別紙４

「物質と光作用」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成23年度終了研究課題－

研究総括 筒井 哲夫

1．研究領域の概要

本研究領域は、「光機能を物質から取り出す」、「光を用いて物質の本質を調べる」、「光を用いて機能物質を創成する」という観点で、有機物、無機物、生物関連物質などの凝集体（固体、薄膜、分子集合体、液晶、ゲルなど）に対する光の作用について新しい角度から多面的に追求する研究を対象とするものである。

具体的には、物質が演出する多様な電子状態と光との相互作用に関係する化学と物理を対象とする。それらを応用した将来の革新的なフォトニクス・エレクトロニクス技術につながる光機能材料・電子機能材料の創出、光デバイス・電子デバイスの原理探索や作製技術確立、生物関連物質の利用技術開拓、超高純度物質の合成とその物性計測、デバイス応用のための利用環境下での物質の安定性と信頼性の追求などの研究が含まれる。これらの研究を通して革新的イノベーションにつなげることを希求するものである。

2．研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3．選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1）選考は「物質と光作用」領域に委嘱された領域アドバイザー9名の協力を得て研究総括が行う。

2）選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3）選考にあたっては、提案された研究課題が戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」に合致していることを第一義とした。その上で、さまざまな分野の若手を中心とした個人の独創的な発想に基づいたこれまでにない研究を選抜した。特に、単なる新奇な思いつきではなく、長期的な視野での光関連科学技術の発展につながる基礎的で深みのある研究提案を重視し、更に化学者と物理学者、物質創成専門研究者と構造物性専門研究者、物性研究者とデバイス応用研究者のような異なる専門分野の相補的協力関係の醸成を図れる環境作りという面も勘案した。

4．選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選　考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	67 件	18 件	8 件

備考：

1）平成 20 年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価を実施しない。

・伊藤　肇研究者、関　修平研究者、竹延　大志研究者：

内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム」への採択に伴い、同プログラムの規定により平成 23 年 3 月末をもって研究を終了したため。

5．研究実施期間

平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

6．領域の活動状況

1）領域会議　：　6回

2）研究報告会（公開）：1回

3）研究総括（または技術参事）の研究実施場所訪問　：　25回

7．評価の手続き

評価は、研究総括がこれまでの領域会議での発表内容、最終年度の10月から11月初旬にかけて実施した面談における話の内容、最終年度終盤の研究報告会を兼ねた公開シンポジウムでの発表内容、および各研究者から提出された研究課題別評価を参照して実施。

（評価の流れ）

平成 22 年 5 月　研究期間が約半分を経過した当該時点の領域会議で、研究総括より、これまでの 1 年半の成果で纏められるものは纏めてきちんと論文に仕上げることを念頭に置くよう指示あり。

平成 23 年 5 月　最終年度に入った当該時点の領域会議で、研究総括より、残り1年間の研究の進め方と、さらに纏め方についての心構えに関する指示あり。

平成 23 年 10 月～11 月　研究総括と技術参事の2名で改めて研究者5名全員を訪問し、研究の進捗具合，成果内容とその科学技術的位置付け及び纏め方等について、じっくり時間をかけた話し合いを実施。

平成 23 年 12 月　研究報告会を兼ねた公開シンポジウム開催

平成 23 年 12 月末　研究者より領域事務所に研究報告書（案）提出 （領域全体の事後評価用資料作成のため、第1，2期生の場合より早めの提出を依頼）

平成 24 年 1 月　研究総括による評価

平成 24 年 3 月　研究期間終了

平成 24 年 3 月　領域活動・評価報告書および研究報告書提出

8．評価項目

（1）研究計画書の目標に対する研究課題の達成度

（2）得られた研究成果の科学技術への貢献

（3）計画外成果の科学技術への貢献

（4）外部発表（論文、口頭発表、等）、発明出願などの研究成果の発信状況

（5）表彰・招待講演などの外部からの評価状況

9．研究結果

○池沢　道夫　研究者

「単一不純物を利用した光機能性半導体量子素子の創出」

半導体への不純物添加の精密制御は半導体エレクトロニクスの極めて重要な技術であるが、これまでは不純物はキャリアを供給することによって化学ポテンシャルを制御するという間接的手法しか利用されていなかった。不純物添加を精密に制御して単一の不純物が利用できるようになると、その量子性を表に出した単一光子発生、もつれ合い光子対発生、スピンメモリなどの新しい応用が拓けると期待される。池沢研究者は、III-V 族化合物半導体中の窒素等電子発光中心を、単一発光中心の分光法によって詳しく研究し、量子光学的な応用の可能性を探ることを目指して研究を進めた。具体的にはリン化ガリウム（GaP）結晶に窒素デルタドープとその原子層レベルでの厚さ制御、および濃度制御、異なる結晶面（(001)面、(111)面など）へのドーピングを行い、単一発光中心の偏光 PL を観測する手法を開拓し、発光中心である N-N ペアの原子配置を精密に決定することに成功し、N-N ペアに束縛された励起子の振る舞いについて詳細な知見を得たことは大きな成果である。また、GaP 系の成果を単一光子源として有用性が高い短い発光寿命を持つ GaAs 系へつなげる挑戦を展開している。

今後は、さきがけの成果を更に発展させ、より精密に単一不純物の位置と配列を制御した系を実現して単一発光中心の分光法を利用した物性研究を深化させると同時に、より実用性の高い単一光子源の創成の研究にも取り組むことを期待する。

○中　暢子　研究者

「高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索」

ダイヤモンドはワイドギャップ半導体としての応用に大きな期待を持たれながら、高純度な単結晶が得られないことから電子物性の研究は立ち後れていた。中研究者は、最近の結晶成長技術の発展により得られるようになった高純度ダイヤモンド単結晶を用いて、電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓し、励起子状態の微細構造、電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉、欠陥と周りの高密度キャリアの相関やデコヒーレンスの起源について実験的な知見をベースに系統的な理解を深めることを目的として研究を進

めた。高分解分光手法を駆使して、3つの異なる視点から実験研究を進め成果を挙げている。第一に単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥の関係について研究し、励起子と不純物準位、励起子と電子正孔液滴との相互作用を明らかにした。第二に高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造を解明する研究で新規な現象を見いだした。第三にダイヤモンドナノチップの3次元ラマンイメージングから結晶内に数 GPa に及ぶ引っ張り歪みの存在を見いだした。

今後は、ダイヤモンドの高分解分光の実験研究を継続し、ワイドバンドギャップ半導体としてのダイヤモンドの電子物性をより深く理解することに集中し、近い将来のダイヤモンドフォトニクスの開花へとつなげることを期待したい。

○道信　剛志　研究者

「クリック型反応による有機光電子機能材料の創製」

「クリックケミストリー」という新しい概念で総称される化学反応は、温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる反応であり、副生成物が無く、環境負荷が少ない条件で新規材料を作りだすことができるため、注目を集めている。道信研究者は、従来のクリック型反応の欠点を取り除く新しいクリックケミストリー型反応の開発に取り組んだ。具体的には、電子供与性基で活性化されたアルキンがテトラシアノエチレン（TCNE）やテトラシアノキノジメタン（TCNQ）等のアクセプター分子と定量的に付加反応を起こすことに着目して反応系を設計し、生成物のドナーアクセプター型構造に由来する光電子機能材料を創出することに成功した。高分子主鎖や高分子側鎖のポスト機能化、高分子合成反応などにより新規光機能材料を合成し、非線形光学材料、化学センサー、色素増感太陽電池などへの利用を提案した。

