

Surface Chemistry

川合研究室へようこそ

2006 年度版



国立大学法人・東京大学大学院
新領域創成科学研究科・物質系専攻
(千葉県柏市)



独立行政法人・理化学研究所
川合表面化学研究室 (埼玉県和光市)

川合研究室へようこそ

表面では、私たちが慣れ親しんだバルクの性質とは大きく異なる物性を数多く見ることができます。私たちは、表面に形成される低次元ナノ構造の物性および、固体表面における化学反応に関して、局所プローブを用いた表面解析手法を駆使して、研究を行っています。近年は特に、ナノメートル領域の新規機能発現に着目し、金属表面における単一分子の振動励起とそれに伴う化学反応、分子個々の伝導性、金属原子のナノワイヤーを作製しその物性を探索する研究などを、走査トンネル顕微鏡や光電子分光法を用いて行っています。また固体表面に形成した氷表面などのソフトマテリアルに関する研究にも着目しています。

研究リーダーからのメッセージ

化学式を描くように、個々の分子をつまみ上げ、動かし、そして化学反応により別の分子に変換すること。化学者が長年抱いていた夢が現実となりました。科学は予想を超える勢いで進歩します。その進歩を支えているのが、化学者の夢です。夢を叶えるには、しっかりとした科学の基礎・技術開発への弛まぬ努力等、小さい発見の積み重ねと大きな夢を信じて進む勇気が必要でしょう。小さな発見も楽しいものです。

2005年5月 川合眞紀

当研究室では学生およびポスドクを、以下の方法で受け入れています。研究場所は、**東大・柏キャンパス (千葉県柏市)** 及び**理化学研究所 (理研：埼玉県和光市)** です。ご興味のある方は、ご遠慮なくご連絡下さい (連絡先は裏表紙に)。

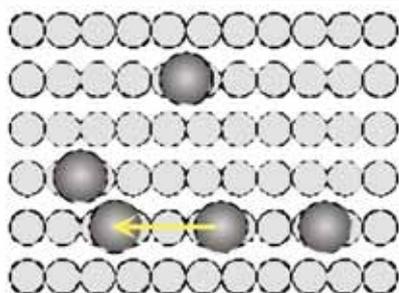
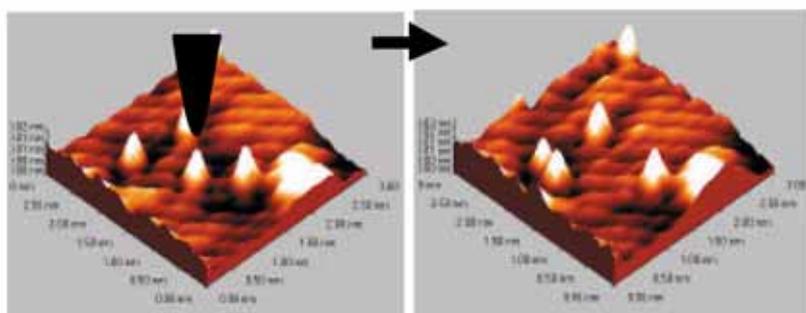
1. **学部4回生**：東京大学工学部・応用化学科より、毎年4~5名を受け入れています。
2. **修士課程学生**：東京大学大学院新領域創成科学研究科・物質系専攻および工学研究科・応用化学専攻より、受け入れています(2005年度実績：7名・うち、他大学学部卒業者が4名)。修士課程の入学試験は、毎年8月にあります(出願は7月)。
3. **博士課程学生**：上記研究科 (第一次審査:8月下旬) をはじめ、全国の大学院から学生を受け入れています。理研では、「ジュニア・リサーチ・アソシエイト (JRA)」という制度があり、月々の謝金を受けながら研究を進めることができます(募集は、毎年10月頃から11月頃；採用決定は翌年の1月)。
4. **ポスドク**：協力研究員および基礎科学特別研究員 (以上、理研)、あるいは日本学術振興会 (学振) 特別研究員 (以上、東大もしくは理研) による採用を行っています。協力研究員を除いて、毎年5月に申請時期を迎えます。基礎科学特別研究員の審査結果発表は毎年8月頃、学振の審査結果発表は毎年10月頃です。

川合研究室での最近の主な研究成果

◆ 走査トンネル顕微鏡 (STM) による「単一分子化学」の開拓

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、単なる「原子・分子を観察する」ために用いるだけでなく、「1個の分子を自在に動かす」、「1個の分子に化学反応を促す」、「1個の分子の化学的診断を行う」という付加価値の伴った、優れた実験ツールであると言えます。私たちはこの手法で、「ナノケミストリー」や「ナノエレクトロニクス」、あるいは「ナノバイオロジー」の一時代を切り拓きたいと考えています。

(1) 分子を動かす新しい手法の開発



トンネル電子を注入し、分子の内部振動を励起すると、分子が金属表面上を移動することができます

将来への波及効果

分子を並べることにより構築される、分子回路への応用が期待されます。従ってこの技術は、個々の原子・分子を電子素子材料として用いる、「ナノ・エレクトロニクス」への道を切り拓くものとして期待されます。

主な成果公表

論文掲載 Science **295** (2002) 2055.

