

物性研究所短期研究会

エネルギーと新材料の物性・物質科学

日時：2013年11月11日～13日

場所：物性研究所本館6階 大講義室

世話人：鹿野田一司（東大院工）、加藤礼三（理研）、佐々木孝彦（東北大金研）、竹谷純一（東大院新領域）

小森文夫、柴山充弘、吉信 淳、山室 修、秋山英文、杉野修、原田慈久、リップマー ミック、森 初果（東大物性研）

2013年11月11日から3日間、物性研の大講義室で、短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」を開催した。

エネルギー自給率が4%であり、地下資源が決して豊かとはいえない我国では、将来にわたって、持続可能なエネルギー、システムを確保すること、また環境調和型の新材料を開発することが喫緊の課題となっている。

電力の1割を占める再生可能エネルギーのうち、太陽光発電の増加は著しく、光エネルギーを使いやすい電気エネルギーに変換し、化学エネルギーとして物質に貯蔵する研究が精力的に行われている。例えば、有機薄膜太陽電池では、電子供与体分子が光を吸収して励起子となり、電子受容体との界面に拡散し、この界面で供与体から受容体へ電子が移動して電荷分離状態を形成し、さらに各々のホール、電子が電極に向かって層内を流れて電気エネルギーとなる。このシステムでは、分子、電荷移動ペア、p,n 界面、半導体層、電池素子が「階層構造」を形成し、各階層で分子、素子の合成化学、光物性科学、界面科学、電気科学など、多様な研究分野が関わっている。そして、各々の階層は特徴的な大きさ、エネルギーをもち、マルチスケールの物性科学として、総合的にエネルギー変換の研究を進める必要が生じている。

また、新材料においても、例えばソフトマターに属するイオン液体は、高イオン伝導性、難揮発性、高熱安定性液体として、低環境負荷溶媒や触媒などの高機能性液体として利用されている。この液体も、ナノメゾミクロの単・中距離相関長を持つ「階層性」を有し、各階層の相関が機能発現に重要な役割を担っている。プロトン系物質、ガラス、ナノ空間制御物質、ナノ粒子、ゲル、クラスレート物質、単分子磁石、生体系物質など、ナノからマクロまで様々なスケールの相関長をとらえ、その協奏性を理解することは不可避である。

本研究会では、新しい科学の潮流を作っているエネルギー変換システム、新材料について、最近の成果を発表、意見交換を行い、従来の枠組みを超えた「階層性」が協奏する、創発的な物質・物性科学への議論を展開することを目的とした。

ちょうど3年前、東日本大震災が発生した平成2011年に、短期研究会「エネルギー変換の物性科学」を開催した。今回は、その後大きく進展した、“エネルギー”関係の研究に、“新材料”研究も加え、新しい物性・物質科学の潮流を俯瞰する会議とした。

エネルギー関係として、“太陽電池・人工光合成”、“光触媒”、“電池”、“界面科学”、新材料関係として、“分子性材料、エレクトロニクス”、“生体系物質”、“水素系材料”のセッションを設け、30分のキーノートと20分の講演を、第一線で活躍する約39人の研究者にいただいた。また、24人の若手研究者、大学院生によるポスター発表が行われた。3日で計198名の方の参加により有益な情報交換と活発な意見交換が行われ、今後の研究の展開と展望を考える上でも、大変有意義な会議となった。研究会後も外部から、予稿集の問い合わせもあり、URL <http://hmori.issp.u-tokyo.ac.jp/etc/H25meeting/img/abstract.pdf> にアップしたので、参考にして頂ければ幸いである。



研究会の集合写真



研究会の風景

2013 後期短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」プログラム

2013/11/11 (月)