今後は、クリック型反応を駆使した新規な光機能材料を創出する研究を更に広く展開すると同時に、有機半導体デバイスの分野の研究者と交流を深めることによる、高機能、耐久性、高純度など実用材料の視点を加えた分子設計に基づいた機能材料の創出に向けた研究展開にも期待したい。

○宮島　顕祐　研究者

「光を介した量子ドット集合系のコヒーレント相互作用の制御」

超蛍光とは多数の二準位系が励起状態にあるとき、電磁波との相互作用により各双極子モーメントが位相をそろえることで、マクロな双極子を自発的に形成し、その結果生じる協同的自然放出である。従来、主に気体原子や分子、固体中の分子などで報告されているが、半導体量子ドットも一つの孤立した量子系とみなすことができるため、超蛍光が発生可能な系である。宮島研究者は、NaCl 単結晶中に埋め込んだ CuCl 量子ドットを用いた系の2励起子が結合した励起子分子状態に着目し、二光子共鳴励起過程によって励起子を介さず励起子分子を直接励起することにより、励起子分子—励起子準位間に完全反転分布を形成し、励起子分子発光が超蛍光を起こすことを見いだし、量子ドット集合系における超蛍光発生の最初の例を提示するという大きな成果を挙げた。また、超蛍光発生機構を詳細に調べ、自然放出から超蛍光への移行過程、及び二光子共鳴励起において初めて現れる超短パルス発光の2つがあることも見出した。

今後は量子ドット集合系における超蛍光の発生の研究における第一人者として、より研究を深化させ、分野をリードすると共に、用いる物質系を多様化し、超蛍光現象を利用する新しいフォトニクス分野の創出へ向けた展開を期待したい。

○楊　成　研究者

「キラル光化学反応の励起波長制御」

光化学反応は、熱反応では合成困難な複雑で特異な構造の分子を短い反応ステップかつ高効率でつくることが出来る。しかし、光化学反応における立体選択性、特にエナンチオ選択性を制御することはまだ極めて困難な課題である。楊研究者は、各反応段階の自由エネルギーではなく、外部因子である励起波長を調整することで反応の立体選択性を変えられる現象を初めて見いだしたこれまでの成果に立脚し、キラル光化学反応においてこれまで検討されていなかった励起光の波長効果を検証し、この機構を解明するとともに、適用限界を広げることを目標として研究を展開した。シクロデキストリン(CD)による 2-アントラセンカルボン酸(AC)の超分子不斉光二量化反応、及び(Z)-シクロオクテン(7Z)の光増感不斉異性化反応において、光反応生成物の立体選択性が励起波長に強く依存していることを見出し、この現象は反応の基底状態において二種類以上の前駆体が存在し、照射波長により励起される前駆体の分布が異なることに起因することを明らかにした。これより従来は注目されなかった励起波長を変化させることで不斉化反応を制御するという新しい方法論が提示されたことは大きな成果である。楊研究者はこの方法論を展開し、実際に光増感不斉反応においてを極めて高い不斉選択率を達成している。

今後は、さきがけ研究で実験的に調べた反応系を更に詳細に調べることで、提示された概念を更に強固な概念に成長させると同時に、確立された方法論を、更に多様な反応系に展開することで、実用的に有用な反応系を見いだすことを期待する。

10. 評価者

研究総括 筒井 哲夫 九州大学 名誉教授

領域アドバイザー氏名（五十音順）

赤木 和夫 京都大学大学院 工学研究科 教授
伊藤 弘昌 科学技術振興機構 イノベーションプラザ宮城 館長
井上 佳久 大阪大学 工学研究科 教授
入江 正浩 立教大学 理学部化学科 教授
Olaf KARTHAUS＊1 千歳科学技術大学 総合光科学部バイオ・マテリアル学科 教授
菊池 裕嗣＊1 九州大学 先導物質化学研究所 教授
楠本 正 出光興産株式会社 先進技術研究所 上席主幹研究員
下田 達也 北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジーセンター 教授
徐 超男＊1 産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター 研究チーム長
玉田 薫 九州大学 先導物質化学研究所 教授
十倉 好紀 東京大学大学院 工学系研究科 教授
濵口 宏夫 東京大学大学院 理学系研究科 教授
宮崎 英樹＊1 物質・材料研究機構 量子ドットセンター グループリーダー

＊1 平成 20 年 6 月より参画

（参考）以下の数字は平成23年11月現在のもの

（1）外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	0	65	65
口 頭	99	58	157
その他	0	0	0
合 計	99	123	222

（2）特許出願件数

国 内	国 際	計
9	3	12

（3）受賞等

・道信 剛志
高分子学会 平成20年度高分子研究奨励賞 （H21年5月）
第23回 安藤博記念学術奨励賞 （H22年6月）
コニカミノルタ画像科学進歩賞 （H24年1月）

・楊 成
APA Prize for Young Scientists 2011（内定） （H24年11月 表彰予定）

（4）招待講演

国際 9件
国内 5件

別紙

「物質と光作用」領域　研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 （参加形態）	研　究　課　題　名 （研究実施場所）	現　職（平成 24 年 3 月末現在） （応募時所属）	研究費 （百万円）
池沢道男 （　兼任　）	単一不純物を利用した光機能性半導体量子素子の創出 （筑波大学　数理物質系物理学域）	筑波大学　数理物質系物理学域 准教授 （同　数理物質科学研究科　講師）	50
中　暢子 （　兼任　）	高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索 （京都大学大学院　理学研究科）	京都大学大学院　理学研究科 准教授 （同上）	62
道信剛志 （　兼任　）	クリック型反応による有機光電子機能材料の創製 （東京工業大学ｸﾞﾛｰﾊﾞﾙｴｯｼﾞ研究院）	東京工業大学ｸﾞﾛｰﾊﾞﾙｴｯｼﾞ研究院 テニュア・トラック助教 （同上）	58
宮島顕祐 （　兼任　）	光を介した量子ドット集合系のコヒーレント相互作用の制御 （東京理科大学　理学部第一部 応用物理学科）	東京理科大学　理学部第一部 応用物理学科　講師 （大阪大学大学院　基礎工学研究科　助教）	52
楊　成 （　兼任　）	キラル光化学反応の励起波長制御 （大阪大学大学院　工学研究科）	大阪大学大学院　工学研究科 助教 （同上）	61

研　究　報　告　書

「単一不純物を利用した光機能性半導体量子素子の創出」

研究期間:　平成20年10月～平成24年3月
研 究 者:　池沢　道男

1．研究のねらい

半導体への不純物添加は半導体エレクトロニクスの極めて重要な技術である。これまでの多くの応用では、不純物はキャリアを供給することによって化学ポテンシャルを制御するという間接的な働きをしているに過ぎなかった。しかし、不純物添加をより精密に制御して、単一の不純物が利用できるようになると、その量子性を表に出した新しい応用が拓けると期待される。光機能性についていえば、単一の不純物発光中心からの単一光子発生やもつれ合い光子対発生、光の偏光情報を記憶・保持するスピンメモリなどの応用が考えられる。これらは量子情報通信や量子計算の基礎になる素子で、集積化や取り扱いの容易さからも固体素子を用いて実現することが望まれている。不純物による発光中心は、1～3個程度の不純物原子からなるために構造が単純であり、周りの局所的な環境の影響を受ける可能性はあるものの、同じ種類の発光中心は本質的に同じ性質を持つことが期待される。この特性により、例えば、特に発光エネルギーの揃った単一光子発生や、離れた2つの発光中心からの2光子干渉のような、現在広く研究されている量子ドットがサイズ分布のために苦手とするような量子情報分野への応用が考えられる。しかし、これまで半導体中の不純物をこのような観点で研究した例は少なく、単一発光中心の研究も少なかった。そこで本研究では、III-V 族化合物半導体中の窒素等電子発光中心を、単一発光中心の分光法によって詳しく研究し、量子光学的な応用の可能性を探ることを目指した。