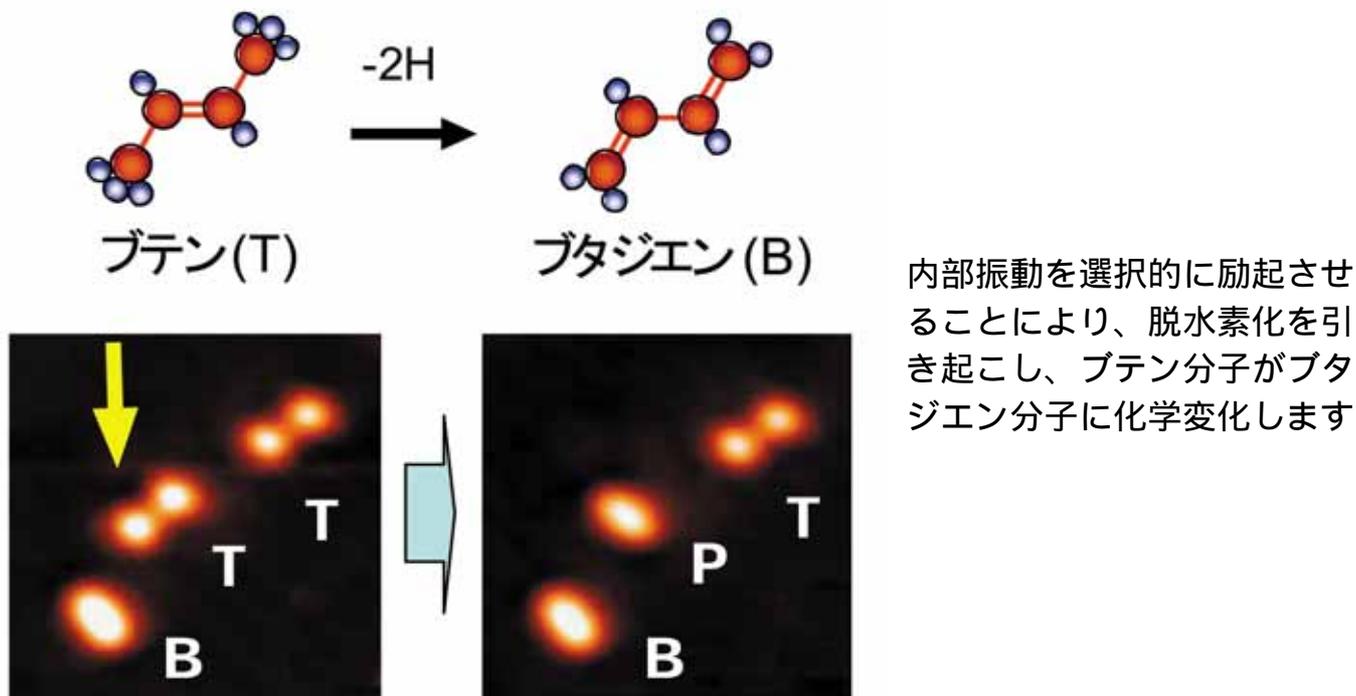
研究の概要

走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、パラジウム金属表面上に吸着させた一酸化炭素分子にトンネル電子を注入し、分子の内部振動を励起することにより、分子を金属表面上で移動させることに成功しました。さらに、銅表面では、吸着分子との結合力が弱いため、移動が起きやすいと考えられますが、実際には内部振動が励起されても、移動エネルギーとして有効に伝達されず、分子の移動が起こらないことを理論的に明らかにしました。

(2) 単一分子の化学反応を選択に行うことに成功

研究の概要

走査トンネル顕微鏡を用いて、パラジウム金属表面上に吸着した単一ブテン分子にトンネル電子を注入し、内部振動を選択的に励起させることによって、脱水素化によるブテン分子からブタジエン分子への化学変化を引き起こすことに成功しました。さらに化学変化の前後の様子を走査型トンネル顕微鏡で可視化することにも成功しました。



