

## 平成17年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

|   |                   |   |        |  |        |        |        |
|---|-------------------|---|--------|--|--------|--------|--------|
| ふりがな（ローマ字）  |                   | IRIE MASAHIRO   |        |  |        |        |        |
| ①研究代表者氏名  |                   | 入江 正浩   |        | ②所属研究機関・部局・職<br>九州大学・大学院工学研究院・教授                             |        |        |        |
| ③研究課題名  | 和文                | 高耐久性フォトクロミックジアリールエテンを用いる単一分子光メモリ  |        |  |        |        |        |
|   | 英文                | Single-Molecule Optical Memory using Durable Photochromic Diarylethenes |        |  |        |        |        |
| ④研究経費   |                   | 平成15年度  | 平成16年度 | 平成17年度   | 平成18年度 | 平成19年度 | 総合計    |
| 17年度以降は内約額<br>金額単位：千円   |                   | 16,300  | 18,300 | 15,200   | 11,800 | 11,100 | 72,700 |
| ⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者）   |                   |   |        |  |        |        |        |
| 氏名  | 所属研究機関・部局・職       | 現在の専門   |        | 役割分担（研究実施計画に対する分担事項）   |        |        |        |
| 入江 正浩   | 九州大学・大学院工学研究院・教授  | 光化学   |        | ジアリールエテン光メモリ分子の設計および総括<br>ジアリールエテン光メモリ分子の合成<br>単一分子光反応の計測と解析 |        |        |        |
| 松田 建児   | 九州大学・大学院工学研究院・助教授 | 光化学   |        |  |        |        |        |
| 深港 豪  | 九州大学・大学院工学研究院・助手  | 光化学   |        |  |        |        |        |
| ⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）   |                   |   |        |  |        |        |        |
| <p>分子一つ一つに光情報を記憶させる究極の光メモリ「単一分子光メモリ」の実現をめざし、その最重要課題である光メモリ分子の合成と単一分子光応答機能の評価を目的とする。光メモリ分子には、高効率光スイッチ機能、高い光耐久性、高い蛍光量子収率が要求される。これまでに蓄積した高耐久性フォトクロミックジアリールエテン分子に関する知見を基に、新規に光メモリ分子を設計・合成し、共焦点顕微鏡をもちいてそれらの分子の単一分子計測を行い、単一分子光応答機能の評価し、追究する。光メモリ機能とともに演算機能をもつ光スイッチ分子を合成し、単一分子光演算も試みる。以上により、単一分子光デバイスの基礎を確立する。</p> |                   |   |        |  |        |        |        |

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

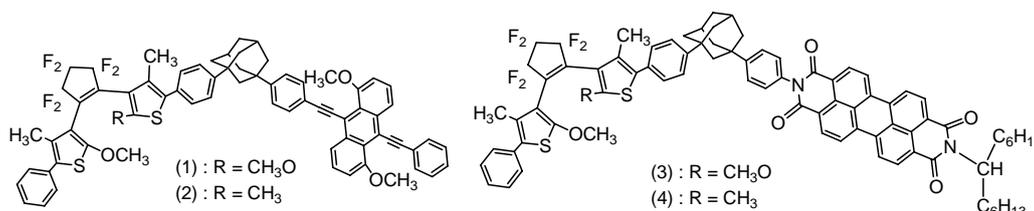
分子一つ一つに光情報を記憶させる究極の光メモリ「単一分子光メモリ」の実現をめざし、高性能光メモリ分子の合成と評価をすすめた。「単一分子光メモリ」に用いる分子には、①効率よい光スイッチ機能をもつ ②繰り返し光励起により劣化しない ③高い蛍光量子収率をもつことなどが要求される。ジアリールエテンのフォトクロミック反応を光スイッチにもちいることとし、次のように分子の設計・合成・評価をすすめた。