12:50-12:55	瀧川 仁	ISSP	所長挨拶
12:55-13:00	森 初果	ISSP	はじめに
セッション 1	太陽電池・人工光合成		座長：秋山英文
13:00-13:30	平本 昌宏	分子研	有機半導体の pn 制御と有機薄膜太陽電池
13:30-13:50	金光 義彦	京大・化研	太陽電池材料のスペクトロスコーピー
13:50-14:10	今堀 博	京大	有機太陽電池の分子構造・太陽電池特性相関
セッション 2	生体系物質		座長：末元徹
14:30-15:00	野口 巧	名大院理	光合成水分解反応の赤外分光解析
15:00-15:20	秋山 英文	ISSP	ホタル生物発光とルシフェリンの物性科学
15:20-15:40	野口 博司	ISSP	生体膜の構造形成：空間拘束と高分子修飾
15:40-16:00	山下 正廣	東北大院理	単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス

16:00-18:00 **ポスター発表**

ポスター番号

P1	内田 敦子	東工大応セラ研	テフタル酸亜鉛錯体(IRMOF-1)の細孔中での種々の低分子有機物質の相転移挙動
P2	上田 顕	ISSP	カテコール縮環 TTF を用いたプロトン-電子相関系有機伝導体における重水素置換効果
P3	吉田 順哉	ISSP	水素結合ユニットを有するカテコール縮環型 TTF 伝導体の構造と物性
P4	西田 容平	ISSP	超伝導と電荷秩序が競合する分子性導体 β -(meso-DMBEDT-TTF) ₂ PF ₆ の一軸性圧縮効果
P5	樋山 みやび	ISSP	水溶液中におけるオキシリンフェリン励起状態の理論的研究
P6	望月 敏光	ISSP	ホタル生物発光反応の温度依存性の絶対評価
P7	古府 麻衣子	ISSP	中性子散乱で観た TbCu 単分子磁石のスピンダイナミクス
P8	宮津 怜嗣	ISSP	二次元シュウ酸架橋配位高分子のプロトンダイナミクス
P9	藤井 健太	ISSP	低粘性イオン液体[C2mIm][FSA]中の Li イオン溶媒和
P10	西 健吾	ISSP	立体規則性を変えた PNiPAM 相分離挙動の構造解析
P11	草野 巧巳	ISSP	プロティックイオン液体中で発現する逆ミセルの構造特性
P12	橋本 慧	ISSP	イオン液体中における多分岐ポリエチレングリコールゲル化過程の反応速度論
P13	廣井 卓思	ISSP	ゲルの不均一性が動的挙動に及ぼす影響の中性子スピンエコー法による観測
P14	廣澤 和	ISSP	イオン液体中におけるセルロースの溶存構造に関する分子論的研究
P15	栞岡 沙希	ISSP	脂溶性高分子電解質ゲルの各種誘電率を持つ溶媒下での網目構造解析
P16	松岡 純司	ISSP	ビタミン E 内包マイクロエマルジョンの構造に関する研究
P17	笠松 秀輔	ISSP	金属/酸化物イオン伝導体界面の空間電荷層の第一原理解析
P18	Tran Thu Hanh	ISSP	First-Principles Thermodynamic Description of Hydrogen Electroadsorption on the Pt(111) Surface
P19	野口 良史	ISSP	第一原理 GW+Bethe-Salpeter 法の開発と最近の応用例
P20	吉本 真也	ISSP	エチレン終端シリコン表面に吸着した F4-TCNQ およびペンタセン分子の電子状態と構造
P21	塩澤 佑一朗	ISSP	Cu(111)表面におけるギ酸の解離とフォルメートの配向変化
P22	小坂谷 貴典	ISSP	Cu(997)表面における CO ₂ の吸着: Fano 形状をした分子振動モードの観測
P23	川崎 聖治	ISSP	周波数変調型原子間力顕微鏡による光触媒 SrTiO ₃ (001)上の水和構造観察
P24	侯 秀一	ISSP	SrTiO ₃ 表面空乏層に吸着した水の影響

2013/11/12 (火)

セッション 3 分子性材料, エレクトロニクス

座長: 森 初果

9:30-10:00	鹿野田 一司	東大院工	分子性物質における電荷の遅い揺らぎ
10:00-10:20	佐々木 孝彦	東北大金研	階層構造性を持つ導電性高分子の電気伝導 -有機高分子超伝導の夢-
10:20-10:40	山本 浩史	分子研	有機モット転移トランジスタと電界誘起超伝導
10:40-11:00	竹谷 純一	東大院新領域	有機分子結晶薄膜の電界効果とエレクトロニクス
11:00-11:20	末元 徹	ISSP	テラヘルツ磁場による超高速スピン制御