2．研究成果

（1）発光中心の原子配置の解明

リン化ガリウム（GaP）結晶に希薄に窒素をドープした GaP:N の発光（PL）スペクトルには、図1上段に示すように何種類かの NN ペア発光中心による鋭いピークがアンサンブル測定においても見られる。これは、リン原子を置換した窒素原子が2つ近接したときに形成される発光中心で、この結果から NN ペアのエネルギーがよく揃っている事がわかる。この NN ペアをモデルとして、発光中心の原子配置を特定するための研究手法を検討した。

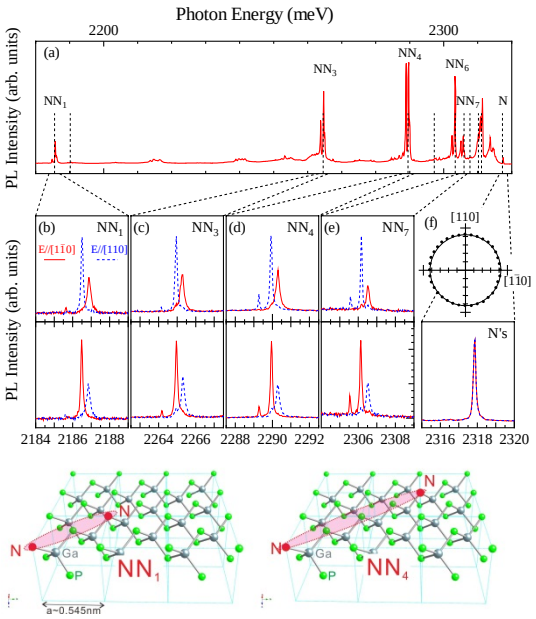

図1　GaP:N 中の NN ペアと原子配置の例

試料は有機金属気相成長法によって作製し、特に、窒素デルタドープとその原子層レベルでの厚さ制御、および濃度制御、異なる結晶面（(001)面、(111)面など）へのドーピングを単一発光中心の偏光 PL と組み合わせる方法が有効であることが分かった。これは、NN ペアは N-N の向きを反映した異方的な結晶場によって、孤立した N には見られない偏光分裂を示すことによる（図1中段）。これらの新しい手法によって、NN ペアの並んだ方向だけでなく、その間隔も決定することが出来た（図1下段）。それらのほとんどはこれまで考えられてきた原子配置とは異なっており、単一不純物の分光によって正しい原子配置が初めて明らかになったものである。正しい原子

配置を知ることは、その発光中心の光学特性を理解するためだけでなく、特定の発光中心を優先的に形成したり、新しい発光中心を創出したりするためにも重要である。

（2）NN ペア発光中心の励起子微細分裂

NN ペアに束縛された励起子は、電子正孔交換相互作用と異方的な結晶場の影響により、原子配置に依存して最大8つの準位に微細分裂する。このような微細分裂の理解と制御は基礎・応用の両方の観点から重要である。例えば励起子分子から励起子状態を介したカスケード過程によるもつれ合い光子対生成には、中間状態となる励起子の微細分裂が発光線幅に比べて無視出来る程度に小さいことが条件である。したがって微細分裂のない発光中心の作製、または微細分裂を補償する技術の開発が必要になる。

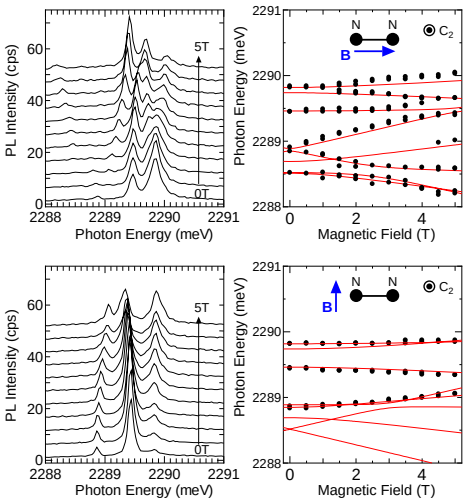

図2　単一NN_4発光中心の磁場に対する異方性。右はピークのエネルギーと計算値の比較。

（1）の研究成果によって、個々の NN ペアの向きを光学測定によってその場で判別することができるようになったため、図2のように NN ペアの軸に対する磁場の方向を指定して磁場を印加することが出来る。従来のアンサンブル的な測定では色々な向きを持った NN ペアを区別せずに観測することになるので、それらの平均値しか得られないが、単一 NN ペアに対して様々な方向から磁場を印加し、理論モデルと比較することが初めて可能になった。これによって、微細分裂を詳しく理解することが出来、NN ペアに束縛された励起子波動関数の異方性についても議論できるようになった。また、NN ペアの中には、このような微細分裂の無い発光を示すものも実際に見つかっており、それは高い対称性を持ち、N-N 軸が観測方向と一致している発光中心である事が分かった。

（3）より高いレートでの単一光子発生

GaP中のNNペアは均一性が高く、エネルギーの揃った光子を得るためには適した発光中心である。一方、GaPが間接遷移型半導体であることを反映して、束縛された励起子の発光寿命は 50ns以上と長い。応用上重要な、高いレートでトリガされた単一光子を得るためには、短い発光寿命を持つ発光中心が望まれる。そこで、直接遷移型半導体ヒ化ガリウム（GaAs）に形成される発光中心を用いて、短い発光寿命を持つ単一光子源の検討を行った。様々に成長条件を変えた窒素デルタドープ試料を作製して、光学特性を評価したところ、$3\times10^{12}/cm^2$ほどの窒素面密度を持つ試料で、これまでよりずっと明るい発光中心が見つかった。GaAs中の窒素による発光中心は、研究の歴史の長いGaP:Nに比べてよく分かっていないことが多く、バンドギャップ内に見られるシャープな発光が何によるものかについてはまだ統一した見解が得られていない。図3に示すような比較的低密度の発光中心である事から、孤立した窒素原子ではなく、窒素原子2つ以上、または、窒素原子と意図していない不純物のペアによるものと考えられる。この発光中心は 5Kにおいて 650ps程度の短い発光減衰時間を示し（図4(a)）、明るい発光中心ほど短い寿命を示した（図 4(b)）ことから、これが速い非輻射過程によ

