

先端研究拠点事業  
事業実績報告書  
(事後評価資料)

採用年度	平成 18 年度
種別	拠点形成型
分科細目	複合化学
採用番号	18003

平成20年 4 月 23 日

独立行政法人 日本学術振興会理事長 殿

拠点機関代表者・氏名 東京工業大学長・伊賀健一 [職印]

コーディネーター職・氏名 大学院理工学研究科・教授・榎敏明

領域・分野	化学
分科細目名(分科細目コード)	複合化学 (4704)
採用番号	18003
研究交流課題名 (和文)	多重機能分子性物質の開拓と分子素子への発展
研究交流課題名 (英文)	Multifunctional Molecular Materials and Device Applications
採用期間	2006年4月1日 ～ 2008年3月31日

《実施組織体制》

日本側

拠点機関名	東京工業大学
実施組織代表者 (職・氏名)	学長・伊賀健一(2007. 10. 24～)、相澤益男(2006. 4. 1～2007. 10. 23)
コーディネーター (職・氏名)	教授・榎 敏明
協力機関数	7 機関
参加者数	26 名

相手国 1

国名	フランス
拠点機関名	レンヌ第一大学
実施組織代表者 (職・氏名)	学長・Bertrand FORTIN
コーディネーター (職・氏名)	主任研究員・Lachéne OUAHAB
協力機関数	5 機関
参加者数	24 名

## 交流目標の達成状況

### ① 全交流期間を通じての達成目標（申請書で示された内容と同一のもの）

**分子を基盤とするデバイス**は、分子固有の機能を取り込むことにより、超高感度、超高密度、超高速応答などの従来型半導体材料では考えられなかった新機能の発現が可能である。また生命機能分子を取り込むことで、従来の電子デバイスから生命類似機能まで包含した広範かつ斬新な機能発現も期待される。この点に着目し、集中的研究を国際協力で実施する点が本研究の特色、独創性と考えている。具体的には、**有機半導体、金属性有機物、有機超伝導体、分子磁性体、イオン伝導体、有機光学材料等、超高速光機能材料、分子性薄膜、自己組織化膜、有機トランジスタ材料開発**等に焦点を当て、分野をリードしてきた2国の国際的異分野協同研究によって、現在各々の分野で世界をリードしている研究レベルの一層の飛躍と新機能物質開発を目指す。日仏両国は本研究課題分野において、研究創成期以来、世界をリードする成果を次々と達成してきたが、本課題に参加する研究者は、所属組織のCOE等とも連携しながら、その中核としての役割を担ってきた。この両国の拠点間協力こそが、**全世界を先導する新しい電子素子開拓の道**を切り開くものとなると期待される。

### ② 交流目標の達成状況

#### A. 学術的な成果

H18年度から本研究がスタートし、それ以前に、学振日仏共同研究等により培ってきた共同研究を柱として立てた4分野（物質化学、固体物理、理論、分子デバイス）を基礎として、共同研究の推進を行った。日本側研究者の派遣とフランス側からの研究者の受け入れはほぼ目標どおりに行われた。

(1) 物質化学の研究においては、種々の分子性導体、分子磁性伝導体、多重機能性分子等の新規物質の開拓が行われた。この中で、分子磁性体の日仏共同研究として、フェリ磁性と弱強磁性の共存する特異な電荷移動錯体の開拓とその解明が行われた。新規ドナー物質としてTTFとフェロセンが共役 $\pi$ 電子系で結合した分子を開拓し、FeスピンのTTF骨格まで非局在化していることを発見した。また、無機クラスターアニオンとTTFからなる特異な構造を有する錯体の開拓をおこなった。さらに、 $\pi$ - $d$ 複合体におけるMott絶縁体から電荷秩序相への特異な相転移現象を日仏間の共同研究によって見出し、相転移の機構について解明した。有機電荷移動錯体のCVD法による薄膜形成についても重要な成果が得られている。(2) 固体物理の共同研究では、光誘起相転移初期過程を構造科学的に実証するための日仏共同研究を実施し、電荷移動錯体の光励起下における動的散漫散乱の観測に世界で初めて成功した。またレンヌ第一大学と協力して、40 fsの時間分解能を持つ分光装置の開発も行った。さらに、スピנקロスオーバー錯体における光誘起スピנקロスオーバーダイナミクスの研究を行い、カスケード緩和過程や初期値依存などこれまでに見られなかった新現象を発見した。ここでは、スピン・クロスオーバー中間相を持つ系に着目し、構造解析からX線分光、振動分光、可視分光などあらゆる分光手段を駆使して、光照射によって生成するマクロ相の特徴を明らかにしたことは国際的に評価されている。複核錯体に関する議論を基礎に、レビュー論文を完成させた。(3) 理論のグループでは、分子性導体の電子相関や電子-格子相互作用の役割を明らかにすることを目的に共同研究を進めた。この中で、(BDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>塩について、量子化学と物性物理間の議論を通して理論モデルの構築をおこなった。

