

日本学士院賞 受賞者 川合眞紀



略歴	生年 月	専攻学科学目
	昭和二七年 一月	物理化学・表面科学
	昭和五〇年 三月	東京大学理学部化学科卒業
	同 五五年 三月	東京大学大学院理学系研究科博士課程修了
	同 五五年 六月	理学博士
	同 五七年 四月	日本学術振興会奨励研究員
	同 六〇年 五月	理化学研究所研究員
	同 六三年 五月	東京工業大学工業材料研究所客員教授
	平成 三年 四月	理化学研究所主任研究員(平成二二年三月まで)
	同 一六年 三月	東京大学大学院新領域創成科学研究科教授(平成二九年三月まで)
	同 二二年 三月	米国 American Physical Society (APS) Fellow
	同 二二年 四月	理化学研究所理事(平成二七年三月まで)
	同 二八年 四月	分子科学研究所長(現在に至る)
	同 二九年 五月	東京大学名誉教授
	同 三〇年 五月	日本化学会会長(令和二年五月まで)
	同 三〇年 二月	英国 Honorary Fellow, Royal Society of Chemistry

理学博士川合眞紀氏の「単一分子分光を

用いた固体表面上での化学反応の研究」

に対する授賞審査要旨

化学物質は、触媒作用を伴う化学反応によって生成される。アンモニア合成触媒の発見は、二〇世紀初頭ヨーロッパの食糧難を救い、ナイロンなどの合成繊維の発見は人類の生活形態を大きく変えた。近年では、環境浄化に役立つ触媒の発見により、一九八〇年代の光化学スモッグの原因の一つであった窒素酸化物を人体に無害な化合物に変換することができるようになるなど、触媒は人類の生活に不可欠なものである。大量の化学物質の反応に用いられる触媒のほとんどは固体触媒であり、金属や酸化物の触媒作用の解明には、それら触媒物質の表面での化学反応の理解が重要な鍵となる。

川合眞紀氏は、これまで一貫して触媒反応の機構解明などの物理化学に関する研究を推進してきた。固体表面に吸着した分子の精緻な分光学的研究を通じて、化学分野および物質材料研究分野に貢献してきた。分子には、表面との相互作用に依存する振動が加わることで、孤立分子とは異なる電子状態、振動状態、スピン状態が現れ

る。これらの状態を正確に測定することで、吸着分子の反応、固体表面での拡散などにかかるポテンシャルエネルギー面を実験的に決めることが可能となる。川合氏は、一酸化炭素などの単純な分子に対して、赤外分光法や電子エネルギー損失分光法を駆使して、表面拡散にかかる運動のエネルギー面を提示するなど、固体表面での分子の化学反応について、多くの業績を上げてきた。その中でもとりわけ、空間的に一つの分子を選んで、その状態（構造、電子状態、振動状態）を定量的に観察する手法を開発し、かつ、分子の化学状態を選別した化学反応（state-to-state chemistry）を実現した研究成果はその高い独創性が国際的にも評価され、多くの受賞につながっている。以下に研究業績の概要を記す。

走査トンネル顕微鏡（STM）はサブオングストロームの空間分解能を有し、かつ電子の加速エネルギーを精密に制御できる特性がある。川合氏は、これを利用して、単一分子の分光学研究を進めた。単一分子の振動スペクトル検出及び振動状態の励起を起源とする化学反応の研究、さらには、連続的な電子状態を有する基板金属と離散的な状態を有する吸着分子との相互作用に着目して、吸着系のスピン状態の解明に関する研究を進めた。とりわけ、トンネル電子により励起される分子振動と、反応の座標との関係を解明したことは、世界的に高く評価され、振動励起された分子が、ある確率で化

学反応を起こすことに着目し、反応確率をトンネル電子の加速電位の関数として計測することで、分子振動のエネルギーを求められることを証明し、かつ、理論解析法を確立し、理論シミュレーションによる反応解析を実現した。この研究成果は、STMアキシオンズベクトルとして汎用的に一分子の状態解析に利用されている。表面の単一分子に対しての振動スペクトルを取得する手法（アキシオンズベクトル）を世界に先駆けて開発したことは、学術の発展に寄与した特に顕著な業績であり、世界的にも高く評価されている。

不対スピンの持つ分子（磁性分子）は基板金属の電子と相互作用し、吸着分子系に固有の電子状態を発現する。吸着の強弱により、分子中の孤立スピンと金属の距離に依存して、孤立スピン系からフアノ形状の近藤状態がスペクトルに現れること、吸着サイトの対称性に依存して、軌道の自由度が関与するエキゾチックな近藤状態が出現することなどを世界に先駆けて見出し、固体表面での低次元物性研究の発展に寄与した。

また、光触媒として知られる酸化チタン表面の酸素欠損サイトの状態に関しても研究を進め、酸素欠損周辺の局所構造を走査トンネル顕微鏡で観測し、一つの原子欠損によるバンドギャップ内状態が五格子程度の空間に広がることを発見した。チタン酸化物で知られるポーラロンの性質と関連する重要な発見である。