将来への波及効果

例えば生体分子において、その特定箇所を化学的に改変するなどの「分子操作」への研究展開が考えられ、「ナノバイオロジー」の分野を開拓することが期待できます。

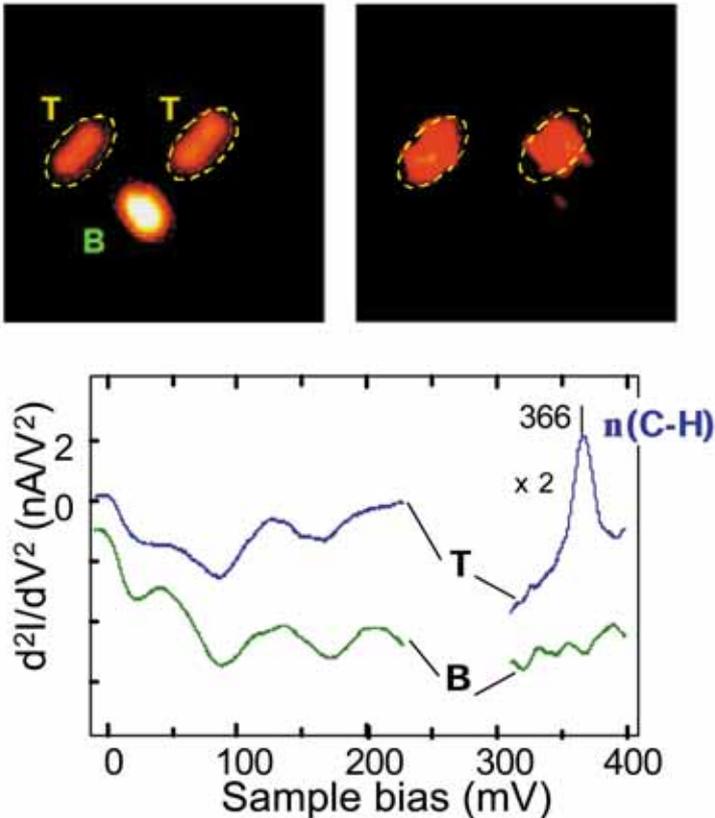
主な成果公表

論文掲載 Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 126104.

(3) 単一分子の化学種の識別 (単一分子分光)

研究の概要

走査トンネル顕微鏡を用いて、パラジウム金属表面上に吸着した複数の種類の炭化水素分子の一つ一つに対してトンネル電子を注入し、分子固有の内部振動を励起させることによって発生する微弱な信号変化を検知することで、それぞれの分子の化学分析を行うことに成功しました。さらに、分子振動の分子内空間分布を可視化することにも成功しました。



単一分子の内部振動を活性化し、それに伴う微弱な信号変化を検知することによって、単一分子の化学分析を実現しました

将来への波及効果

この技術は、さまざまな物質において、その局所部分の特性を評価する際に大きな効果を発揮すると期待できます。例えば先の研究例で述べた「分子回路」の構築の際には、欠陥部分が存在しないか、などの指標を与えてくれます。

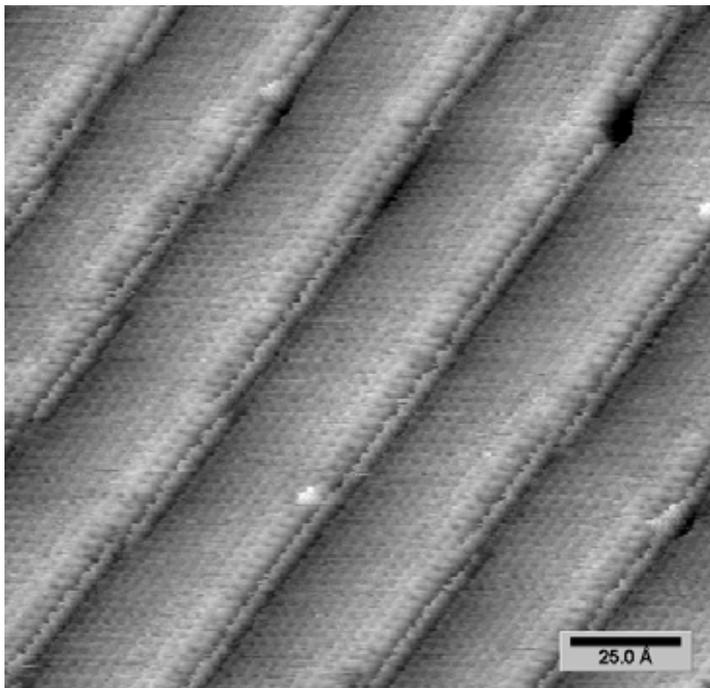
主な成果公表

論文掲載 J. Phys. Chem. **120** (2004) 7249.

