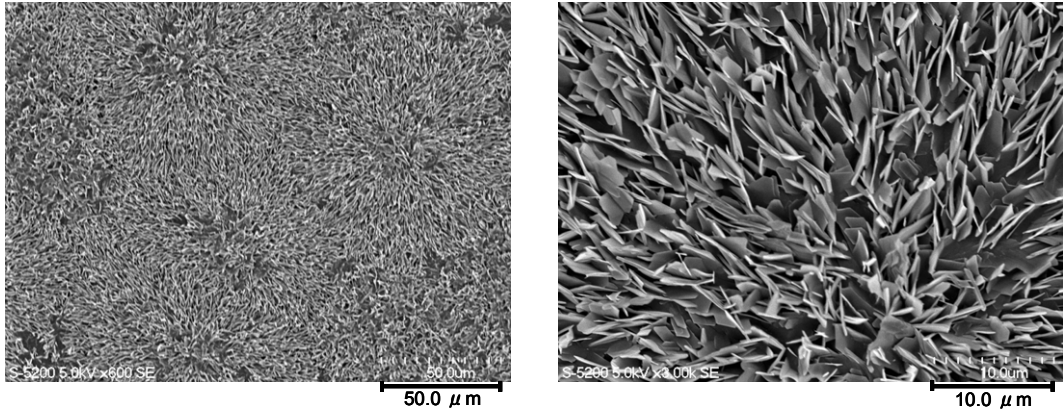


図 3 : 超撥水性を示すトリステアリン・ワックス表面の電子顕微鏡像。

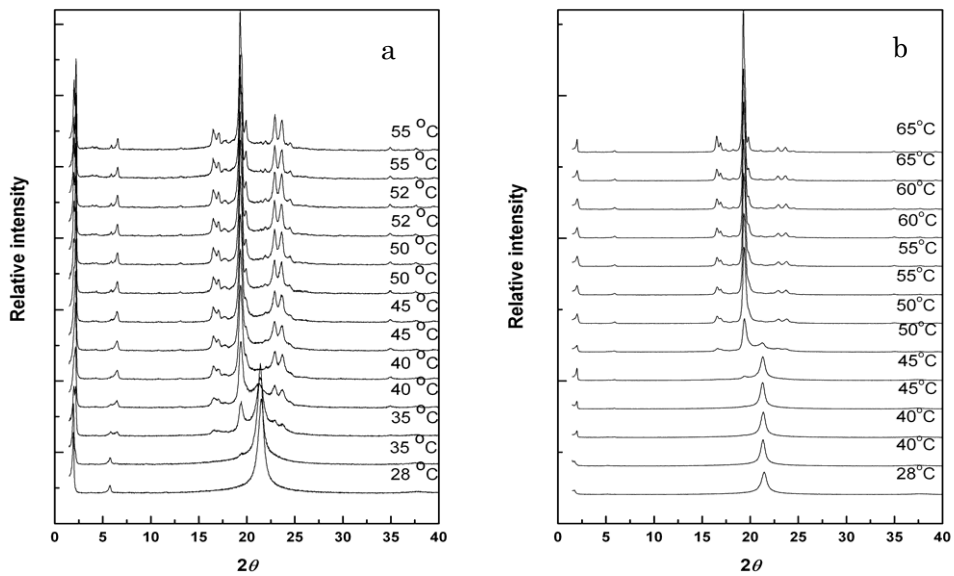


図 4 : トリパルミチンおよびトリステアリンの X-線回折パターンの変化。図中に示した各温度に 10 分間保持した後に測定し、その後 2°C/分の速度で温度を上昇した。同じ温度に 2 本のチャートがあるのは、同じ測定を、2 時間後にもう一度行った結果である