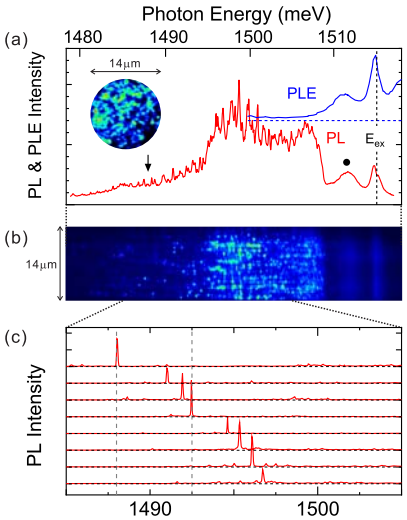

図3　窒素デルタドープ GaAs の発光スペクトルと、単一発光中心のスペクトル。

るものではなく、輻射再結合寿命であることがわかった。これは、これまで報告されてきたNNペアの寿命（~10ns）に比べて一桁以上短く、GaP中のNNペアと比べると数十倍の発光レートに対応する。明るさの点でも、他のNNペアと呼ばれる発光中心に対して30倍程度明るかった。そのような短い発光寿命を持ち、且つ明るい発光中心を用いて、図 4(c)のような明瞭なアンチバンチングをGaAs中の不純物を用いて初めて観測することが出来た。

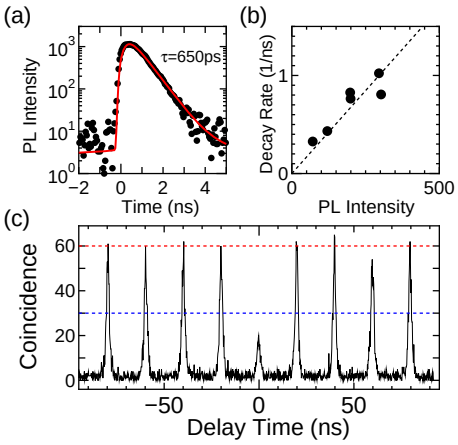

図４ (a)650ps の短い発光寿命。(b)明るさと発光レートの正の相関。(c)アンチバンチング

3. 今後の展開

研究成果(1)および(2)で述べた、単一不純物の分光技術を用いることによって、明るさやエネルギーの均一性・高い対称性などの優れた特長をもつ新しい不純物発光中心の効率的な探索および、特定発光中心の選択的な成長法の実現に寄与できる事が期待される。本研究で用いた材料は、III-V 族化合物半導体中の窒素等電子発光中心であり、電子を引きつけるタイプの中性の発光中心に限定されていた。そこで、例えば正孔を引きつけるタイプの不純物の他、ドナー不純物、アクセプタ不純物などによる発光中心についても、有用な特性を持つものがないか調べる必要がある。また、バルク結晶だけではなく、量子閉じ込めナノ構造の付与による特性向上、外部電場による不純物発光中心の電荷制御、高い対称性を持つ発光中心を利用したスピンメモリの研究なども重要なテーマである。

研究成果(3)に述べたように、高い結晶品質を持つ GaAs 中の窒素由来発光中心で、発光寿命が 650ps と短いことが分かった。この事は、もし束縛励起子のコヒーレンス時間が 1ns 強程度あれば、フーリエ変換限界の条件が満たされ、不純物発光中心からの2光子干渉が起こる可能性を示している。今後、この発光中心のエネルギーの均質性の向上をはかると共に、コヒーレンス時間をフーリエ変換限界に近づけるための研究を行うことによって、独立した固体中の量子光源からの完全な2光子干渉の実現に近づくものと期待される。

4. 自己評価

単一の発光中心の分光と、デルタドープ技術の組み合わせによって、発光中心の起源を光学的に特定する方法を見つけることが出来た点は、今後の他の材料系への展開にとっての基礎技術となるものと評価できる。また、単一発光中心に磁場を印加して、異方性を調べるための実験手法・解析手法の確立も、同様に未知の発光中心の探索にとって強力なツールとなるものと期待される。GaAs中の明るい窒素発光中心の発見とそれによる単一光子発生は、単に高いレートの単一光子発生というだけでなく、当初計画していた固体素子からの2光子干渉に向けた重要な意味があった。初めに用いていたGaP:Nでは長い発光寿命のために、コヒーレンス時間もそれだけ長いことが要求され、可干渉性を持った光子の発生は難しかったためである。GaAs:NではT_2として 1ns程度が達成されればよく、大幅に緩和されたことになる。我々のGaAs:N試料ではまだエネルギーを揃えるという課題が残されているが、今後の成長条件の最適化によってある程度揃えられると期待される。

5．研究総括の見解

半導体への不純物添加の精密制御は半導体エレクトロニクスの極めて重要な技術であるが、これまでは不純物はキャリアを供給することによって化学ポテンシャルを制御するという間接的手法しか利用されていなかった。不純物添加を精密に制御して単一の不純物が利用できるようになると、その量子性を表に出した単一光子発生、もつれ合い光子対発生、スピンメモリなどの新しい応用が拓けると期待される。池沢研究者は、III-V 族化合物半導体中の窒素等電子発光中心を、単一発光中心の分光法によって詳しく研究し、量子光学的な応用の可能性を探ることを目指して研究を進めた。具体的にはリン化ガリウム（GaP）結晶に窒素デルタドープとその原子層レベルでの厚さ制御、および濃度制御、異なる結晶面（(001)面、(111)面など）へのドーピングを行い、単一発光中心の偏光 PL を観測する手法を開拓し、発光中心である N-N ペアの原子配置を精密に決定することに成功し、N-N ペアに束縛された励起子の振る舞いについて詳細な知見を得たことは大きな成果である。また、GaP 系の成果を単一光子源として有用性が高い短い発光寿命を持つ GaAs 系へつなげる挑戦を展開している。

今後は、さきがけの成果を更に発展させ、より精密に単一不純物の位置と配列を制御した系を実現して単一発光中心の分光法を利用した物性研究を深化させると同時に、より実用性の高い単一光子源の創成の研究にも取り組むことを期待する。

6．主要な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

	1. Michio Ikezawa, Yoshiki Sakuma, Liao Zhang, Yosinori Sone, Tatsuya Mori, Takenobu Hamano, Masato Watanabe, Kazuaki Sakoda, and Yasuaki Masumoto、”*Single-photon generation from a nitrogen impurity center in GaAs*”、APL (2012).
	2.Yasuaki Masumoto, Seitaro Yoshida, Michio Ikezawa, Shinichi Tomimoto, Yoshiki Sakuma “*The enhanced binding energy for biexcitons in InAs quantum dots*”,Appl. Phys. Lett. **98**, 061905 (2011).

（2）その他（主要な学会発表、受賞、著作物等）

＜学会発表＞

[1] Michio Ikezawa, Masato Watanabe, Yoshiki Sakuma, Yasuaki Masumoto, “Reexamination of the atomic configurations of NN centers and observation of new infrared luminescence centers in GaP:N”, International Conference on Physics of Semiconductors (Seoul, Korea 25/July/2010).

[2] Michio Ikezawa, Masato Watanabe, Yoshiki Sakuma, Yasuaki Masumoto, “Atomic configurations of NN centers and new infrared luminescence centers in GaP:N”, Nanophotonics 2010 (Tsukuba, 1/June/2010).

[3] Michio Ikezawa, Masato Watanabe, Yoshiki Sakuma and Yasuaki Masumoto, “Luminescence Polarization and Atomic Configuration of NN Pair Single-Photon-Emitter”, International Symposium on Quantum Nanophotonics and Nanoelectronics 2009 (Tokyo, 18/November/2009).

[4] 池沢道男、佐久間芳樹、曽根良則、張遼、濱野毅信、舘林潤、舛本 泰章, “GaAs中の窒素等電子発光中心からの単一光子発生”, 第 71 回応用物理学会学術講演会（長崎大学、2010 年 9 月 14 日）.