以上、川合眞紀氏は固体表面を反応場とする化学の研究で、独自の高い研究を進めてきた。分光学に根ざした精密な観測を基に、単分子の反応挙動や、固体表面の微視的な状態を規定する研究は、化学のみならず、物性科学の分野にも関わり、学術的にも、また社会的にもインパクトを与える成果である。これらの卓越した業績は国内外で高く評価され、文部科学大臣表彰、日本化学会賞、紫綬褒章、IUPAC 2015 Distinguished Women in Chemistry or Chemical Engineering, The Gerhard Ertl Lecture Award, AVS Medard W. Welch Award, L'Oréal-UNESCO Women in Science Awardなどが授与されており、日本学士院賞に相応しい業績である。

#### 主要論文

1. "The mechanism of the reaction between NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the presence of oxygen", M. Takagi (M. Kawai), T. Kawai, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *J. Catal.* **50**, 441–446 (1977).
2. "The electronic state of supported rhodium catalysts and the selectivity for the hydrogenation of carbon monoxide", M. Kawai, M. Uda and M. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* **89**, 1654–1656 (1985).
3. "Formation of Y-Ba-Cu-O superconducting film by a spray pyrolysis method", M. Kawai, T. Kawai, H. Masuhira and M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1740–L1742 (1987).
4. "Molecular beam epitaxy study of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>CuO<sub>x</sub> using NO<sub>2</sub> as an oxidizing agent", S. Watanabe, M. Kawai and T. Hanada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1111–

- L1113(1990).
5. "Structure and electronic state of the TiO<sub>2</sub> and SrO terminated SrTiO<sub>3</sub>(100) surfaces", T. Hikita, T. Hanada, M. Kudo and M. Kawai, *Surf. Sci.* **287-288**, 377-381 (1993).
  6. "Site conversion of CO on Ni(100): Binding-energy difference and role of low-energy hindered vibrations", J. Yoshinobu, N. Takagi and M. Kawai, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 48-52 (1993).
  7. "Temporal and local reduction of a potential energy well under dynamic equilibrium: CO on Ni(100)", N. Takagi, J. Yoshinobu and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 292-295 (1994).
  8. "Thermal excitation of oxygen species as a trigger for the CO oxidation on Pt(111)", J. Yoshinobu and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **103**, 3220-3229 (1995).
  9. "Surface potential of ferroelectric thin films investigated by scanning probe microscopy", X. Q. Chen, H. Yamada, T. Horituchi, K. Matsushige, S. Watanabe, M. Kawai and P. S. Weiss, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1930-1934 (1999).
  10. "Single-molecule reaction and characterization by vibrational excitation", Y. Kim, T. Komeda and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126104 (2002).
  11. "Lateral hopping of molecules induced by excitation of internal vibration mode", T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson and H. Ueba, *Science* **295**, 2055-2058 (2002).
  12. "An HREELS study of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)", H. S. Kato, J. Noh, M. Hara and M. Kawai, *J. Phys. Chem. B* **106**, 9655-9658 (2002).
  13. "Conduction and valence band positions of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaON, and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> by UPS and electrochemical methods", W.-J. Chun, A. Ishikawa, H. Fujisawa, T. Takata, J. N. Kondo, M. Hara, M. Kawai, Y. Matsumoto and K. Domen, *J. Phys. Chem. B* **107**, 1798-1803 (2003).
  14. "Local chemical reaction of benzene on Cu(110) via STM-induced excitation", T. Komeda, Y. Kim, Y. Fujita, Y. Sainoo and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **120**, 5347-5352 (2004).
  15. "Investigation of the electronic interaction between TiO<sub>2</sub>(110) surfaces and Au clusters by PES and STM", T. Minato, T. Susaki, S. Shiraki, H. S. Kato, M. Kawai and K. Aika, *Surf. Sci.* **566-568**, 1012-1017 (2004).
  16. "Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: Examination through action spectra of *cis*-2-butene on Pd(110)", Y. Sainoo, Y. Kim, T. Okawa, T. Komeda, H. Shigeoka and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246102 (2005).
  17. "Controlled fabrication of 1D molecular lines across the dimer rows on the Si(100)-(2 × 1)-H surface through the radical chain reaction", Md. Z. Hossain, H. S. Kato and M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15030-15031 (2005).
  18. "Surface structure and interface dynamics of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)", J. Noh, H. S. Kato, M. Kawai and M. Hara, *J. Phys. Chem. B* **110**, 2793-2797 (2006).
  19. "Hierarchical chiral framework based on a rigid adamantane tripod on Au(111)", S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kirigawa and M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2511-2515 (2007).
  20. "Reversible control of hydrogenation of a single molecule", S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Tremay and M. Kawai, *Science* **316**, 1883-1886 (2007).
  21. "Role of molecular orbitals near the Fermi level in the excitation of vibrational modes of a single molecule at a scanning tunneling microscope junction", M. Ohara, Y. Kim, S. Yamagisawa, Y. Morikawa and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136104 (2008).
  22. "The electronic structure of oxygen atom vacancy and hydroxyl impurity defects on titanium dioxide (110) surface", T. Minato, Y. Sainoo, Y. Kim, H. S. Kato, K. Aika, M. Kawai, J. Zhao, H. Petek, T. Huang, W. He, B. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, J. Yang and J. G. Hou, *J. Chem. Phys.* **130**, 124502 (2009).