これらの研究を詳しくお知りになりたい方は、金有洙 (e-mail: ykim@riken.jp) まで、ご連絡下さい。

◆ 固体表面に吸着したナノ・サイズからなる金属の物性

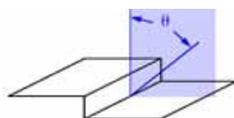
(1) 低次元物性物理の探索: 金属単原子鎖の創製



金(455)表面上に形成された鉄の単原子鎖。傾斜ステップ基板への自己組織化により、遷移金属の単原子鎖の形成に成功しました

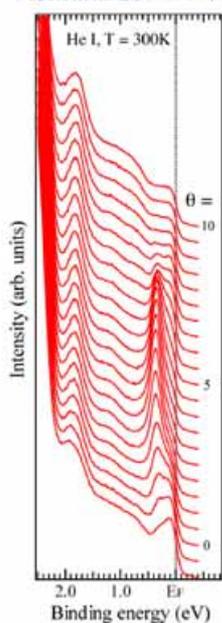
研究の概要

吸着種に対するポテンシャルが周期的に変化する傾斜ステップ基板上に、遷移金属を微量蒸着してステップ端に自己組織化させることで、長距離コヒーレンスを保った状態で平行に走る単原子鎖を、構造制御性良く形成することに成功しました。また、角度分解型光電子分光やX線磁気円二色性測定から、形成された一次元構造が、三次元バルク結晶とは全く異なる電子状態、磁氣的性質を示すことが明らかになりました。この研究から、低次元化により、金属を全く新しい材料に変換出来ることを示すことに成功しました。



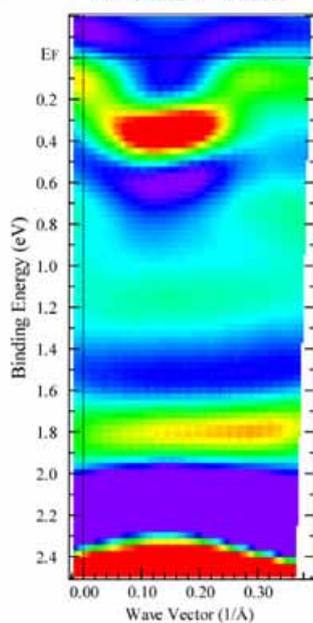
ステップに垂直方向

角度分解光電子スペクトル

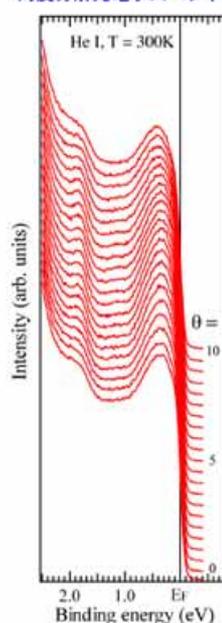


清浄なAu(788)面

バンド構造 (二次微分)