[5] 池沢道男、渡邉真人、佐久間芳樹、舛本泰章, “単一発光中心の精密分光による GaP 中 NN 発光の起源解明とその利用”, 日本物理学会 第 65 回年次大会（岡山大学、2010 年 3 月 20 日）.

研　究　報　告　書

「高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索」

研究期間:　平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研 究 者:　中　暢子

1.　研究のねらい

ダイヤモンドは、優れた機械特性や電気特性に加え、多彩な物理現象の舞台となるモデル物質として知られている。特に近年は、ホウ素ドープダイヤモンドにおける超伝導現象や窒素空孔中心を用いたスピンエレクトロニクスの研究が盛んである。しかしながら、高純度なダイヤモンド単結晶が得られるようになったのは最近の結晶成長技術によるところであり、半導体物理学としてのダイヤモンドの研究は立ち遅れている。本研究の目的は、電子材料、光学材料、生体応用への期待が高いダイヤモンドを中心に高純度物質の電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓することである。励起子状態の微細構造、電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉、欠陥と周りの高密度キャリアの相関やデコヒーレンスの起源について実験的な知見を得ながら系統的な理解と議論を深め、ワイドギャップ半導体の特長を生かした光機能性を引き出すことを目指した。

2.　研究成果

【A. 単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥との相互作用】

ダイヤモンドは間接遷移型のバンド構造を持つにもかかわらず、励起子寿命は百ナノ秒程度にとどまることが知られている。我々は、高温高圧法で作成される不純物濃度の異なる試料を用いて、励起子寿命の温度依存性と密度依存性を系統的に測定した。ダイヤモンド単結晶に不純物として導入された窒素とホウ素の濃度が共に 0.1ppm 未満の高純度結晶では、高温強励起のもとで励起子寿命が長くなることが分かった。一方、0.1～0.3ppm のホウ素を含む結晶では十ナノ秒以下の速い減衰が見られた。これらの寿命変化の起源を理解するため、ダイヤモンド結晶中での励起子と不純物準位、励起子と電子正孔液滴との相互作用をレート方程式に取り込み、シミュレーションを行った。その概念図を右図に示す。定量的な評価の結果、低温における励起子の短寿命化は電子正孔液滴への捕捉と不純物準位への捕捉で決まることを明らかにした。また、従来の積分

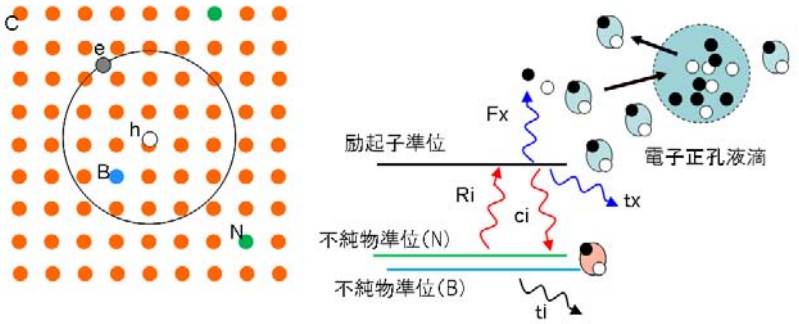

図 1　励起子と不純物、電子正孔液滴の相互作用の概念図。

吸収強度では検知できなかった0.03ppm程度の不純物の濃度を、励起子寿命の温度依存性の変化から推定できることを見出した。

【B. 高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造】

ダイヤモンドにおけるスピン軌道相互作用は約 6meV と小さいため、励起子の微細構造には交換相互作用との競合が反映されるという理論が提案されている。しかし、ダイヤモンドは間接型半導体であるため、吸収分光による微細分裂の観測は極めて困難である。また多くの場合、励起子系の温度が格子温度より高くなり、発光分光により微細構造を分離することもこれまでは困難であった。我々は、励起子のフォノン吸収端近傍での波数選択励起により低温の励起子を選択的に生成し、その発光スペクトルを高分解能で計測することに成功した。図 2 に、低温下での励起子フォノン側線の高分解スペクトルの例を示す。結晶温度 1.8 ケルビンでは、3.6meV の分裂幅を持つ2つの準位からの発光線が明瞭に分離された。また、注目すべき結果として、励起光子エネルギーがフォノン吸収端（挿入図の破線）に近づくと、2準位の発光強度比の顕著な変化が観測された。発光強度比のエネルギー依存性の解析から、微細構造準位の基底状態と第一励起状態がそれぞれスピン三重項とスピン一重項を基底としながら有限波数においては波動関数の混合がおきていることを見出した。

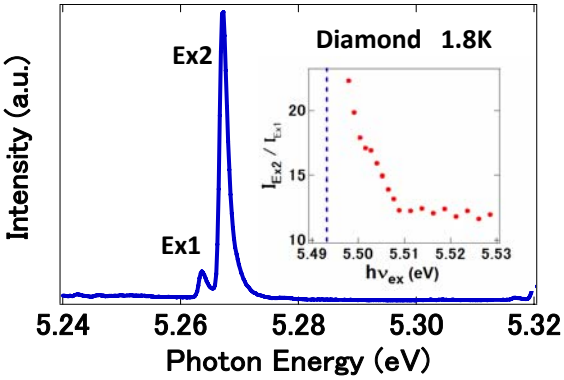

図 2 ダイヤモンドにおける励起子のフォノン側線発光のスペクトル。挿入図：2つの微細構造準位の発光強度比の励起光子エネルギー（$h\nu_{ex}$）依存性。

【C. ダイヤモンドナノチップの3次元ラマンイメージング】

化学気相成長法により作られる、ダイヤモンドナノチップと呼ばれる数ナノメートル径の先端を持つピラミッド型のダイヤモンド微結晶（図 3a）は、これまで電子顕微鏡を用いて広く研究されてきたが光学測定はほとんど行われていなかった。本研究では、共焦点ラマン顕微鏡を用いて 3 次元ラマン分光を行い、ナノチップの光学特性と結晶の内部構造を調べた。ダイヤモンドナノチップからは、光学フォノンに由来するラマン線が 1332cm^{-1}付近に観測され、ナノチップが高い結晶純度を持つことが示された（図 3b）。このラマン線の 3 次元スキャンを行うと、ナノチップの中心付近でのみラマン線の赤方シフトと線幅の広がりが観測された。シフトと線幅広がりには線形の相関があり、原因として結晶内部に歪みが生じてい

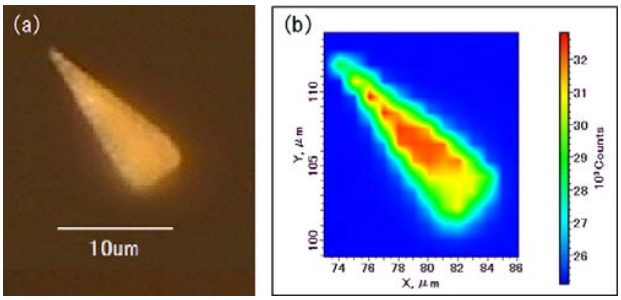

図 3 (a) ダイヤモンドナノチップの光学顕微鏡像。(b) ラマン線強度による 2 次元イメージ。

るものと考えられる。ラマンシフトの解析により、この歪みは引っ張り方向の圧力によるもので、圧力の大きさは数GPa に及ぶことが分かった。

3. 今後の展開

ダイヤモンドの電子励起状態の最低準位がスピン三重項的な性質を持っていることが分かったことは、この物質の電子正孔系の相図上に新たな凝縮相をもたらす可能性を示唆している。ダイヤモンドの励起子のボース凝縮の臨界密度は理想ボース気体を仮定すると11ケルビンであり、臨界温度以下への冷却が簡単ではないシリコンやゲルマニウムに勝る、量子凝縮相探査の新しい舞台が開けたといえる。一方、上述の研究テーマ A,B の融合として、スピン三重項準位の寿命測定や、スピン状態の混合と関連するゼーマン効果の観測は今後の重要な課題である。また、波数選択励起は電子正孔系の温度や密度を制御しながら生成することができる手法であり、今後は励起子系のみならず、電子正孔液滴やプラズマ相の生成に波数が与える効果を精査し、量子物質相の光制御につなげたい。また、同様の手法を各種半導体に適用することにより、電子正孔の持つ波数の効果を吟味する広範な展開が期待できる。