## ② 交流目標の達成状況（つづき）

1/4 フィリング有機塩の電荷秩序を安定化させているフォノンの役割について、理論と実験の比較を通して議論を深め、さらにフォノンの量子効果について予備的な結果を出すことができた。また、擬2次元 1/4 フィリング有機塩(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の電荷秩序を安定化させている分子の並進モードと回転モードの役割を、結晶構造に基づく模型計算により明らかにした。(4) デバイス応用の研究では、有機機能性ポリマーの酸化還元による、分子の形状変化および対イオンの挿入による変形についての研究を行った。電解変形において、フランス側からの提案による新規な対イオンを用いることによって、新たな知見が得られつつある。また、誘電分極現象を総合的に評価できる装置として、マックスウェル変位電流、プリュスター角顕微鏡、光第2次高調波を検出できる装置の開発を行った。この手法を用い、分子素子作成のためのキャリア輸送に関する評価手法の基本を確立することができた。

### B 持続的な協力関係の基盤構築

上記の共同研究により、日仏間の研究者交流が積極的に進められ、本事業推進の2年間の間に学生の派遣を含めて協力体制が確立された。このことは、それぞれの研究グループの共同研究が事業終了後も継続され、より積極的な共同研究展開へと繋がっている。また、日仏の枠を超え、アメリカ、イギリスの2カ国を巻き込んだ共同研究体制が出来つつある。これを踏まえて、平成21年11月にはフランス・レンヌで日仏米英の4カ国によるシンポジウムを計画している。

### C 若手研究者養成における成果

若手研究者交流については、平成18年度に2名を約1ヶ月間レンヌ大学を始め拠点事業に加わるフランス、及び、オランダのデルフト工科大学に派遣し、平成19年度は5名をフランスに1-3ヶ月、1名を日仏米の共同研究のため2ヶ月アメリカに派遣した。また、若手活動の発展を目的として、本事業と連携した形で、第4回日仏シンポジウム(東工大、H19.3.8-10)に連動して、博士課程学生、博士研究員を中心とした日仏アドバンスト・スクール(東工大、H19.3.5-7)を開催し、フランスからの30名以上の参加を含め約80名の若手研究者が参加した。このような活動と共同研究での交流を通して、フランスからの学生が東工大、京大を中心に研究生として滞在し、本事業終了後のH20年度においても、3名の研究生と1名の博士課程進学希望学生を東工大で受け入れる予定となっている。

### D 国際的学術情報の収集整備

平成18年度については第4回の日仏セミナーを3月8-10日に東工大で行い、日仏両国の事業担当者による研究交流、本年度の活動の総括と19年度への展開を議論した。平成19年度は、先端拠点国際シンポジウムを12月10-11日にレンヌ第一大学で開催した。この中で、日仏のみならず、アメリカ、イギリスを巻き込んだ4カ国による共同研究・情報交換ネットワークが出来つつある。また、関連分野で実施された科学研究費特定領域研究「新しい環境下における分子性導体の特異な機能の探索」との連携により、関連分野での研究ネットワークが強化されつつある。

### E 事業の波及効果

本事業は、機能性分子性物質の研究分野において、日仏を軸とした国際共同研究・情報交換・若手育成活動の展開に大きな刺激となったものと思われる。現在、日仏2国からアメリカ、イギリスを巻きこんだ活動が始まっており、新たな活動の枠組みが必要となってきた。