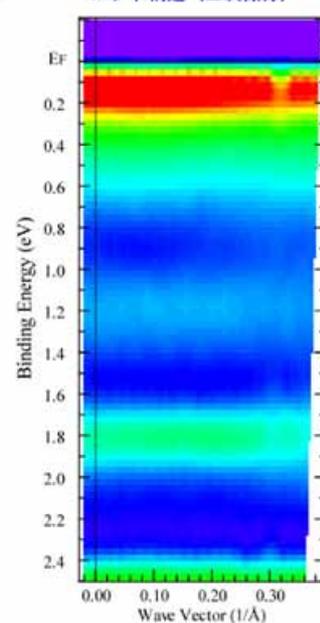


角度分解光電子スペクトル



Feを0.08ML蒸着したAu(788)面

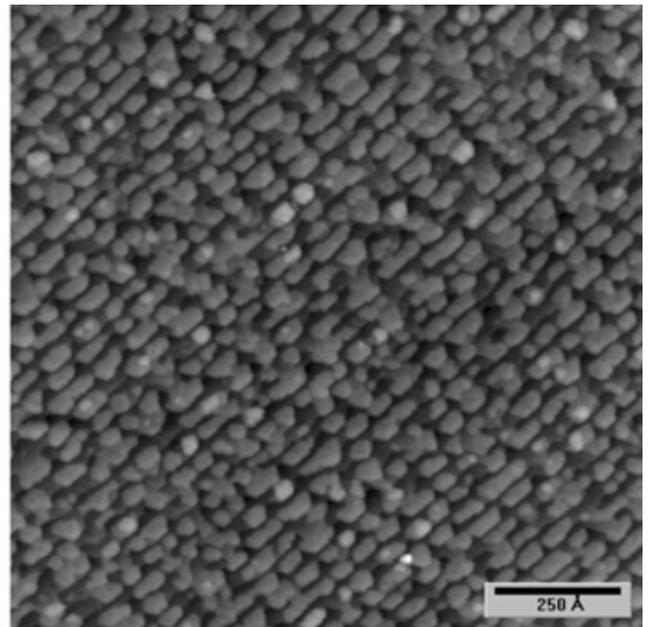
バンド構造 (二次微分)



金(788)面でステップと垂直方向に測定した、角度分解光電子スペクトルとバンド分散を図に示します。まず清浄表面では(図の左半分)、定在波に対応する平坦なバンドが観察されます。鉄 (Fe) を0.08 ML蒸着すると(図の右半分)、Fe3d に対応する分散を示さない強い一次元性を有したバンド構造が現れます。この現象は**バルクの鉄とは全く異なる、低次元性に由来する新しい物性**が存在することを示しています。

将来への波及効果

今回、原子スケールの構造制御を伴った低次元化により、金属の新奇な性質を引き出すことが実際に可能であることが示されましたが、この結果はまだ氷山の一角と考えられ、現在、現代の錬金術に繋がるような面白い物性を発現する金属と基板の組み合わせを探索しているところであります。



金(788)面上に0.6 MLのコバルトを蒸着した表面のSTM像

主な成果公表

論文掲載 Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 096102.

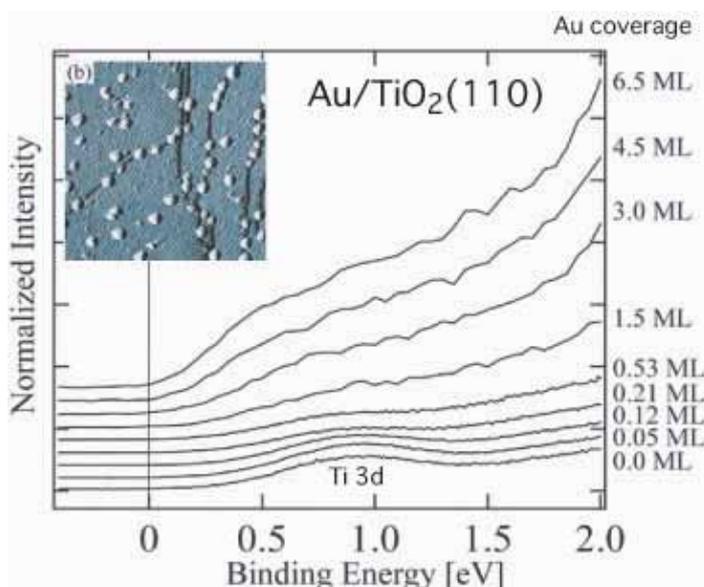
その他 米国の電子ジャーナルVirtual Journal of Nanoscale Science & Technology
2004年・3月15日号に論文の紹介記事が掲載されました。

この研究を詳しくお知りになりたい方は、南任真史 (e-mail: nantoh@riken.jp) あるいは白木将 (tshiraki@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp) まで、ご連絡下さい。

(2) 担持金クラスター触媒における活性発現機構の解明

研究の概要

金は、貨幣や装飾品での使用からも分かるように、化学的に不活性な金属であると見なされてきました。その為化学物質との相互作用が必要である触媒作用は、ほとんど期待できないと、長い間考えられていました。しかしそのような金も、ナノサイズ化（3 nm程度）され、二酸化チタンなどに固定化すると、突如として触媒作用を示すという驚くべき現象が報告されています。しかもこの触媒作用は、白金などのそれよりも非常に高い活性を示します。つまり、不活性なはずの金が劇的に性質を変化させ、非常に活性の高い金属に変化するのです。この予想できなかった金の触媒作用を理解する為に、これまでに多くの研究が実験、理論双方から検討され、幾つかの仮説が提案されていますが、その理由は完全に分かっていません。



図に金(Au) / 二酸化チタン(TiO₂)のフェルミレベル付近の電子状態を示します。AuをTiO₂に蒸着していくと、表面に存在するTi3d電子が徐々に消失していく様子が観測されました。この結果は、Ti3d電子がTiO₂から金へ移動する様子を示しています。TiO₂上のAuナノクラスターの電子状態は、これまで完全には分かっていませんでしたが、この結果からTi3d電子移動による、Auクラスターの負帯電化を明らかにしました。