ダイヤモンドナノチップについては、深紫外域の励起子発光やバンド端発光などを調べ、圧力分布を利用した新規光機能を実証したい。本研究では、圧力分布を明らかにするために可視光領域のラマン散乱を顕微分光システムで測定した。このシステムは可視光用に設計された既存装置であり、深紫外域での動作は不可能である。本研究の課題の一つとして新たに設計し、現在構築中である紫外顕微分光システムを研究期間内に完成させ、深紫外での顕微分光を実現させる。また、試料形状もこれまでのピラミッド型にこだわらず、日々進化している化学気相成長法を注視しながら試料形状やサイズの最適化を試み、ワイドギャップ半導体の特長を生かした光特性の発現に向けてさらなる探索を続けたい。本研究で明らかになったナノチップ内のひずみ分布は、現在応用研究が進んでいる AFM 探針の堅牢化に直結していると考えられるため、より簡易にひずみを検知する手法の開拓やひずみ低減に向けての指針探査も重要である。フォトニック結晶の分野では、これまで主流であったシリコン（Si）から、より短波長領域で作動するシリコンカーバイド（SiC）への展開が進んでいると聞いている。“半導体”ダイヤモンドの理解の深化とともに、それを利用する技術が進歩し、近い将来にダイヤモンドフォトニクスへと展開することに期待したい。

4. 自己評価

高純度単結晶ダイヤモンドにおける電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉を定量的に評価し、理解する枠組みを構築することができた。また、ノンドープの高純度ダイヤモンド単結晶では、従来の積分吸収では観測にかからない $10^{15}cm^{-3}$レベルの微量の不純物の存在を示唆する結果が得られ、ダイヤモンドにおける半導体物理学を深めるための実験を行う上での前提条件や、試料作成技術へのフィードバックの指針が得られた。

励起子状態の微細構造については、ナノ秒波長可変レーザーを用いた高分解分光を開拓することによって、吸収スペクトルでは観測困難な微細構造準位の分裂を発光をプローブとして明瞭に観測し、スピン状態を含めた微細構造の解明につながる重要な手がかりを得ることができた。

また、群論を用いた理論計算にも大きな進展があり、高純度物質の電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓する、という本研究の目標を達成することができたと考えている。

ナノチップダイヤモンドは、当初は外部圧力を加えてひずみを作り出すことを計画していた。予想と異なり、外部圧力がなくても、空間的に不均一な内部ひずみが存在することが本研究により明らかになった。ラマン散乱という光学プローブにより微結晶内の三次元的なひずみ分布の様子を高い空間分解能で可視化し、さらに圧力の大きさを見積もる手法を開拓できたことは、意義ある成果であったと自負している。

5. 研究総括の見解

ダイヤモンドはワイドギャップ半導体としての応用に大きな期待を持たれながら、高純度な単結晶が得られないことから電子物性の研究は立ち後れていた。中研究者は、最近の結晶成長技術の発展により得られるようになった高純度ダイヤモンド単結晶を用いて、電子状態に関わる物性パラメータを高精度に決定する光技術を開拓し、励起子状態の微細構造、電子正孔系の不純物や格子欠陥への捕捉、欠陥と周りの高密度キャリアの相関やデコヒーレンスの起源について実験的な知見をベースに系統的な理解を深めることを目的として研究を進めた。高分解分光手法を駆使して、3つの異なる視点から実験研究を進め成果を挙げている。第一に単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥の関係について研究し、励起子と不純物準位、励起子と電子正孔液滴との相互作用を明らかにした。第二に高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造を解明する研究で新規な現象を見いだした。第三にダイヤモンドナノチップの3次元ラマンイメージングから結晶内に数 GPa に及ぶ引っ張り歪みの存在を見いだした。

今後は、ダイヤモンドの高分解分光の実験研究を継続し、ワイドバンドギャップ半導体としてのダイヤモンドの電子物性をより深く理解することに集中し、近い将来のダイヤモンドフォトニクスの開花へとつなげることを期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

	1.J. Omachi, N. Naka, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami: Formation control of electron-hole droplets in diamond by a weak pulse injection, Journal of Physics C: Conference Series 148, 012051-1-3 (2009).
	2. N. Naka, J. Omachi, H. Sumiya, K. Tamasaku, T. Ishikawa, and M. Kuwata-Gonokami: Density-dependent exciton kinetics in synthetic diamond crystals, Phys. Rev. B 80, 035201-1-7 (2009).
	3. Christian Sandfort, Jan Brandt, Christoph Finke, Dietmar Fr¨ohlich, and Manfred Bayer, Heinrich Stolz and Nobuko Naka: Paraexcitons of Cu2O confined by a strain trap and high magnetic fields, Phys. Rev. B 84, 165215-1-7 (2011).

（2）その他（主要な学会発表、受賞、著作物等）

1. Hajime Hirabayashi, Nobuko Naka, Koichiro Tanaka, Makoto Kuwata-Gonokami, Yuri P. Svirko, and Alexander N. Obraztsov: Three-dimensional Raman imaging of diamond nanotips, International Workshop ″Nanocarbon Photonics and Optoelectronics″(Koli, Finland, August 2010).

2. J. Omachi, T. Suzuki, N. T. Long, K. Yoshioka, N. Naka, and M. Kuwata-Gonokami: Mid-infrared dielectric response of electron-hole droplets in diamond, EXCON’10 (Brisbane, Australia, July 2010).

3. Yuji Hazama, Nobuko Naka, Makoto Kuwata-Gonokami, Koichiro Tanaka : Wave-vector-dependent intra-excitonic transition rate in diamond, International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany, September 2011).

4. Nobuko Naka, IkukoAkimoto, and Masanobu Shirai: Exciton-exciton scattering studied by time-resolved cyclotron resonance International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (Rostock, Germany, September 2011).

5. Koirala Sandhaya, Nobuko Naka, and Koichiro Tanaka: Temperature dependence of decay time due to excitons bound by oxygen vacancy in Cu2O, Poster Award (GCOE Symposium: Emerging Frontiers of Physics, February 2010).

