

平成 14 年度科学研究費補助金「特別推進研究」

「2 次元光電子分光と電子物性」

(平成 10 ~ 13 年度)

平成 14 年 10 月

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究所・教授・大門 寛

1. 研究課題名： 二次元光電子分光と電子物性
2. 研究期間： 平成10年度 から 平成13年度
3. 研究代表者： 大門 寛 (奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授)
4. 研究の目的・意義及び計画の概要

新材料の電気的性質は、電子の固体内部での振る舞い（「エネルギー・バンド」という）によって決まっている。このエネルギー・バンドは、従来は数日かけて測定していたが、我々が独自に開発した「二次元表示型球面鏡分析器」を用いると2000倍ほど効率よく測定できる。また、励起光に直線偏光を用いると、「バンドを構成している原子軌道を知る事ができる」という世界的にも独創的な特徴がある。しかしながら、従来の分析器はエネルギー分解能が不充分であった。本研究では、エネルギー分解能を従来の10倍程度に飛躍的に高めた分析器を作成することを目的とした。これにより、種々の電子物性のメカニズムを解明する手がかりを精度良く得ることができるので、新しい式や現象の発見による基礎物性物理への貢献、新機能物質開発の指針などが得られることが期待できる。

高温超伝導体など特異な表面電気伝導度を示す試料をレーザーアブレーションMBEなどの方法で作成して測定対象とする。また、レーザーを用いた光学的スペクトルの測定などにより非占有電子状態についても調べ、電子状態と物性の総合的な理解を深める。

#### 5. 研究成果の概要

新しい分析器は、セラミック材料の内面を数十 $\mu\text{m}$ の精度で複雑な非球面に成形し、その内面に細い溝を曲面に垂直に百数十本切って製作した。従来のエネルギー分解能は約250meVであったが、新しい分析器ではその約3倍以上高い80meVが得られている。現在の励起光のスポットサイズが設計値の十倍程度大きいので小さくするなど、今後の継続的な調整によりさらにこの数字は高まる見込めるので、最終的には目標値に近い性能が達成されると考えられる。

新試料作成用のレーザーアブレーションシステム、超高真空試料搬送システムが完成し、種々の表面新物質を作成して測定できるようになった。二次元光電子分光による電子物性の解明については、エネルギー・バンドを二次元測定し、それを繋ぎ合わせて3次元のエネルギー・バンドを得て、さらにそのバンドを構成している原子軌道を解析した。この研究の発表に対する評価は高く、国際・国内会議でベストポスター賞を3件戴いた。新しい電子現象としては、ホールサブバンドの分散が初めて直接得られたことが挙げられる。非占有状態については、有機物吸着表面からのレーザー励起発光の測定からエネルギー移動を研究した。このように、バンド構造と物性の総合的な理解が深まった。また、この分析器の新しい応用として、立体原子顕微鏡を開発し、市村学術賞功績賞を戴いた。

[研究課題]	「二次元光電子分光と電子物性」
[研究課題番号]	10102008
[研究期間]	平成10年度～13年度
[研究代表者]	大門 寛 (奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究所・教授)
[研究分担者]	服部 賢 (同上 助教授) 武田 さくら (同上 助手)、 松井 文彦 (同上 助手)
[交付額]	
	平成10年度 107,000 千円
	平成11年度 56,000 千円
	平成12年度 80,900 千円
	平成13年度 30,000 千円
	合計 273,900 千円

#### [当初の研究目的・計画]

新材料の電気的性質は、電子の固体内部での振る舞い（「エネルギー帯域」という）によって決まっている。このエネルギー帯域は、従来は数日かけて測定していたが、我々が独自に開発した「二次元表示型球面鏡分析器」を用いると2000倍ほど効率よく測定できる。また、励起光に直線偏光を用いると、「帯域を構成している原子軌道を知る事ができる」という世界的にも独創的な特徴がある。しかしながら、従来の分析器はエネルギー分解能が不充分であった。本研究では、エネルギー分解能を従来の10倍程度に飛躍的に高めた分析器を作成することを目的とした。これにより、種々の電子物性のメカニズムを解明する手がかりを精度良く得ることができるので、新しい式や現象の発見による基礎物性物理への貢献、新機能物質開発の指針などが得られることが期待できる。高温超伝導体など特異な表面電気伝導度を示す試料をレーザーアブレーションMBEなどの方法で作成して測定対象とする。また、レーザーを用いた光学的スペクトルの測定などにより非占有電子状態についても調べ、電子状態と物性の総合的な理解を深める。