1) フォトクロミック反応に伴い自身の蛍光特性の変化するジアリールエテン

最も理想的な光メモリ分子は、フォトクロミック反応に伴い自身の蛍光強度が変化する分子である。ジアリールエテン分子骨格そのものが蛍光性を持ち、閉環・開環反応に伴い蛍光強度の変化する分子が望ましい。そのことをめざして、高い蛍光量子収率をもつインドールをアリール基とするジアリールエテンを合成し、フォトクロミック反応性と蛍光特性を評価した。インドールをアリール基とすることによりジアリールエテン自身に蛍光特性が付与され、確かに蛍光強度がフォトクロミック反応により変化することは認められたが、蛍光量子収率が10%以下と小さく、単一分子計測への適用は困難であることが判明した。(Bull.Chem.Soc.Jpn. 76, 1625 (2003))

2) 機能分離型蛍光性ジアリールエテン (分子内エネルギー移動型分子)

蛍光発光部としては蛍光量子収率が高いアントラセンあるいはペリレン誘導体を持ち、チオフェンの4位にメチル基をもつ無蛍光性ジアリールエテンを光スイッチ部とする下記の光メモリ分子を合成した。



これらの分子では、蛍光発光部からジアリールエテン部への分子内エネルギー移動により、フォトクロミック反応に伴い蛍光強度が変化する。蛍光発光部と光スイッチ部とをアダマンチルスパーサーで分離することにより、高い蛍光量子収率と効率の良い光スイッチ機能を両立させることができた。

(J.Am.Chem.Soc. 126, 14843 (2004), Chem. Lett. 34, 676 (2005))

3) 機能分離型ジアリールエテン (分子内電子移動型分子)

分子内エネルギー移動による読み出し破壊を避けるために、分子内電子移動消光により蛍光強度が変化する分子の設計を試みた。CVにより、開環体、閉環体の酸化・還元電位測定を行ったところ、酸化により閉環体が開環することが認められた。酸化あるいは還元されたジアリールエテンは不安定化することから、分子内電子移動消光を単一分子計測に適用することは適切でないことが判明した。

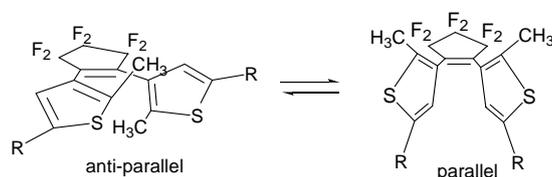
以上の結果から、分子内エネルギー移動による蛍光消光する光メモリ分子 (1)-(4) が、単一分子計測に適していると判断した。まず、分子 (1) を極低濃度(10<sup>-14</sup>M)分子分散したアモルファスポリオレフィンフィルムを作製し、高感度APDを備えた共焦点顕微鏡をもちいて単一分子蛍光の光スイッチング挙動を計測した。その結果、単一分子蛍光は、紫外光/可視光照射によりデジタル的に段階でオン・オフ光スイッチすることが認められた。また、単一分子蛍光測定により、分子 (1)、(2) では、アントラセン部がジアリールエテン部よりも先に光劣化するが、分子 (3)、(4)では、ペリレン部、ジアリールエテン部いずれも100万回以上の光励起に耐えることが判明した。光スイッチの応答時間(量子収率に対応する)は一定でなく、分子ごとに異なることが認められた。

今後の重要課題は、この応答時間のゆらぎの原因を解明し、光メモリデバイス開発の基礎となる情報を提供することにある。同時に、より高性能の光メモリ分子の開発をすすめる。

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

本研究により、フォトクロミック反応を単一分子レベルにおいて初めて観測することに成功した。これまでに、単一分子の蛍光を検出し、その蛍光分子が置かれた微環境に関する情報を得る研究は数多く行われてきているが、フォトクロミック反応など反応機構が明確な光化学反応を単一分子レベルにおいて検出することは成功していない。多くの単一分子蛍光計測において付随して起こる酸化劣化反応は、一回のみの現象であることと、酸化劣化生成物を同定することが困難なため、単一分子光化学反応機構の研究には適さない。反応にともなう構造変化が明確で、同一環境において多数回検出できるフォトクロミック反応のみが、単一分子レベルでの光化学反応に関する詳細な議論を可能にする。単一分子レベルでの光化学反応の追跡ができて、はじめて、これまでの多数の分子の光化学反応を同時に観測するため、その平均化過程において隠されてきた一つの分子の光化学反応の本質が明らかになると期待される。高耐久性ジアリールエテンを用いることにより、単一分子蛍光のフォトクロミックスイッチング観測が可能になり、これまでに見出されたことは、次のとおりである。