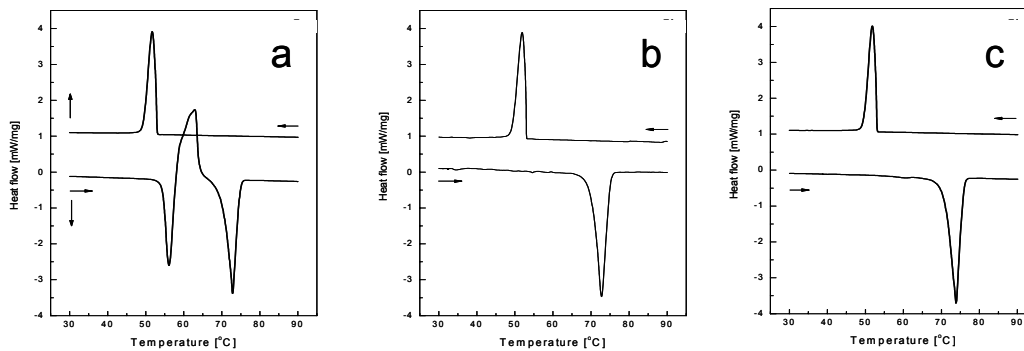


図5：トリストアリンのDSC曲線。aは結晶化直後の試料（ α -相結晶）、bは超撥水性を示す試料、cは長時間（1年以上）放置された試料

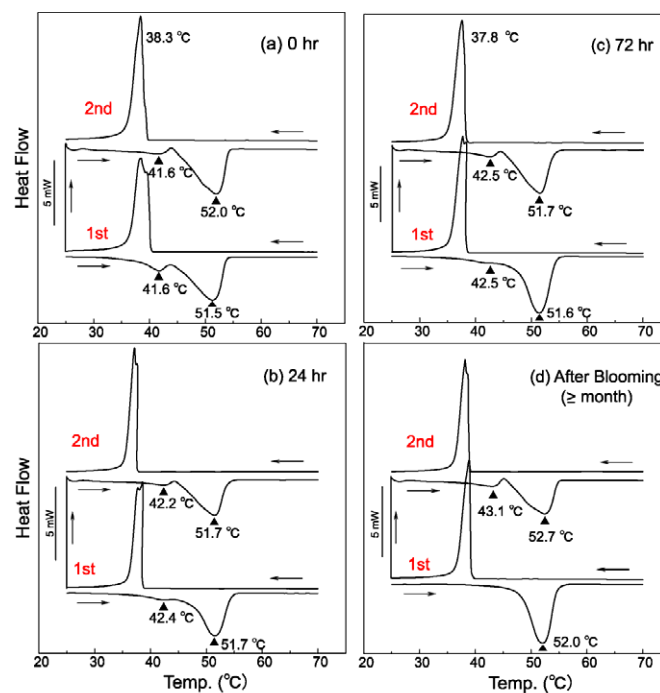


図6：AKDの融解挙動のDSCによる解析。結晶化直後の試料には低温側（41–42°C）に小さな融解ピークが見られるが、時間経過とともに小さくなり、最後にはなくなって52°C付近の高温側のピークのみとなる。

3. 研究実施体制

(1)「中村」グループ

① 研究者名

中村 振一郎(株三菱化学科学技術研究センター 計算科学技術室長)

② 研究項目

・量子ダイナミクスとゆらぎ解析

(2)「関野」グループ

① 研究者名

関野 秀男(豊橋技術科学大学 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

(3)「内田」グループ

① 研究者名

内田 欣吾(龍谷大学 教授)

② 研究項目

・近接場と分子系の自己組織化

(4)「辻岡」グループ

① 研究者名

辻岡 強(大阪教育大学 教授)

② 研究項目

・有機機能分子の光物性

(5)「辻井」グループ

① 研究者名

辻井 薫(北海道大学 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

(6)「坂間」グループ

① 研究者名

坂間 弘(上智大学 教授)