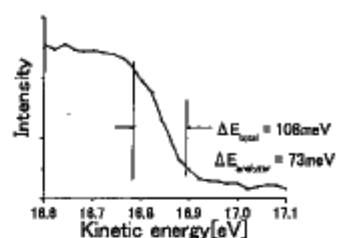
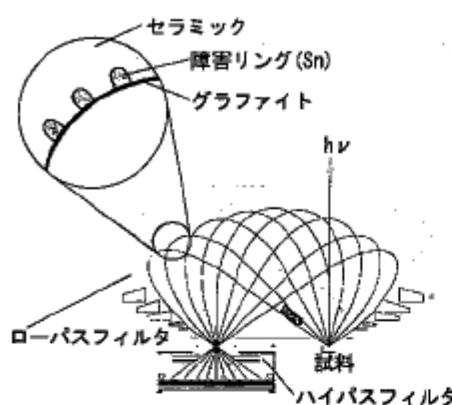
#### [当初の研究目的・計画の達成度]

新しい分析器は、セラミック材料の内面を数十μmの精度で複雑な非球面に成形し、その内面に細い溝を曲面に垂直に百数十本切って製作した。従来のエネルギー分解能は約250meVであったが、新しい分析器ではその約3倍以上高い80meVが得られている。現在の励起光のスポットサイズが設計値の十倍程度大きいので小さくするなど、今後の継続的な調整によりさらにこの数字は高まると見込めるので、最終的には目標値に近い性能が達成されると考えられる。

新試料作成用のレーザーアブレーションシステム、超高真空試料搬送システムが完成し、種々の表面新物質を作成して測定できるようになった。二次元光電子分光による電子物性の解明については、エネルギー帯域を二次元測定し、それを繋ぎ合わせて3次元のエネルギー帯域を得て、さらにそのバンドを構成している原子軌道を解析した。この研究の発表に対する評価は高く、国際・国内会議でベストポスター賞を3件戴いた。新しい電子現象としては、ホールサブバンドの分散が初めて直接得られたことが挙げられる。非占有状態については、有機物吸着表面からのレーザー励起発光の測定からエネルギー移動を研究した。このように、バンド構造と物性の総合的な理解が深まった。また、この分析器の新しい応用として、立体原子顕微鏡を開発し、市村学術賞功績賞を受賞した。

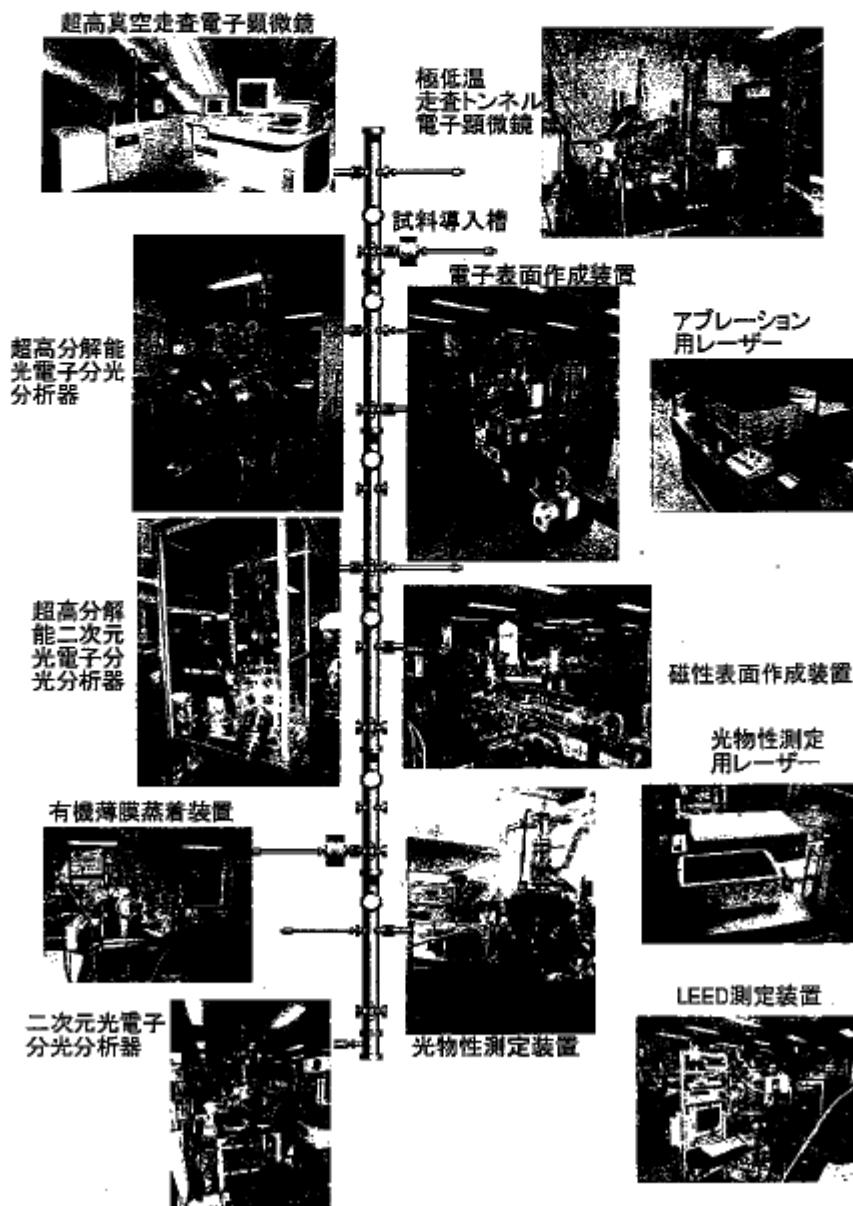
## [これまでの主な研究成果]