11:20-11:40	堀内 佐智雄	産総研	ドナー・アクセプター型有機強誘電体の開発
11:40-12:00	岡本 博	東大院新領域	相関電子系物質における超高速光制御機能
セッション4	水素系材料・界面		座長：吉信淳
13:00-13:30	福谷 克之	東大生産研	固体における水素の電子状態と運動状態
13:30-13:50	大友 季哉	KEK	高強度パルス中性子線を用いた水素化物の構造解析
13:50-14:10	陰山 洋	京大院工	ペロブスカイト酸化物中のヒドリド科学
14:10-14:30	森 初果	ISSP	プロトンと電子が協奏する機能性分子性物質の開発
14:30-14:50	小林 浩和	京大院理	Nanostructured Materials for Hydrogen Storage
14:50-15:10	山室 修	ISSP	パラジウム水素化物およびそのナノ粒子における水素ダイナミクス
セッション5	界面科学		座長：山室修
15:30-16:00	中村 潤児	筑波大	グラフェン表面のナノクラスター触媒
16:00-16:20	吉信 淳	ISSP	CH $\cdot\cdot\cdot$ 金属相互作用における量子性：Rh(111)に吸着したシクロヘキサンの速度論的・構造的同位体効果
16:20-16:40	早水 裕平	東工大院工	機能性ペプチドとナノマテリアルを用いたバイオ・ナノ界面の制御
16:40-17:00	福田 勝利	NIMS	剥離ナノシートの合成と金属化
17:00-17:20	松本 祐司	東北大院工	真空電気化学手法による TiO $_2$ 単結晶・薄膜表界面の欠陥解析
17:20-17:40	原田 慈久	ISSP	オペランド軟 X 線発光分光の最前線
2013/11/13 (水)			
セッション6	電池、光触媒		座長：原田慈久
9:30-10:00	渡邊 正義	横浜国大	溶媒和イオン液体という新しいイオン液体の考え方と応用
10:00-10:20	柴山 充弘	ISSP	高強度イオンゲルの開発・制御とその材料応用
10:20-10:40	朝倉 大輔	産総研	放射光軟 X 線分光によるリチウムイオン電池電極材料の充放電機構の解明
10:40-11:00	杉野 修	ISSP	電極触媒反応の第一原理計算分子動力学計算シミュレーション
11:00-11:20	山下 晃一	東大院工	有機系太陽電池のエネルギー変換過程の理解と予測に向けた計算化学
11:20-11:40	陣内 亮典	豊田中研	燃料電池の諸問題と計算科学からのアプローチ
11:40-12:00	梅澤 直人	物材機構	新規光触媒開発に向けた理論的アプローチ
セッション7	光触媒、光生体系物質		座長：杉野修
13:00-13:30	堂免 一成	東大院工	可視光応答性光触媒による水分解の最近の進展
13:30-13:50	松本 吉泰	京大院理	光触媒の電荷ダイナミクスにおける助触媒の効果
13:50-14:10	大西 洋	神戸大	Sr ドープ NaTaO$_3$ 光触媒の表面構造とキャリアダイナミクス
14:10-14:30	大友 明	東工大	遷移金属酸化物のバンド構造制御と光電極特性
14:30-14:50	M. Lippmaa	ISSP	Thin film M: SrTiO$_3$ photocatalysts for water splitting
14:50-15:20	神取 秀樹	名工大	光といのちの研究
15:20-15:30	松本 吉泰		おわりに

有機半導体のpn制御と有機薄膜太陽電池

平本 昌宏 (分子研)

本研究は、有機半導体へのドーピングによるpn制御、内蔵電界形成、オーミック接合形成、半導体パラメータ精密評価、などのサイエンスをシリコン無機半導体のレベルまで引き上げることによって、高効率の有機薄膜太陽電池を目指している。