金クラスターのサイズが小さくなりナノサイズ化されると、この電子移動の効果が顕著になり、触媒作用に深く関わっていることが考えられます。

この研究がもたらす波及効果

金の触媒作用の発見は、これまでに培われてきた触媒、あるいは化学の歴史的な知識と経験の積み重ねを大きく覆す事実です。そのため、この発現機構を明らかにすることは、触媒、あるいは化学反応とは一体何なのか、その原点を踏み入るものであり、これまでに予想も出来なかった触媒や化学反応を産み出す、新規な化学の概念を創出することにつながるといえます。現在、将来的に重要になる

と考えられている環境やエネルギーの産業において、不活性な物質を分解し、有効な物質に変換する触媒の発展が急務ですが、既存の理論からその触媒作用が期待できる物質では活性が不十分など様々な問題を抱えています。しかし、そこに全く新たなアイデアが提案できれば、それらの問題を解決する糸口を提供できると考えています。また、学術的には、これまでに完全に不活性であると思われていたものが、実は非常に活性であるという単純さ・明確さから、その機構を明らかに出来れば、科学者のみならず、一般的にも普遍性の高い新たな知的財産を世界中に発信することになります。この新たな知的財産の発信は、人々の知的好奇心を促し、科学への興味を高めるものになると期待できます。このように金の触媒作用の機構解明は、産業へはもちろん、学術的な科学の歴史に対しても、大きな波及効果をもたらすものと期待しています。

主な成果公表

論文掲載 Surf. Sci. **566-568** (2004) 1012.

その他 現在の研究トピックスを含めた研究成果を、産官学のナノテクノロジー研究関係者が一堂に会した「NanoTech2005」(2005年3月:東京・有明)において報告を行い、発表後様々な方面から大きな反響を頂きました。

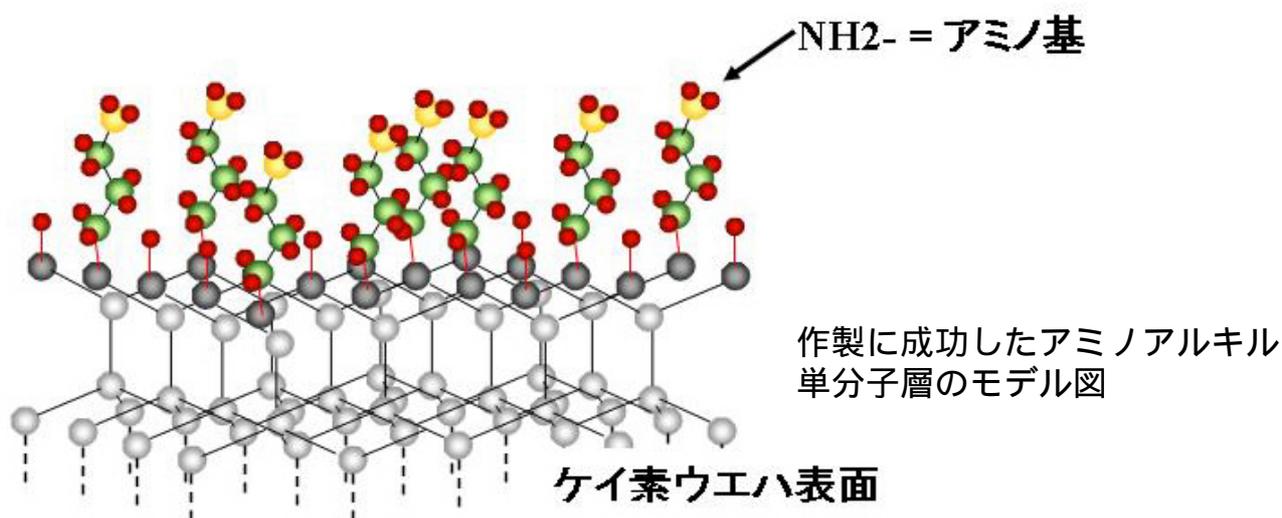
この研究を詳しくお知りになりたい方は、加藤浩之 (e-mail: hirokato@riken.jp) まで、ご連絡下さい。