23. "Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron(II) phthalocyanine molecule on an oxidized Cu(110) surface", N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takata, J. Miyawakai, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
24. "State-selective dissociation of a single water molecule on an ultrathin MgO film", H.-J. Shin, J. Jung, K. Motobayashi, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, Y. Kim and M. Kawai, *Nat. Mater.* **9**, 442–447 (2010).
25. "Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice", N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itoh, N. Ohta, N. Takagi and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187201 (2011).
26. "Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule", E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, Y. Kim, N. Takagi and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 086602 (2012).
27. "Structure of silicene grown on Ag(111)", C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi and M. Kawai, *Appl. Phys. Express* **5**, 045802 (2012).
28. "Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene", Md. Z. Hossain, J. E. Johns, K. H. Bevan, H. J. Karmel, Y. T. Liang, S. Yoshimoro, K. Mukai, T. Kotiyaya, J. Yoshinobu, M. Kawai, A. M. Lear, L. L. Kesmodel, S. L. Tait and M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **4**, 305–309 (2012).
29. "Substrate-induced symmetry breaking in silicene", C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai and N. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076801 (2013).
30. "Structural transition of silicene on Ag(111)", R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi and M. Kawai, *Surf. Sci.* **608**, 297–300 (2013).
31. "Transport characteristics of a single  $C_{60}$ -molecule junction revealed by multiple Andreev reflections", R. Hiraoka, R. Arafune, N. Tsukahara, M. Kawai and N. Takagi, *Phys. Rev. B* **90**, 241405 (2014).
32. "Silicene on Ag(111): Geometric and electronic structures of a new honeycomb material of Si", N. Takagi, C.-L. Lin, K. Kawahara, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai and R. Arafune, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 1–20 (2015).
33. "Action spectroscopy for single-molecule reactions — Experiments and theory", Y. Kim, K. Motobayashi, T. Frederiksen, H. Ueba and M. Kawai, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 85–143 (2015).
34. "One-dimensional edge state of Bi thin film grown on Si(111)", N. Kawakami, C.-L. Lin, M. Kawai, R. Arafune and N. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **107** (3), 031602 (2015).
35. "Confinement of the Pt(111) surface state in graphene nanoislands", H. W. Kim, S. Takemoto, E. Minamitani, T. Okada, T. Takami, K. Motobayashi, M. Tenary, M. Kawai, N. Kobayashi and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **120**, 345–349 (2016).
36. "The role of thermal excitation in the tunneling-electron-induced reaction: Dissociation of dimethyl disulfide on Cu(111)", K. Motobayashi, Y. Kim, M. Ohara, H. Ueba and M. Kawai, *Surf. Sci.* **643**, 18–22 (2016).
37. "Impact of reduced symmetry on magnetic anisotropy of a single iron phthalocyanine molecule on a Cu substrate", N. Tsukahara, M. Kawai and N. Takagi, *J. Chem. Phys.* **144**, 044701 (2016).
38. "In situ STM and vibrational study of nanometer-scale reorganization of a phospholipid monolayer accompanied by potential-driven headgroup digestion", S. Matsunaga, H. Shimizu, T. Yamada, T. Kobayashi and M. Kawai, *Langmuir* **33**, 13157–13167 (2017).
39. "Single-molecule quantum dot as a Kondo simulator", R. Hiraoka, E. Minamitani, R. Arafune, N. Tsukahara, S. Watanabe, M. Kawai and N. Takagi, *Nat. Commun.* **8**, 16012 (2017).
40. "Transport characteristics of a silicene nanoribbon on Ag(110)", R. Hiraoka,

- C.-L. Lin, K. Nakamura, R. Nagao, M. Kawai, R. Arafune and N. Takagi, *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 1699–1704 (2017).
41. “Structural evolution of Bi thin films on Au (111) revealed by scanning tunneling microscopy”, N. Kawakami, C.-L. Lin, K. Kawahara, M. Kawai, R. Arafune and N. Takagi, *Phys. Rev. B* **96**, 205402 (2017).
  42. “Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film”, M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T. K. Shimizu, M. Kawai and Y. Kim, *Phys. Rev. B* **98**, 201403 (2018).
  43. “Selective triplet exciton formation in a single molecule”, K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin and Y. Kim, *Nature* **570**, 210–213 (2019).