- 1) 分子一つ一つのコンフォメーションの違いが光反応に影響を及ぼすことが、ジアリールエテン単一分子の蛍光測定により明確に確認された。ジアリールエテンには、次の2つのコンフォメーションがあり、*anti-parallel* コンフォマーのみが光反応する。



高分子フィルムに光メモリ分子(1)を分子分散させ、紫外/可視光照射による蛍光の光スイッチング挙動を測定すると、約半分の分子のみが蛍光スイッチング変化し、残りの半分は全く変化しなかった。これは、分子が *anti-parallel* コンフォメーションに固定されていると光反応し、*parallel* コンフォメーションに固定されると光反応できないことを反映している。すなわち、蛍光スイッチング挙動から、どの分子がどちらのコンフォメーションをとっているかを、分子一つ一つを区別して確認することが可能となった。

- 2) 光メモリ分子(1)に紫外/可視光を照射すると、2つの状態間をデジタル的にオン/オフ応答することが確認された。その応答時間(量子収率に対応する)は一定でなく分布をもち、その分布は同一の微環境に置かれた分子においても観測された。単一分子のフォトクロミック反応において分布が観測されたことは、光励起により分子がそれぞれ固有の確率で光反応することを示唆している。この分布を詳細に解析することにより、光反応の本質がより深く理解されるようになると期待される。
- 3) フォトクロミック分子が何回の着色/消色のサイクルを繰り返せるかを明らかにすることは重要な課題であるが、その定量化は容易ではない。それは、アンサンブル系では、多数の分子のフォトクロミック反応を同時に観測することから、毎回どの分子が異性化したかの確認ができないからである。もし、一つの分子のスイッチング回数を数えることが出来れば、真の繰り返し耐久性の評価が可能になる。光メモリ分子(4)の単一分子蛍光スイッチングから、100回以上の真の繰り返し耐久性が確認された。この回数は少ないように見えるが、それは光開環量子収率が低いため、100万回の光励起に耐える分子であることが確認された。
- 4) ペリレン誘導体が単一分子計測に適していることが、液晶系での分子拡散の自己相関計測から示された。(ChemPhysChem, 5, 1606 (2004))