### ● エネルギー分析器の高エネルギー分解能化



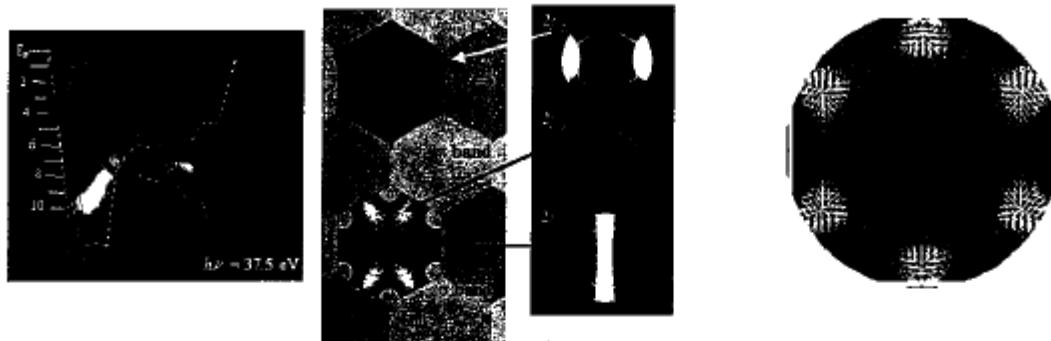
従来の二次元分光器(約250meV)と比較して高いエネルギー分解能 73meVが得られた。