研　究　報　告　書

「クリック型反応による有機光電子機能材料の創製」

研究期間:　平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月
研 究 者:　道信　剛志

1．研究のねらい

温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる化学反応は、「クリックケミストリー」という新しい概念で総称される。副生成物が無く、環境負荷が少ない条件で新規材料を作りだすことができるため、高分子化学および材料科学分野において重要な地位を築きつつある。銅触媒存在下でのアルキンとアジドの付加環化反応がこれまでの代表例であったが、i)高収率を実現するためには金属触媒が必要、ii)アジド化合物は爆発性有り、iii)生成物のトリアゾール環には光電子機能性無し、等の欠点が指摘されていた。本研究では、これらの問題点を解決するために、新しいクリックケミストリー反応の開発に取り組んだ。具体的には、電子供与性基(Electron donating group)で活性化されたアルキンがテトラシアノエチレン(TCNE)やテトラシアノキノジメタン(TCNQ)等のアクセプター分子と定量的に付加反応を起こすことに着目した(図 1)。この反応は従来クリックケミストリー反応の欠点を克服していると共に、生成物のドナーアクセプター型構造に由来する光電子機能が期待できる。例えば、分子内電荷移動吸収が起こるため、可視近赤外域での光吸収が可能になる。また、ドナーアクセプター部位は優れた酸化還元特性を示すため、多くの電荷を貯蔵できる。本研究では、この反応を用いて様々な高分子材料を創り出し、それらが有する光電子機能を明らかにすることを目的とした。

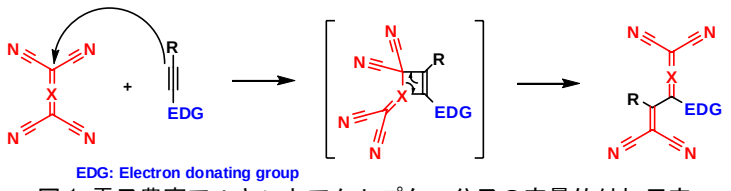

図 1　電子豊富アルキンとアクセプター分子の定量的付加反応

2．研究成果

(1)　高分子主鎖のポスト機能化

芳香族アミンやフェロセン、白金錯体などの電子供与性基を高分子主鎖に含むアルキン連結高分子は、優れた p 型半導体材料として知られている。共役主鎖中のアルキン部位に TCNE や TCNQ を付加させることで、狭いバンドギャップを有するドナーアクセプター交互型高分子へ変換することに成功した。このポスト機能化法は副生成物がないため、精製操作が全く必要ない。得られた高分子は、分子内電荷移動に由来する低エネルギー吸収とそれに対応する明確な酸化還元応答を示した。また、アクセプター分子の付加量を見積もることで、前駆体高分子の分子量や一次構造の情報を得ることもできた。高分子中のアルキン部位を検出するための新しい手法として利用できる。

(2)　高分子側鎖のポスト機能化

側鎖に電子豊富アルキンを共役連結した芳香族高分子に TCNE や TCNQ を添加すると、速やかに付加反応が進行して高分子側鎖にアクセプター部位が構築された。例えば、側鎖に電子豊富アルキンを有するポリチオフェン誘導体に TCNE を加えた場合、TCNE 付加量と共にポリチオフェン誘導体の HOMO 準位および LUMO 準位が徐々に深くなることが分かった(図 2)。LUMO 準位は HOMO 準位よりも大きく低下するため、結果としてバンドギャップが狭幅化した。より強力なアクセプター分子である TCNQ を付加させた場合は、少量添加でも LUMO 準位の大幅な低下が起こり、吸収端は近赤外域まで到達した。繰返し単位あたり最大密度のアクセプター部位を有する高分子は、n 型半導体として汎用であるフラーレン誘導体と同程度のエネルギー準位を有していた。すなわち、アクセプター分子の種類と添加量を調節

することで、高分子のエネルギー状態を自在に制御できる全く新しい技術である。また、アクセプター部位を多数導入するとシアノ基間の強い相互作用のため、高分子の分解温度およびガラス転位点が上昇し、熱安定性の向上に繋がった。さらに、n 型半導体の電子状態を有するポリチオフェン誘導体に還元剤を作用させると n 型のドーピングが起こった。ポリチオフェン主鎖の立体規則性に基づき、伝導性や磁性が発現することを確認した。また、p 型半導体高分子である芳香族ポリアミンの側鎖に TCNE を付加させて HOMO 準位を低下させると、薄膜トランジスタのホール移動度が減少することを明らかにした。

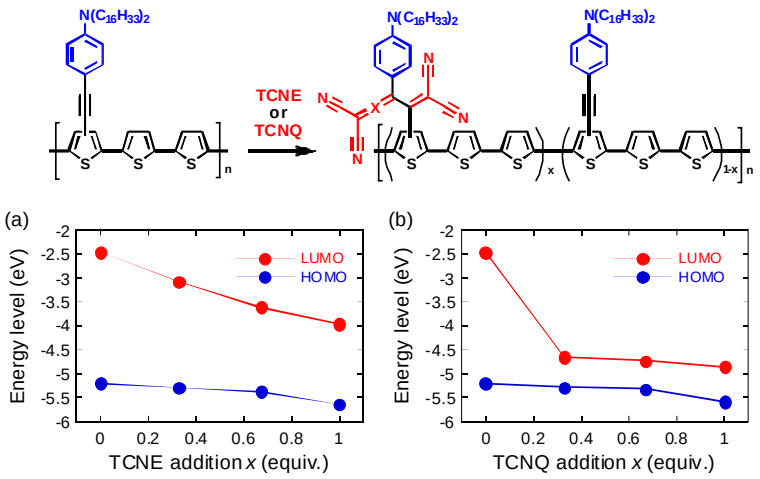

図 2 アクセプター分子（(a)TCNE および(b)TCNQ）付加によるポリチオフェン誘導体のエネルギー準位制御

(3) 高分子合成

電子豊富アルキン部位を 2 つ有するモノマーとTCNQ部位を 2 つ有するモノマーを等モル比で仕込み、50°C以上に加熱すると重付加が進行してドナーアクセプター部位を主鎖に含む高分子を得ることができた。クリックケミストリー反応を用いているため副生成物は無く、精製操作が必要ない。アルキンに置換した電子供与性基の種類によって、最適な重合法が溶液重合から塊状重合に変化することが明らかとなった。また、モノマー仕込み濃度を調節することで、直線状高分子量体と環状分子を作り分けることができた。反応進行と共に強く着色するため、吸収スペクトルを追跡することで容易に重合の初期速度を算出できた。

(4) 光電子機能の探索

従来型のクリックケミストリー反応と組合せて汎用高分子のポスト機能化を実施できることも明らかにした。例えば、側鎖にアジド基を配置したポリスチレン誘導体を前駆体高分子として選択し、銅触媒存在下での末端アルキンとの付加環化反応、続くアクセプター分子の付加反応を連続で実施することで側鎖に高密度でドナーアクセプター部位を構築することに成功した。ドナーアクセプター型構造は双極子モーメントを有するため、二次の非線形光学効果が表れる。ガラス基板上にスピンコートした後、電場印加した高分子薄膜について Nd:YAG レーザー（1064nm）を用いて非線形光学特性を調査した。ポスト機能化後の高分子は側鎖に色素構造を有するため、前駆体高分子よりも大きな二次非線形光学効果を示した。