## 実施状況

### 研究交流計画実施にあたる実施体制

本事業では、物質化学、固体物理、理論、デバイス応用の4つの共同研究のグループを基礎として、協力連携体制を構築しているが、グループ内での積極的な交流が進められた。また、グループ間での研究交流が積極的に行われ、実験・理論の連携による研究体制が大きく機能してきている。また、分子素子応用と物質開拓、固体物理間の交流も行われた。この中で、日仏の拠点である東京工業大学とレンヌ第一大学との交流は大学院学生の交流（東工大博士課程への進学等を含めて）を含めて活発化し、この2つの拠点を中心として、ネットワークの構築が大きく進みつつある。京都大学とレンヌ第一大学との連携も強化された。

### 日本側拠点機関における研究交流課題への取り組み（事務支援体制等の観点より）

旅費・謝金支給額の計算や物品等の購入契約及び支払い事務は全て財務部各担当係が行っており、国際室教員支援チーム（学務部留学生課国際企画係）は研究代表者と財務部および日本学術振興会との連絡調整を行っている。また、研究代表者の研究室内での事務支援および国際室教員支援チームでの事務支援のため、事務補佐員の雇用をした。

## 共同研究

共同研究は4つの共同研究グループを核として行われ、各グループ間の協力もグループ共同研究実施の過程で積極的に行われた。また、若手分担者8名の中期派遣(1-3ヶ月)により、若手間での研究の人的な協力関係を築くことが出来た。この中で、物質化学の共同研究は、東工大、京大、レンヌ第一大学、錯体研究所(仏)との間で行われ、フェリ磁性と弱強磁性の共存する新規分子磁性体の開拓と磁性の解明、複合 $\pi$ 電子系を有する有機ドナー分子の開拓、 $\pi$ - $d$ 複合体におけるMott絶縁体-電荷秩序相間の特異な相転移現象の発見とその機構の解明が行われた。分子伝導体関係では日仏米の共同研究が行われ、強磁場下での特異な磁気抵抗現象が見出された。さらに、光誘起相転移現象の詳細について、固体物性のグループとの共同研究が進展した。また、有機金属錯体材料の薄膜形成に関する実験についての共同研究も実施した。固体物理の共同研究においては、東工大、京大、レンヌ第一大学、錯体化学研究所(仏)との共同研究が進展し、光誘起相転移初期過程の解明が行われ、スピנקロスオーバー錯体光誘起協同的スピン転移における相分離過程の構造的な実証をおこない、電荷移動錯体の光励起下における動的散漫散乱の観測に世界で初めて成功した。また、複核錯体における理論解析、ptz錯体における光誘起カスケード緩和過程の発見、ピラジン錯体における初期敏感な緩和過程の発見など大きな成果があがった。また、40 fsの極短時間パルス幅を持つレーザー・システムを用いた時間分解反射率測定装置の共同開発により、測定系の大幅な改良に成功し、赤外域から可視域に亘る幅広い波長領域での高時間分解測定を可能とすることができた。理論グループでは、分子研、レンヌ第一大学のグループを中心とした研究により、1/4フィリング有機塩の電荷秩序を安定化させているフォノンの役割について、理論と実験の比較を通して議論を深め、さらにフォノンの量子効果について予備的な結果を出すことができた。また、名古屋大学、レンヌ第一大学、リヨンENSとの分子伝導体の計算化学、物性理論からのアプローチによる共同研究も進展した。デバイス応用では、東北大、九州工大、東工大、レンヌ第一大、CEA グルノーブル、ナント工大、デルフト工大との共同研究が進められ、フランス側の弾性アニオンを用いた、日本側の導電性高分子の電解酸化による伸縮性能向上への適用を検討した。また日本側の超配向薄膜をフランス側の偏向ラマン装置で評価した。薄膜試料作成について、フランス側からの試料提供を受けるとともに、その薄膜作成法を検討した。さらに、共同研究として、金属・半導体接合を用いた新しいデバイスの試作に成功し、研究は進行中である。