◆ 機能性有機分子膜の特性評価

(1) 半導体表面上の有機単分子層の作製

研究の概要

現代の主要デバイス材料であるケイ素 (シリコン) ウエハ表面に、種々の機能性有機単分子吸着層を作成するため、表面科学分野では全く新しいアプローチである有機合成手法を用いて、目標とする単分子層の作成に成功しました。シリコン(111)ウエハ表面のダングリングボンドを完全に終端するメチル単分子層は、理想的な 1×1 格子を形成し、高い安定性・電導度を示しました。また純粋なアミノアルキル吸着種の作成と、構造の精密な決定にも成功しました。



将来への波及効果

1. 近未来ナノリソグラフィー: ある特定の位置に存在する分子のみに、物理的・化学的に修飾および加工を施し、半導体表面上に「ナノ・パターンング」を形成できる期待が持てます。
2. バイオセンサーに不可欠な材料提供: 上端に存在するアミノ基 (図参照) の機能により、タンパク分子やDNA分子の固定化が可能となります。

主な成果公表

論文掲載 J. Chem. Phys. **121** (2004) 10660、 特願 2004-74687

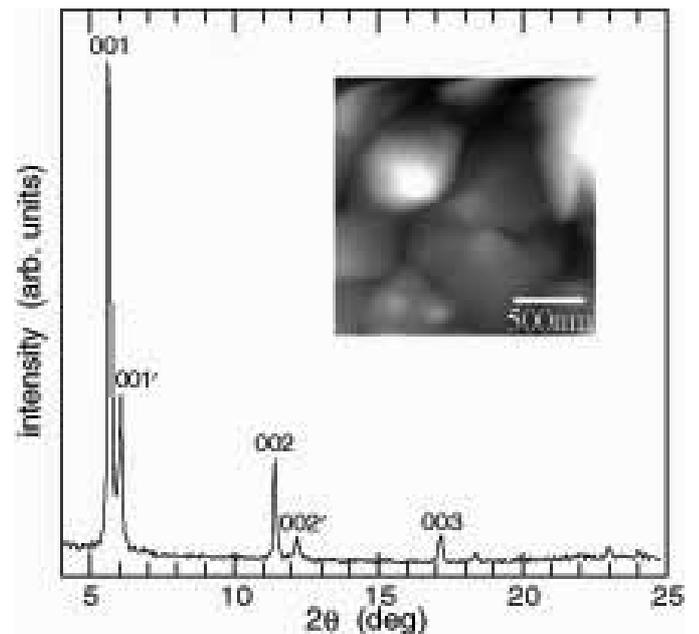
この研究を詳しくお知りになりたい方は、山田太郎 (e-mail: tayamada@riken.jp) まで、ご連絡下さい。

(2) バッファ層制御による有機分子伝導性薄膜の結晶成長

研究の概要

従来の半導体デバイスとの融合を考慮し、シリコン基板上での有機分子(ペンタセン)伝導性薄膜の結晶成長を吟味しました。バッファ層を選び、膜分子の拡散を促進することで、低温でより良質な薄膜結晶を得ることを確認しました。

バッファ層の上に成長させた有機分子伝導性薄膜: X線回折(右図)および原子間力顕微鏡像(挿入図)



将来への波及効果

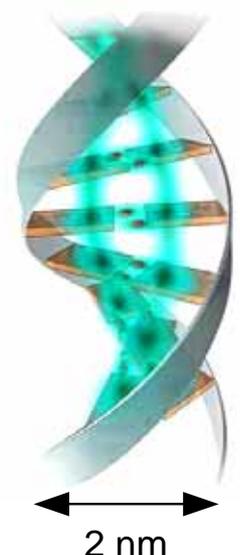
EL材料を始めとする、「有機分子デバイス創成」における特性向上を図る上で、本研究はその良質な薄膜作製手法を提案し、今後のこの分野における更なる進展が期待できます。