今回は、(1) 有機半導体の単独、共蒸着膜のpn制御とセル作製[1-8]、(2) ドーピングと相分離の結合[9,10]、(3) ドーピング増感、等の最近の成果について述べる。

<参考文献>

- [1] M. Kubo et al., *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011).
- [2] Y. Shinmura et al., *AIP Advances*, **2**, 032145 (2012).
- [3] N. Ishiyama et al., *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 233303 (2012).
- [4] M. Kubo et al., *APEX*, **5**, 092302 (2012).
- [5] N. Ishiyama et al., *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133301 (2011).
- [6] N. Ishiyama et al., *APEX*, **6**, 012301 (2013).
- [7] N. Ishiyama et al., *Org. Electron.*, **14**, 1793 (2013).
- [8] 平本昌宏、応用物理, **82**, 480 (2013).
- [9] T. Kaji, C. W. Tang, M. Hiramoto et al., *Adv. Mater.*, **23**, 3320 (2011).
- [10] M. Kubo et al., *Appl. Phys. Lett.*, (2013) in press.

光合成水分解反応の赤外分光解析

野口 巧 (名古屋大学・理学研究科)

植物や藻類は、光合成過程において光エネルギーを用いて水を分解し、そこから得た電子によって二酸化炭素を還元して糖を合成する。この光合成水分解反応は、光化学系II蛋白質に存在する水分解中心(Mn_4CaO_5 クラスターとアミノ酸配位子よりなる)において行われるが、その反応メカニズムには未だ多くの謎が残されている。我々は、赤外分光法を用いて光化学系IIにおける水分解中心の構造および反応を原子・分子レベルで検出し、その分子機構を調べてきた。まず、光誘起フーリエ変換赤外(FTIR)分光法を用いて、水分解反応サイクルの各中間状態遷移の赤外スペクトルを測定し、基質水分子および近傍に存在するアミノ酸側鎖や蛋白質主鎖の構造変化を捉えた[1]。また、水からのプロトン放出反応を検出し、変異体のFTIR解析により、プロトン移動経路の知見を得た[2]。さらに、時間分解赤外分光法を用いて電子移動およびプロトン移動反応の時間挙動を検出し、水分解過程の詳細を調べた[3]。これらの結果は、赤外分光法が光合成水分解反応の機構を解明するために極めて有用な手法であることを示している。

<参考文献>

- [1] T. Noguchi, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 336-346 (2008)
- [2] H. Suzuki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7849-7857 (2009); H. Suzuki et al., *Biochemistry* **52**, 4748-4757 (2013).
- [3] T. Noguchi et al., *Biochemistry* **51**, 3205-3214 (2012).

ホタル生物発光とルシフェリンの物性科学

秋山 英文、樋山 みやび、望月 敏光、王 瑜、安東 頼子 (東大物性研)

ホタル生物発光は、ルシフェリン分子が酵素たんぱく質ルシフェラーゼの中で酸化反応によりオキシルシフェリンに変わり、その反応エネルギーの一部が光として放出されるものである。ホタル生物発光の高い発光効率や、ルシフェラーゼの構造や溶液の pH などによる発光色変化は、古くから知られているが、それらを説明する統一的機構・モデルは未だ得られていない[1,2]。

近年の遺伝子工学・生物工学の発展により、野生型のホタルルシフェラーゼの構造を人間が意図的に変えた変異体ルシフェラーゼを用いた実験が可能になった。また、構造生物学の手法により、野生型や変異体ルシフェラーゼの立体分子構造が調べられ、データベースに公開されている。

我々は、生物発光の絶対発光量を定量的に計測できる分光計測装置を開発し用いて、ゲンジボタル野生型および変異体ルシフェラーゼを用いたホタル生物発光の効率（量子収率）と色の成分（スペクトル）の定量計測実験を行った。また、実験で得たスペクトルを理解するために、発光分子オキシルシフェリンや、そのアナログでかつ発光基質でもあるルシフェリンの吸収・発光スペクトル測定と、量子化学計算による理論的研究を並行して進めた。

<参考文献>

- [1] Y. Ando et al., Nature Photonics 2, 44-47 (2008); JJAP 49, 117002, (2010).
- [2] 秋山英文ら, 現代化学 473, 21-25 (2010); 分光研究 54, 309 (2005).
- [3] Y. Wang et al., Sci. Rep. 3, 2490 (2013) ; Photochem. Photobiol. 87, 846-852 (2011).
- [4] M. Hiyama et al., Chem. Phys. Lett. 577, 121 (2013); Photochem. Photobiol. 88, 889 (2012); 89, 571 (2013); in press (DOI: 10.1111/php.12156).