## セミナー

拠点形成事業の開始前から、日本、フランスで交互にほぼ年一回の研究交流セミナーを開催している。H18度はそのような実績を背景に、研究交流をより促進するべく、先端拠点事業の研究交流と情報交換の目標の達成を目的として、第4回日仏機能性分子性物質シンポジウムを平成19年3月8日-10日に東京工業大学で開催した。この会議では、別表3に示すように、事業担当者全員が参加するとともに、事業担当者以外の関連研究者の参加も得ることができた。加えて拠点事業の次年度以降の発展の方向性を具体的に検討するべく、アメリカより2名、イギリスより1名の研究者の招聘をおこなった。研究成果については、本研究事業における共同研究の4つのグループ（物質化学、固体物理、理論、分子素子応用）の最新の研究成果の詳細が発表されるとともに、集中的な議論が行われた。その結果分子性磁性伝導体の新たな開拓、超高感度・超高速スイッチング現象、分子性伝導体の特異な電子状態についての新理論、分子性機能物質を用いた分子素子への発展等の興味ある研究成果が明らかにされた。また、会期中に、別途、日仏両国の研究担当者とアメリカ、イギリスからの招聘研究者を交えた意見交換会、および、主要分担者の会議が開かれ、H18年度の研究の総括とH19年度及びそれ以降の研究交流の発展についての意見交換と検討が行われた。本シンポジウムは東京工業大学化学COEからも共催の形で援助をいただいた。加えて次世代育成の面での協力関係を強固にするべく、シンポジウムの前、3月5日-7日の日程で2nd Japan-France Advanced School on Chemistry and Physics of Molecular Materials をシンポジウムと同じ会場で開催し、拠点プロジェクト担当者の所属大学の学生を中心に、他の関連研究グループの大学からの学生も含めて、約80名の大学院学生が参加した。これらの学生は同時にシンポジウムにも参加し、活発な議論を行った。H19年度は、レンヌ第一大学で12月10、11日に先端拠点国際シンポジウムを開催した。日仏の物質化学、固体物理、理論、デバイス応用の4分野の責任者が出席し、研究の進展状況について議論を行った。また、会議ではアメリカ、イギリスより各1名の研究者の参加を得て、本プロジェクトの2国間協力から4国協力関係への発展の具体的な検討を行った。

## 研究者交流

H18年度の研究交流は、若手研究分担者2名がフランス及びオランダに1ヶ月程度滞在することにより行われた。また、H19年度はフランスへの5名の派遣（1-3ヶ月）と日仏米の連携する共同研究としてアメリカへの1名の派遣（2ヶ月）が行われた。これらの中期滞在の目的の一つには、若手研究者が相手国研究者と直接的な人的交流を構築することにより、若手が主導する共同研究体制と研究ネットワーク作りを目的とするものであるが、本拠点形成プロジェクトの4つの共同研究の実施の一環ともなっている。物質化学の研究においては、派遣研究者宮崎によって、レンヌ第一大学との新規複合 $\pi$ 電子系を有する有機ドナー分子の開拓の共同研究が行われた。また、アメリカへの派遣研究者川本は国立強磁場研究所において強磁場下での特異な磁気抵抗効果の発見をおこなった。フランス派遣の前里は(EDO-TTF)2SbF6の光誘起相転移の解明を、吉田は原子価異性を示す物質の開拓を行った。固体物理グループの沖本は既にレンヌ第一大学との共同研究が積極的な推進されていることを踏まえて、これに参加するとともに、新たに若手研究者の発想を次の段階の共同研究に発展させることが行われた。同じく、固体物理グループの石川は、レンヌ第一大学との共同研究により、分子性錯体における光誘起相転移の臨界現象について新しい成果を得た。また、デバイス応用のグループの若手分担者竹延はフランスでの研究交流、意見交換を行うとともに、オランダ・デルフト工科大学との共同研究も進め、有機単結晶デバイス作成に関する共同研究を開始し、滞在中に幾つかの成果を挙げることが出来た。高嶋は、試作した超高配向薄膜をナント工科大学の偏向ラマンで評価し、新規な振動モードの検出に成功した。また、これらの研究者交流と共同研究の連携活動に加え、H19年3月に開催された日仏シンポジウムと若手研究者（博士課程学生と博士研究員）のためのアドバンスト・スクールでは、フランス側の若手研究分担者が多数参加し、積極的な研究交流が推進された。