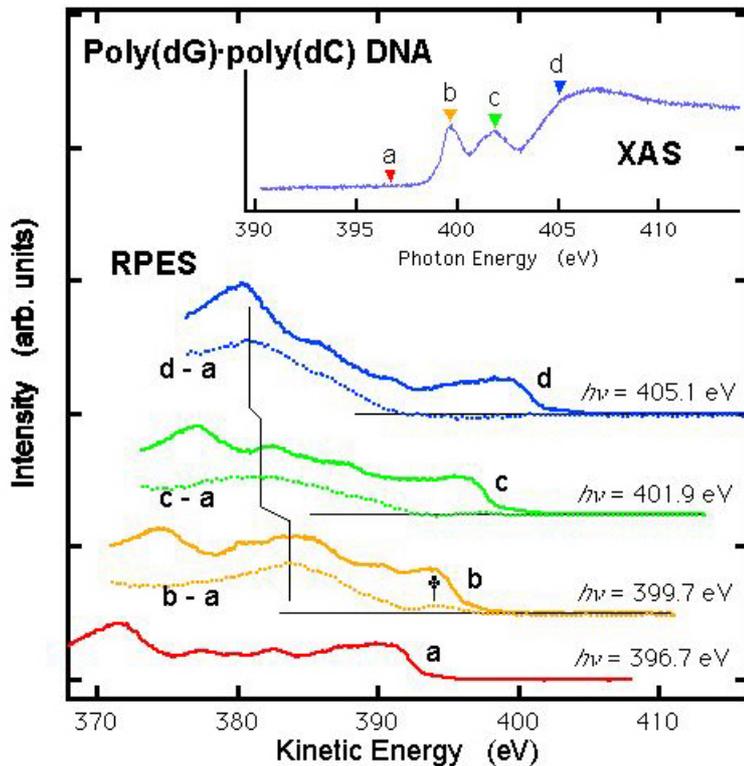
この研究を詳しくお知りになりたい方は、加藤浩之 (e-mail: hirokato@riken.jp) まで、ご連絡下さい。

(3) 電気伝導ワイヤーとしてのDNA分子特性評価と制御

研究の概要

単分子デバイスにおける信号の授受には、分子と既存の集積回路を結ぶ機構が必要であり、分子ワイヤーに関する研究が数多くされています。その中でDNA分子は、分子軸方向に電荷を流すことが知られ、有力な候補とされています。我々は、DNA分子の電子状態計測から、電荷注入によって変化する電気伝導のメカニズムを突止め、特性制御に関する指針を与えました。





DNA分子の共鳴光電子分光スペクトルを左に示します。スペクトル中のオージェ成分 (Kinetic energy = 380 eV 付近) は、励起する内殻電子のエネルギーに依存してシフトする様子が観察されます。このことは、励起された電子が、ある有限の時間、「行き着く先」である分子の非占有側分子軌道に滞在することを示しています。

将来への波及効果

本研究を始めとする電子状態計測の観点から、DNA分子内における電気伝導メカニズムを解明することができました。私たちのこの研究アプローチは、今後の分子ワイヤー開発において、その有力な評価手法としての期待を担っていると考えています。

主な成果公表

論文掲載 Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 086403.

その他 分子科学研究所・極端紫外光研究施設を利用した、最も優れた研究の一つとして評価され、実験結果が掲載されました。(2004年度分)

この研究を詳しくお知りになりたい方は、加藤浩之 (e-mail: hirokato@riken.jp) まで、ご連絡下さい。

研究室の構成 (2006年6月現在)

(研究室リーダー) 川合 眞紀 (理博)

(東京大学大学院新領域創成科学研究科教授,
独立行政法人理化学研究所・川合表面化学研究室・招聘主任研究員 兼任)

(スタッフ) 12名



助教授	高木 紀明 (理博)	前任研究員	南任 真史 (工博)
助手	白木 将 (工博)	前任研究員	加藤 浩之 (理博)
産学官連携研究員	荒船 竜一 (工博)	前任研究員	山田 太郎 (理博)
学術研究支援員	小原 通昭 (理博)	前任研究員	金 有洙 (工博)
事務補佐員	布野 美保	事務補佐員	小倉 洋子
事務補佐員	清田 理佳	事務補佐員	清水 佳子

(博士研究員) 6名

理研・協力研究員, 理研・基礎科学特別研究員, 日本学術振興会・
海外特別研究員から構成

(大学院学生) 11名 (博士後期課程: 1名, 博士前期課程: 10名)

千葉大学大学院, 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

(大学学部学生) 5名

東京大学工学部・応用化学科

(客員・共同研究員)

所属先: (独)物質・材料研究機構, 東北大学多元物質科学研究所,
東京大学物性研究所, 東京大学大学院新領域創成科学研究科,
スタンフォード大学放射光施設



理研・和光研究所: 南地区から研究本館方面を眺める (2005年4月)



研究室リーダー 川合 眞紀

E-mail maki@k.u-tokyo.ac.jp もしくは maki@riken.jp

URL (東大) <http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/>
(理研) <http://www.riken.go.jp/lab-www/surf-chem/index.html>

連絡先 (東大) 〒277-8651 千葉県柏市柏の葉5-1-5
(柏キャンパス・新領域基盤科学研究棟402号室)

TEL 04-7136-3791 ; FAX 04-7136-3792

(理研) 〒351-0198 埼玉県和光市広沢2-1
(南地区・物質科学研究棟N301号室)

TEL 048-467-9405 ; FAX 048-462-4663