分子性物質における電荷の遅い揺らぎ

鹿野田 一司 (東京大学 大学院工学系研究科)

物質における電荷移動の担い手は多種多様である。半導体エレクトロニクスでは高い移動度で走る電子、スピントロニクスではスピンという情報を保持した電子、電荷密度波状態では電荷の集団移動、高分子や中性-イオン性転移物質ではトポロジカルな欠陥としてのソリトンやドメインウォールなど、多様な電荷移動機構が、様々な機能や現象の発現に繋がっている。

本講演では、分子性伝導物質の中でも電子間のクーロン反発が強く、電子が互いに距離をおいて固体の中で結晶化する電荷秩序系を取り上げ、この秩序が崩れたときに現れる特異な電子系のダイナミクスを紹介する [1]。また、いくつかの物質について特異な電子の揺らぎを示唆する実験結果を紹介する。

本研究は、賀川史敬(理研)、佐藤拓朗、井上暁登、高木里奈、雁木比呂、宮川和也(以上東大物工)、十倉好紀(理研)、小林賢介、熊井玲児、村上洋一(以上 KEK)、森 初果(東大物性研)、周彪、小林昭子(以上日大)の諸氏との共同研究である。

<参考文献>

- [1] F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R.Kumai, “Charge-cluster glass in an organic conductor”, Nature Phys. 9, 419-422 (2013)

固体における水素の電子状態と運動状態

福谷 克之 (東京大学生産技術研究所)

水素は、周囲の環境により中性、正、負、いずれの荷電状態も取ることができるため、電子供与体にも受容体にもなり、それに伴い固体や固体表面の電子状態に大きな影響を与える。一方、水素は自分自身が動くことで水素吸収や水素化反応、イオン伝導などを引き起こす。水素の移動は断熱ポテンシャルが支配するため、水素の荷電状態や周囲の電子系・格子系との結合が重要となる。このとき、核のトンネル効果が現れる場合もあり、興味を持たれる[1]。本講演では、固体における水素の電子状態と拡散・反応過程を概観した後、Ti系酸化物表面での水素の電子状態と[2]、金属表面での水素拡散・反応[3]を調べた研究結果を紹介する。

<参考文献>

- [1] 福谷、笠井、表面科学 27 (2006) 213.
- [2] K. Takeyasu et al., J. Phys. Cond. Matter 25 (2013) 162202.
- [3] S. Ogura et al., J. Phys. Chem. C 117 (2013) 9366.

溶媒和イオン液体という新しいイオン液体の考え方と応用

渡邊 正義 (横浜国立大学大学院工学研究院)

ある種のグライム(triglyme(G3), tetraglyme(G4)など)とリチウム塩の1:1錯体は融点が低く、その溶融体はイオン液体(IL)類似の特性を示し、溶媒和ILと見なせる事を見出した1, 2)。この溶媒和ILの持つ特徴を生かした展開を模索した。硫黄は1672 mAh/gの蓄電容量を持ち、かつ安価で資源的制約の無い物質であるため、正極材料として古くから期待されている。しかし、活物質(特に硫黄の還元生成物である Li_2Sn : $n = 8-1$)の電解質への溶出の問題などから未だ実用化には至っていない。ILを構成するイオンの溶質に対する配位性は弱い。硫黄の還元生成物である Li_2Sn が電解質に溶出するためにはこれが溶媒和される必要があるが、ILには溶出し難いと考えられた。そこで、多孔構造を有する炭素を硫黄の担体に用いて正極を作成し3)、グライム- $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 錯体を電解質とした、リチウム-硫黄電池の特性を検討した3, 4)。その結果、 Li_2Sn の溶出を著しく抑制できることを見出した。このリチウム硫黄電池のクーロン効率400サイクルの間98%以上、400回充放電後も700 mAh/g-S程度の容量を維持した4)。