### ● 超高真空試料搬送システムの構築



● フェルミ面の面積、傾き、方向依存性、構成原子軌道

Three dimensional band dispersion of graphite



グラファイトの電子エネルギーバンドの3次元測定と、その強度分布からの原子軌道の測定、電子の速度分布の測定に成功した。

● 新しい表面電子現象

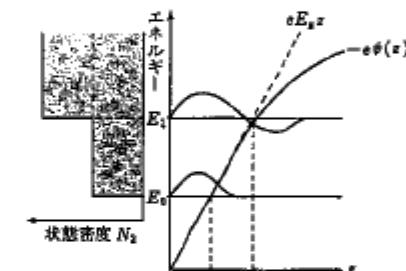
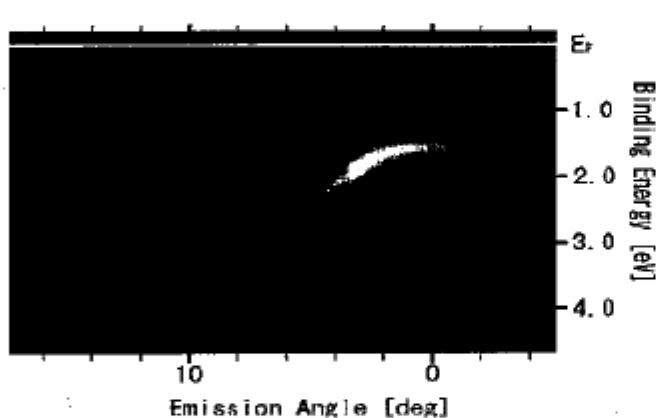
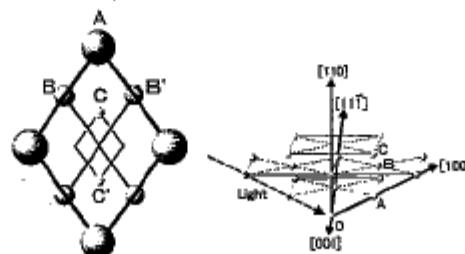
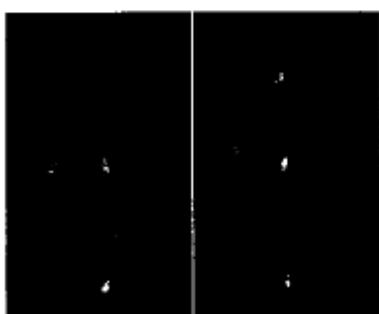


図 8.19 表面反転層でのポテンシャルと波動関数、および2次元電子ガスの状態密度

N型シリコンの反転層中に量子準位（＝ホールサブバンド）を形成し、その分散を直接測定することに成功した。

● 二次元分析器を用いた新しい立体原子顕微鏡の開発



原子の配列構造を200億倍に拡大した立体写真を直接撮影することに世界で初めて成功し、市村学術賞功績賞を受賞した。

[研究成果公表の状況（主な論文等一覧表等）]

インパクトのある論文発表	<p>“Stereoscopic microscopy of atomic arrangement by circularly Polarized-Light Photoelectron Diffraction”          H. Daimon,  <i>Physical Review Letters</i> 86, (2001) pp.2034-2037</p> <p>“Three-dimensional band mapping of graphite”          F. Matsui, Y. Hori, H. Miyata, N. Suganuma, H. Daimon, H. Totsuka, K. Ogawa, T. Furukubo, H. Namba,  <i>Applied Physics Letters</i> (2002) in print.</p>	
特許	大門 寛：「立体原子顕微鏡、原子配列の立体観察方法、及び原子配列の立体写真測定方法」(2000年8月7日) 特願2000-238452、米国出願も	
新聞その他記事	朝日新聞、読売新聞などほとんどの新聞が朝刊1面にカラー写真で掲載。NHKテレビニュース。高等学校理科教科書にも。	
受賞	平成13年7月	真空紫外国際会議ベストポスター賞（第2位） (助手と連名)
	平成14年1月	第15回日本放射光学会年会・合同シンポ学生賞 (指導学生と連名)
	平成14年4月	市村学術賞功績賞 「立体原子顕微鏡の開発」
	平成14年10月	Asia-Pacific Surface & Interface Analysis Conference ベストポスター賞 (助手と連名)

[当該学問分野及び関連学問分野への影響]

エネルギー分析器の高性能化がほぼ完成し、二次元光電子分光が容易に精度良く実現できるようになった。その応用として、全ブリルアン域に渡る完全な電子状態の研究、原子配列構造研究への有用性が示された。これらにより、電子・原子レベルでの固体物性、表面物性の基礎研究が大きく発展することが期待できる。

新たに開発された立体原子顕微鏡は、(応用)物理分野のみならず、化学における触媒反応の解明、ライフサイエンスにおける分子挙動の解明など、幅広い分野への応用が期待できる。構築された超高真空試料搬送システムでは、これらの試料も扱えるようになっており、幅広い応用を進めていく予定である。

平成 14 年度科学研究費補助金「特別推進研究」

「多様な生理活性を有する化合物の全合成と  
活性分離」

(平成 10 ~ 13 年度)