② 研究項目

・表面界面の光物性

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Satoshi Yokojima, Kenji matsuda, Masahiro Irie, Akinori Murakami, Takao Kobayashi and Shinichiro Nakamura
“Characterization of Cationic Diarylethene by Electron Spin Resonance and Absorption Spectra—Ratio of Open/Closed—Ring Isomers”, *J. Phys. Chem. A*, 110, 8137–8143 (2006).
- Kenji Matsuda, Satoshi Yokojima, Yoshihisa Moriyama, Shinichiro Nakamura, and Masahiro Irie
“Direct Observation of Cation Radicals of a Diarylethene during Oxidative Ring-opening Reaction”, *Chemistry Letters* Vol. 35, No.8 (2006).
- Ken Tasaki, Katsuya Kanda, Takao Kobayashi, Shinichiro Nakamura, and Makoto Ue
“Theoretical Studies on the Reductive Decompositions of Solvents and Additives for Lithium-Ion Batteries near Lithium Anodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (12) A2192–A2197 (2006).
- Masayoshi Mikami, Kyota Uheda, and Naoto Kijima
“First-principles study of nitridoaluminosilicate CaAlSiN_3 , *Phys.stat.sol. (a)* 203, No11, 2705–2711 (2006).
- Shinichiro NAKAMURA, Katsuya KANDA, Patrick TURCOTTE, Hiroaki ITAGAKI, Masayoshi MIKAMI, Yoshinori HARA, Yasuyo SAITO, Koshi SASAKI, Takeshi MATSUOKA, Makoto TEDUKA, Toshiyuki SUZUKI, Yutaka MORI, Kazuhiro TANABE, Jun TAKAHARA and Tohru SETOYAMA
“On the Mechanism of the Beckmann Rearrangement, A Molecular Orbital Study
Studies in Surface Science and Catalysis, (Elsevier 2007, in press).
- Tuyoshi Fukaminato, Tohru Uemoto, Yasuhide Iwata, Satoshi Yokojima, Mitsuru Yoneyama, Shinichiro Nakamura, and Masahiro Irie
“Photochromism of Diarylethene Single Molecules in Polymer Matrices”, *Journal of the American Chemical Society*, in press.
- T. Kobayashi, M. Shiga, A. Murakami, S. Nakamura,
“Ab initio study of ultrafast photochemical reaction dynamics of phenolblue”, *Journal of the American Chemical Society*, in press.
- Tomonari Sumi and Hideo Sekino
“An interaction site model integral equation study of molecular fluids explicitly considering the molecular orientation”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, No. 03, 034509 (2006).
- Tomonari Sumi and Hideo Sekino
“A crossover from metal to plasma in dense fluid hydrogen”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, No. 19, 194526 (2006).

- Hideo Sekino, Yasuyuki Maeda, Muneaki Kamiya and Hirao Kimihiko
 "Polarizability and second hyperpolarizability evaluation of long molecules by the density functional theory with long-range correction", *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, No. 01, 014107 (2007).
- T. Tsujioka, N. Iefuji, A. Jiapaer, M. Irie, S. Nakamura
 "Hole-injection isomerization of photochromic diarylethene for organic molecular memory"
Appl. Phys. Lett. 89, 222102 (2006).
- H. Yan, K. Kurogi and K. Tsujii
 "High Oil-Repellent Poly (alkylpyrrole) Films Coated with Fluorinated Alkylsilane by a Facile Way", *Colloids Surfaces A*, 292, 27-31 (2007).
- K. Kurogi, H. Yan, H. Mayama and K. Tsujii
 "Super water-repellent poly(alkylpyrrole) films having environmental stability", *J. Colloid Interface Sci.* (2007, in press).
- X. Chen, H. Mayama, G. Matsuo, T. Torimoto, B. Ohtani and K. Tsujii
 "Effect of Ionic Surfactant on the Iridescent Color in Lamellar Liquid Crystalline Phase of a Nonionic Surfactant", *J. Colloid Interface Sci.*, 305, 308-314 (2007).
- W. Fang, H. Mayama and K. Tsujii
 "Spontaneous Formation of Fractal Structures on Triglyceride Surfaces with Reference to Their Super Water-Repellent Properties", *J. Phys. Chem. B*, 111: 564-571 (2007).
- 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*, 284-285, 490-494 (2006).
- J. Ozawa, G. Matsuo, N. Kamo and K. Tsujii
 "Separated Organized-Polymerization of an Amphiphilic Monomer and Acrylamide in One-Pot Reaction", *Macromolecules*, 39 (23), 7998-8002 (2006).
- H. Mayama and K. Tsujii
 "Menger sponge-like fractal body created with a novel template method", *Journal of Chemical Physics*, 125, 124706-1-124706-9 (2006).
- X. Chen and K. Tsujii
 "A Novel Hydrogel Showing Super-Rapid Shrinking but Slow Swelling Behavior", *Macromolecules*, 39 (25), 8550-8552 (2006).
- Takata, M. Saito, S. Yokojima, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie, K. Uchida,
 Micrometer-Scale Photochromic Recording on an Amorphous Diarylethene Film and Nondestructive Readout using Near-Field IR Light, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 7114-7120 (2006).

- K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, M. Irie
Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene
Microcrystalline Surface (Selected as a Hot Paper and Newsworthy), *Angewandte Chemie
International Edition*, 45, 6470–6473 (2006).

(2) 特許出願

平成 18 年度特許出願：2 件（CREST 研究期間累積件数：10 件）