以上のように、単一分子の光反応計測により、通常アンサンブル系では得ることのできない新しい情報が得られるようになってきている。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- ① T. Fukaminato, T. Umemoto, Y. Iwata, M. Irie  
Direct Measurement of Photochromic Durability at the Single-molecule Level  
*Chem. Lett.*, **34**, 676-677 (2005)
- 2) T. Kawai, Y. Nakashima, T. Kunitake, M. Irie  
Photon-mode Modulation of Fluorescence and Electrical Current with a Photochromic Conducting Polymer  
*Curr. Appl. Phys.*, **5**, 139-142 (2005)
- 3) T. Fukaminato, M. Irie  
Synthesis of a Fluorescent Diarylethene Derivative for a Single Molecule Logic Gate  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 555-558 (2005)
- 4) M. Irie  
Photochromism of Diarylethenes: Single Crystals and Single Molecules  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, 1-8 (2005)
- 5) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, M. Irie  
Multi-states Photochromic Recordings and Nondestructive Readout Using IR Light  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **430**, 31-36 (2005)
- 6) T. Kawai, Y. Nakashima, T. Kunitake, M. Irie  
A Novel Photoresponsive  $\pi$ -conjugated Polymer Based on Diarylethene and its Photoswitching Effect in Electrical Conductivity  
*Adv. Mater.*, **17**, 309-314 (2005)
- 7) K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Asano, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie  
Photochromism of Dithienylethenes Containing Fluorinated Thiophene Rings  
*Eur. J. Org. Chem.*, 91-97 (2005)
- 8) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, M. Irie  
Three Bits Eight States Photochromic Recording and Nondestructive Readout by Using IR Light  
*Chem. Eur. J.*, **11**, 534-542 (2005)
- 9) S. Kobatake, Y. Matsumoto, M. Irie  
Conformational Control of Photochromic Reactivity in a Diarylethene Single Crystals  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2-4 (2005)
- ⑩ T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie  
Digital Photoswitching of Fluorescence Based on the Photochromism of Diarylethene Derivatives at a Single-Molecule Level  
*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14843-14849 (2004)
- 11) Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura  
Theoretical Study on the Photochromic Cycloreversion Reactions of Dithienylethenes: On the Role of the Conical Intersections  
*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12112-12120 (2004)
- 12) M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake, M. Irie  
Dynamics and Mechanisms of the Multiphoton Gated Photochromic Reaction of Diarylethene Derivatives  
*J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14764-14772 (2004)
- 13) T. Yamaguchi, K. Nomiya, M. Isayama, M. Irie  
Reversible Diastereoselective Photocyclization of Diarylethenes in a Bulk Amorphous State  
*Adv. Mater.*, **16**, 643-645 (2004)
- 14) S. Takami, M. Irie  
Synthesis and Photochromic Properties of Novel Yellow Developing Photochromic Compounds  
*Tetrahedron*, **60**, 6155-6161 (2004)
- 15) T. Yamaguchi, Y. Fujita, H. Nakazumi, S. Kobatake, M. Irie  
Photochromic Properties of Diarylethene Derivatives Having Chryso[*b*]thiophene Rings  
*Tetrahedron*, **60**, 9863-9869 (2004)
- 16) T. Kawai, T. Iseda, M. Irie  
Photochromism of Triangle Terthiophene Derivatives as Molecular Re-router  
*Chem. Commun.*, 72-73 (2004)
- 17) T. Yamaguchi, Y. Fujita, M. Irie  
Photochromism of a Novel  $6\pi$  Conjugate System Having a Bis(2,3'-benzothienyl) Unit  
*Chem. Commun.*, 1010-1011 (2004)
- 18) H. Maruyama, T. Kawai, M-S. Kim, M. Irie  
Novel Nondestructive Readout Methods for Near-field Optical Recording with Large Refractive Index Modulation in Amorphous Diarylethene Layer  
*Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **43**, 1625-1630 (2004)
- 19) T. Kawai, S. Yoshihara, Y. Iwata, T. Fukaminato, M. Irie  
Anisotropic Translational Diffusion of Single Fluorescent Perylene Molecules in a Nematic Liquid Crystal  
*ChemPhysChem*, **5**, 1606-1609 (2004)
- 20) K. Matsuda, M. Ikeda, M. Irie  
Photochromism of Diarylethene-capped Gold Nanoparticles  
*Chem. Lett.*, **33**, 456-457 (2004)