平成 14 年 10 月

早稲田大学・理工学部・教授・竜田邦明

1. 研究課題名：多様な生理活性を有する化合物の全合成と活性分離

2. 研究期間：平成10年度から平成13年度

3. 研究代表者：竜田 邦明（早稲田大学理工学部・教授）

4. 研究の目的・意義及び計画の概要

天然生理活性物質は、医薬、農薬などとして直接用いられたり、あるいは有用なリード化合物として重用されている。しかし、多様な生理活性を併せもつ天然物においては、ある活性が、他の活性の副作用として働き、実用化に問題を生じる場合が少なくない。したがって、それぞれの活性を、それらの発現機構を明らかにすることによって、構成構造ユニット別に分離することができれば、副作用の低減のみならず望みの活性を増強できる可能性がある。また、それぞれの活性をもつ最小ユニットを合成できれば、創薬のための優れたリード化合物になり得ると考えられる。そのためには、まず、目的の天然物を全合成し、独創的かつ有効な合成方法を確立する必要がある。これは有機合成化学によって初めて成し遂げられるものであり、天然物より簡単な構造をもつ活性ユニットは、有機工業化学的にも大量合成が可能となる。

1) 多様な生理活性をもつ天然物を全合成すると共に独創的な合成法を開発する。

2) その合成方法を用いて種々の構造ユニットを合成し、それらの構造-活性相関を研究して、それぞれの活性発現に必要な最小ユニットを明らかにする。

3) 単独の活性をもつユニットを合成することにより、天然物より優れた特異な生理活性をもつ化合物を創製する。

4) それらの工業的製法の開発を最終目的とする。

全合成は最終目的ではなく、つぎの化学への出発点であるという概念を明確にする。

本研究では、社会問題にもなっている疾病（エイズ、老人性痴呆、糖尿病など）に有効な医薬品を指向した生理活性を主に指標にして研究対象の天然物を選択した。

5. 研究成果の概要

初期の目的であるすべての全合成を達成するとともに、構造-活性相関研究も行い医薬品のリード化合物となる類縁体を見いだし、当該分野のみならず学際分野にも大きな影響を与え、発展を促進した。また、新反応も開発した。

1) 中枢神経活性作用と抗真菌作用を示す物質 ES242 類： 構造-活性相関研究を行い、抗真菌作用と神経系に対する活性の分離を実現した。最も強力な中枢神経活性作用を示す化合物の工業的合成法を確立した。

2) 抗真菌作用、コレステロール低下作用および神経成長因子産生増強作用を有するカルビストリン類： カルボン酸類の細胞内シグナル伝達の阻害に対する構造-活性相関研究を行い、強力な活性をもつ化合物を合成した。NMR を用いる構造-活性相関研究法を開発した。

3) 抗菌活性と制がん活性をもつピラロマイシン類： 糖質のみならずカルバ糖質を含む類縁天然物の全合成も完成した。アグリコン部分の構造-活性相関を明らかにし、抗真菌作用を見いたした。

4) 抗生物質テトラサイクリン類： 発見後約50年ぶりに、光学活性な天然型のテトラサイクリンの全合成を完成了。さらに、制がん活性をもつ類縁体の全合成も行った。

5) インスリン受容体活性、制がん活性、抗 HIV 活性を示すアステリキノン類： デメチルアステリキノンの工業的合成法を確立した。インスリン活性の強力な類縁体も合成した。

6) パラジウム触媒の特色ある反応性を利用した有機合成法の開発と応用： プレニルフェノール類の合成法の開発、カルボン酸からのアルデヒドおよびケトンの直接合成法の開発などを行った。

7) 光学活性なテトラヒドロフランおよびピランの新しい合成法の開発： 抗腫瘍物質タキソールおよびウスチロキシンなどの合成研究を行い、新しい有効な合成法を開発した。

## 研究組織

研究代表者： 竜田 邦明 (早稲田大学理工学部教授)

研究分担者： 清水 功雄 (早稲田大学理工学部教授)

中田 雅久 (早稲田大学理工学部教授)

交付決定額(配分額) (金額単位:千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成10年度	133,000	0	133,000
平成11年度	68,000	0	68,000
平成12年度	36,000	0	36,000
平成13年度	36,000	10,800	46,800
総計	273,000	10,800	283,800

設備備品：

NMR 600MHz (BRUKER AVANCE 600)

利用時間

1999年 10月～12月	817 時間
2000年 1月～12月	2297 時間
2001年 1月～12月	2359 時間
2002年 1月～8月	1711 時間
合計	7184 時間 (1日平均 8.3 時間)