<参考文献>

- [1] K. Yoshida, K. Dokko, M. Watanabe, et al., J. Am. Chem. Soc., 133, 13121-13129 (2011).
- [2] K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, et al., J. Phys. Chem. B, 116, 11323-11331 (2012).
- [3] N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, et al., Chem. Commun., 47, 8157-8159 (2011).
- [4] K. Dokko, M. Watanabe, et al., J. Electrochem. Soc., 160, A1304-A1310 (2013).

可視光応答性光触媒による水分解の最近の進展

堂免 一成 (東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻)

半導体光触媒を用いた太陽光照射下での水の分解反応は再生可能な水素を大規模に製造するための技術として注目されている[1]。半導体光触媒の中でもバンドギャップが水素発生電位と酸素発生電位を挟む材料群は水を水素と酸素に分解することが可能である。また、2種類の光触媒を用いて水素生成と酸素生成を別々の光触媒上で進行させることもできるほか、光触媒粉末を粒子転写法[2]や電気泳動堆積法などの適当な方法で導電性基板上に固定化して、光電気化学的に水を分解することも可能である。いずれの反応様態でも、バンドギャップが小さく太陽光を十分に利用できる材料の開発が重要である。また、光励起されたキャリアの分離や表面における酸化還元反応を効率よく進行させるためには、助触媒として機能する金属や金属酸化物のナノ粒子等により光触媒を修飾する必要がある。

演者は非酸化半導体材料を可視光照射下での水の分解反応に応用し[3]、ある種の(オキシ)ナイトライド、(オキシ)カルコゲナイドからなる光触媒、光電極が水の分解反応に活性であることを見出している。講演では、水分解用光触媒開発の最近の進展について述べる。

<参考文献>

- [1] K. Maeda and K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 2655 (2010)
- [2] T. Minegishi, N. Nishimura, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Sci.*, 4, 1120 (2013)
- [3] K. Maeda, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 111, 7851 (2007).

光といのちの研究

神取 秀樹 (名古屋工業大学・オプトバイオテクノロジー研究センター)

光受容タンパク質の内部には光を吸収するための低分子(chromophore)が存在する。光を吸収するとタンパク質場に特異的な光化学反応(異性化、電子移動など)が起こる結果としてエネルギー変換や情報変換といった機能が発現する。進化の中で最適化された光受容タンパク質の光応答機能は、知れば知るほどその素晴らしさ、美しさに感心させられる。例えば、異なる波長を吸収する太陽電池や異なる色の発光材料を開発するためには異なった分子のデザインが基本であるが、我々の色覚は全く同一の chromophore 分子(11 シスレチナル)をタンパク質部分が制御することによって、赤・緑・青の吸収を実現している。微生物に含まれるロドプシンは、光センサーとしての機能だけでなく、光エネルギーを利用してイオンを運ぶポンプやチャンネルの機能ももっている。

我々はこのような魅力的な分子メカニズムを解明するため、我々にしかできない分光計測を開発するとともに、遺伝子工学的な手法等を用いて新しい機能デザインにも挑戦している。具体的には、蛋白質に結合したわずか1個の水分子を捉えることのできる光誘起赤外分光測定を実現し、水分子が水素イオンのポンプに欠くことのできない因子であることを明らかにした。また、自然界から新たな機能性タンパク質分子を発見し、種々の機能転換も実現している。講演ではこのような我々の「光といのち」に関わる研究について話題提供したい。

<参考文献>

- [1] 神取秀樹、ロドプシンの分子科学、*Mol. Sci.* 5, A0043 (2011).
- [2] 神取秀樹、「光といのち」を化学する、*化学と工業* 64, 885-887 (2011).
- [3] Ernst, Lodowski, Elstner, Hegemann, Brown and Kandori, *Microbial and Animal Rhodopsins: Structures, Functions and Molecular Mechanisms*, *Chem. Rev.* in revision.