- 21) M. Saito, T. Miyata, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie, K. Uchida  
Non-destructive Readout of the Photochromic Recording Using the IR Light in the Near Field  
*Chem. Lett.*, **33**, 786-787 (2004)
- 22) A. Tomari, T. Yamaguchi, N. Sakamoto, Y. Fujita, M. Irie  
Photochromism of a Diarylethene Trimer in a Bulk Amorphous Phase  
*Chem. Lett.*, **33**, 1380-1381 (2004)
- 23) T. Yamaguchi, M. Irie  
Photochromic Properties of Diarylethene Maleimide Derivatives in Polar Solvents  
*Chem. Lett.*, **33**, 1398-1399 (2004)
- 24) K. Morimitsu, S. Kobatake, M. Irie  
Large Geometrical Structure Changes of Photochromic Diarylethenes upon Photoirradiation  
*Tetrahedron Lett.*, **45**, 1155-1158 (2004)
- 25) K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie  
Photochromism of Metal Complexes composed of Diarylethene Ligands and Zn(II), M(II), and Cu(II) Hexafluoroacetylacetonate  
*Inorg. Chem.*, **43**, 482-489 (2004)
- 26) K. Matsuda, Y. Shinkai, M. Irie  
Photochromism of Metal Complexes Composed of Diarylethene Ligands and ZnCl<sub>2</sub>  
*Inorg. Chem.*, **43**, 3774-3776 (2004)
- 27) K. Matsuda, M. Irie  
Diarylethene as a Photo Switching Unit  
*J. Photochem. Photobiol. C*, **5**, 169-182 (2004)
- 28) M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie  
Multicolor Photochromism of Two- and Three-component Diarylethene Crystals  
*J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11080-11087 (2003)
- 29) S. Yamamoto, K. Matsuda, M. Irie  
Absolute Asymmetric Photocyclization of a Photochromic Diarylethene Derivative in Single Crystals  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1636-1639 (2003)
- 30) K. Higashiguchi, K. Matsuda, M. Irie  
Photochromic Reaction of a Fused Dithienylethene: Multicolor Photochromism  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3537-3540 (2003)
- 31) M. Morimoto, S. Kobatake, M. Irie  
Polymorphism of 1,2-Bis(2-methyl-5-p-methoxyphenyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene and Photochromic Reactivity of the Single Crystals  
*Chem. Eur. J.*, **9**, 621-627 (2003)
- 32) S. Yamamoto, K. Matsuda, M. Irie  
Photochromism of Diarylethenes Linked by Hydrogen Bonds in the Single-crystalline Phase  
*Chem. Eur. J.*, **9**, 4878-4886 (2003)
- 33) K. Takayama, K. Matsuda, M. Irie  
Photoswitching of the Magnetic Interaction between a Copper ((II) Ion and a Nitroxide Radical by Using a Photochromic Spin Coupler  
*Chem. Eur. J.*, **9**, 5605-5609 (2003)
- 34) A. Goldberg, A. Murakami, K. Kanda, T. Kobayashi, S. Nakamura, K. Uchida, H. Sekiya, T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, M. Irie  
Rotational Isomerization of Dithienylethenes: A Study on the Mechanism Determining Quantum Yield of Cyclization Reaction  
*J. Phys. Chem. A*, **107**, 4982-4988 (2003)
- 35) C. Okabe, T. Nakabayashi, N. Nishi, T. Fukaminato, T. Kawai, M. Irie, H. Sekiya  
Picosecond Time-resolved Stokes and Anti-stokes Raman Studies on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives  
*J. Phys. Chem. A*, **107**, 5384-5390 (2003)
- 36) T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, M. Irie  
Fluorescence of Photochromic 1,2-Bis(3-methyl-2-thienyl)ethane  
*J. Phys. Chem. B*, **107**, 8372-8377 (2003)
- 37) K. Yagi, M. Irie  
Fluorescence Property of Photochromic Diarylethenes with Indole Groups  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1625-1628 (2003)
- 38) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie  
Non-destructive Readout of the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives Using Infrared Light  
*Adv. Mater.*, **15**, 121-125 (2003)
- 39) K. Uchida, A. Takata, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie  
A Novel Photochromic Film by Oxidation Polymerization of a Bisbenzothienylethene with Phenol Groups  
*Adv. Mater.*, **15**, 785-788 (2003)
- 40) S. Kobatake, M. Irie  
Synthesis and Photochromic Reactivity of a Diarylethene Dimer Linked by a Phenyl Group  
*Tetrahedron*, **59**, 8359-8364 (2003)

- 41) M.-S. Kim, T. Sakata, T. Kawai, [M. Irie](#)  
Amorphous Photochromic Films for Near-field Optical Recording  
*Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **42**, 3676-3681 (2003)
- 42) K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, [M. Irie](#)  
Multifrequency Photochromic Recording and Nondestructive Readout Using IR Light  
*ChemPhysChem*, **4**, 1124-1127 (2003)
- 43) H. Miyasaka, M. Murakami, T. Okada, Y. Nagata, A. Itaya, S. Kobatake, [M. Irie](#)  
Picosecond and Femtosecond Laser Photolysis Studies of a Photochromic Diarylethene Derivative: Multiphoton Gated Reaction  
*Chem. Phys. Lett.*, **371**, 40-48 (2003)
- 44) K. Yagi, [M. Irie](#)  
Photochromic and Fluorescent Properties of a Diarylethene Dimmer  
*Chem. Lett.*, **32**, 848-849 (2003)
- 45) K. Morimitsu, S. Kobatake, S. Nakamura, [M. Irie](#)  
Efficient Photocycloreversion Reaction of Diarylethenes by Introduction of Cyano Substituents to the Reactive Carbons  
*Chem. Lett.*, **32**, 858-859 (2003)
- 46) S. Takami, S. Kobatake, T. Kawai, [M. Irie](#)  
Extraordinarily High Thermal Stability of the Closed-ring Isomer of  
1,2-Bis(5-methyl-2-phenylthiazol-4-yl)perfluorocyclopentene  
*Chem. Lett.*, **32**, 892-893 (2003)
- 47) S. Kobatake, [M. Irie](#)  
Synthesis and Photochromism of Diarylethenes with Isopropyl Groups at the Reactive Carbons and Long Pi-conjugated Heteroaryl Groups  
*Chem. Lett.*, **32**, 1078-1079 (2003)
- 48) K. Matsuda, Y. Shinkai, T. Yamaguchi, K. Nomiyama, M. Isayama, [M. Irie](#)  
Very High Cyclization Quantum Yields of Diarylethene Having Two N-Methylpyridinium Ions  
*Chem. Lett.*, **32**, 1178-1179 (2003)
- 49) M.-S. Kim, T. Kawai, [M. Irie](#)  
Fluorescence Modulation in Photochromic Amorphous Diarylethenes  
*Opt. Mater.*, **21**, 271-274 (2003)
- 50) T. Kawai, M.-S. Kim, T. Sasaki, [M. Irie](#)  
Fluorescence Switching of Photochromic Diarylethenes  
*Opt. Mater.*, **21**, 275-278 (2003)
- 51) M. Morimoto, S. Kobatake, [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethenes in Nanolayers of a Single Crystal  
*Photochem. Photobiol. Sci.*, **2**, 1088-1094 (2003)
- 52) M.-S. Kim, H. Maruyama, T. Kawai, [M. Irie](#)  
Refractive Index Changes of Amorphous Diarylethenes Containing 2,4-Diphenylphenyl Substituents  
*Chem. Mater.*, **15**, 4539-4543 (2003)

#### 国際会議

- 1) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethenes – From Single Crystals to Single-Molecules (Plenary)  
“Bürgenstock Conference”, Zürich (Switzerland), April 16-22 (2005)
- 2) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethene – From Single Crystals to Single-Molecules (Invited)  
“International Symposium on Molecular Smart Systems”, Tsukuba (Japan), March 16-17 (2005)
- 3) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethene Single Crystals and Single Molecules (Invited)  
“The 4th Asian Photochemistry Conference”, Taipei, January 5-10 (2005)
- 4) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethene Single Crystals and Single Molecules (Invited)  
“Frontiers in Photophysics and Photochemistry”, Leuven (Belgium), September 24 (2004)
- 5) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethenes: Single Crystals and Single Molecules (Plenary)  
“4<sup>th</sup> International Symposium on Photochromism”, Arcachon (France), September 12-15 (2004)
- 6) [M. Irie](#)  
Photochromism of Diarylethenes – Single Crystals and Single Molecules (Plenary)  
“2004 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience”, Daejeon (Korea), November 20-23 (2004)