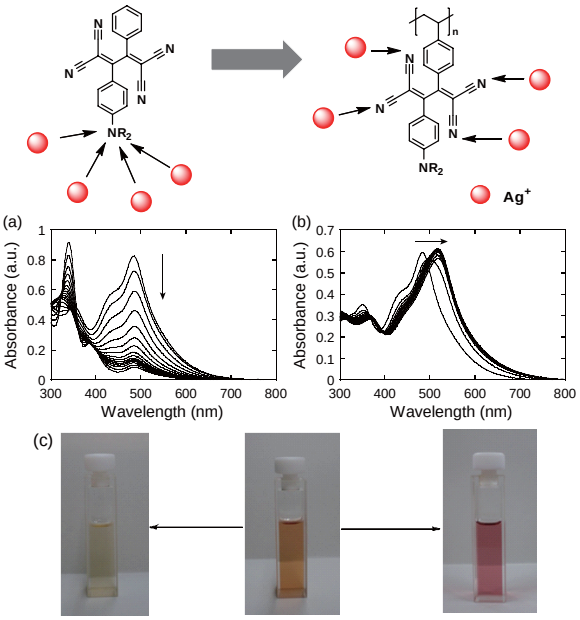

図 3 ドナーアクセプター構造を利用したAg^+イオン認識：(a)モノマーおよび(b)ポリマーにAg^+イオンを添加した場合のスペクトル変化と(c)色変化

さらに、高分子側鎖に配置されたドナーアクセプター部位が、溶液中でAg^+イオンを特異的に認識することを見出した。低分子のドナーアクセプター化合物の場合、Ag^+イオンを含む金属イオン全般はアニリン窒素と相互作用するため、484nmに観測された電荷移動吸収バンドの減少のみが観測された（図 3）。一方、高分子の場合には、Ag^+イオンは側鎖シアノ基間に多価配位した方が安定となるため、ドナーアクセプター相互作用の強度が変化することにより電荷移動吸収バンドの長波長シフトが生起した。他の金属イオンは、高分子の場合でもアニリン窒素と相互作用するため可視吸収の退色が起こる。この特異的Ag^+イオン認識挙動は、高分子薄膜でも迅速に起こる。すなわち、特定金属イオンを目視で簡便に検出できる化学センサーとして利用できる。

3. 今後の展開

共役高分子の側鎖に配置したアルキンにアクセプター分子を付加させることで、様々な電子状態を作り出すことができた。次のステップは、有機デバイスへの応用を試験することである。高分子の電子状態とデバイス特性の相関を明らかにして、試料作製に労力を割くことなくデバイス特性の最適化が可能であることを示す。特に、有機薄膜太陽電池のｐ型半導体として使えるエネルギー準位を創り出せるため、ｎ 型のフラーレン誘導体と組合せて光電変換特性の最適化に挑戦する。また、フラーレン程度までエネルギー準位を低下させたｎ型半導体高分子を用いて、フラーレン不要の有機太陽電池の可能性も探索する。TCNQ 誘導体は今回試験した構造以外にも様々な化合物が市販されているため、より強力なｎ 型電子状態の創製にも挑戦する。また、有機太陽電池の積層順を変えた逆型構造も試験し、耐久性の向上を含めた実用化の可能性について議論する。

「クリックケミストリー」に焦点を絞ると、金属触媒不要の新しいクリックケミストリー反応として確立することができた。様々な他のクリックケミストリー反応と併用できるため、機能性高分子材料の簡便合成経路を確立する際に有用である。光電子機能を最大限発揮できる反応条件および化学構造を見出し、実用材料としての展開を考える。

4. 自己評価

本研究では、一つの化学反応に焦点を絞り、研究を進めた。研究計画で提案した芳香族高分子のポスト機能化を予定通り実施し、化学構造に基づく反応性の違いを解明することができた。また、共役高分子のエネルギー準位を調節するという全く新しい試みに成功したことは、今後の応用研究に繋がる大きな成果と考えている。

失敗実験からも学び、臨機応変に新しい展開に繋げることができた。例えば、研究計画では固体表面の化学修飾も提案したが、従来知見がない技術であったため、試料作製手順を変更することになった。その際、この反応を高分子合成（重合）に適用できることを見出し、新しい高分子試料を作製することができた。また、光電子機能を探索する際にも、当初予定していなかった金属イオンのセンシング機能を見出した。様々な金属含有試料を作製できるため応用可能性は大きく広がり、今後の展望は極めて明るい。

さきがけ研究を始めた当初は、電子豊富アルキンとアクセプター分子の付加反応を研究している研究者は世界でも数人しかいなかったが、3 年半の間に様々なグループが参画し、この研究分野は大いに活性化している。高分子材料で研究推進しているのは当グループのみであり、応用研究に近い位置にいると感じている。最近、フランスのグループは、低分子化合物を用いたヘテロ積層型有機薄膜太陽電池が発電することを報告しており、光電変換材料としての高い可能性が提示されている。他グループに遅れを取らぬよう、今後も精力的に本研究テーマを継続したいと考えている。

5. 研究総括の見解

「クリックケミストリー」という新しい概念で総称される化学反応は、温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる反応であり、副生成物が無く、環境負荷が少ない条件で新規材料を作りだすことができるため、注目を集めている。道信研究者は、従来のクリック型反応の欠点

を取り除く新しいクリックケミストリー型反応の開発に取り組んだ。具体的には、電子供与性基で活性化されたアルキンがテトラシアノエチレン（TCNE）やテトラシアノキノジメタン（TCNQ）等のアクセプター分子と定量的に付加反応を起こすことに着目して反応系を設計し、生成物のドナーアクセプター型構造に由来する光電子機能材料を創出することに成功した。高分子主鎖や高分子側鎖のポスト機能化、高分子合成反応などにより新規光機能材料を合成し、非線形光学材料、化学センサー、色素増感太陽電池などへの利用を提案した。

今後は、クリック型反応を駆使した新規な光機能材料を創出する研究を更に広く展開すると同時に、有機半導体デバイスの分野の研究者と交流を深めることによる、高機能、耐久性、高純度など実用材料の視点を加えた分子設計に基づいた機能材料の創出に向けた研究展開にも期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

	1. Y. Li, M. Ashizawa, S. Uchida, T. Michinobu, A Novel Polymeric Chemosensor: Dual Colorimetric Detection of Metal Ions through Click Synthesis, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1804–1808.
	2. Y. Washino, T. Michinobu, Application of Alkyne–TCNQ Addition Reaction to Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 644–648.
	3. Y. Yuan, T. Michinobu, Energy Level Tuning of Polythiophene Derivative by Click Chemistry–Type Post–Functionalization of Side Chain Alkynes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 225–233.
	4. Y. Li, K. Tsuboi, T. Michinobu, Double Click Synthesis and Second–Order Nonlinearities of Polystyrenes Bearing Donor–Acceptor Chromophores, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5277–5286.
	5. T. Michinobu, H. Kumazawa, K. Noguchi, K. Shigehara, One–Step Synthesis of Donor–Acceptor Type Conjugated Polymers from Ferrocene–Containing Poly(aryleneethynylene)s, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5903–5905.

（2）特許出願

研究期間累積件数：11 件（9 件非公開）

1. 発　明　者：　道信 剛志、李 永榮
   発明の名称：　光電子機能部位を有する高分子化合物およびその製造方法
   出　願　人：　東京工業大学
   出　願　日：　2009/10/30
2. 発　明　者：　道信 剛志、王 冬
   発明の名称：　縮環芳香族高分子およびその製造方法
   出　願　人：　東京工業大学
   出　願　日：　2010/1/28

（3）その他（主要な学会発表、受賞、著作物等）

学会発表（国際会議 13 件、国内学会 31 件）

1. 道信 剛志、第 59 回高分子学会年次大会（若手招待講演）（2010 年 5 月 27 日）「クリックケミストリーによる新規π共役高分子の開発」
2. T. Michinobu, Third International Symposium for Young Organic Chemist (Invited lecture) (2011 年 3 月 4 日)「Click Postfunctionalization of Organic Semiconducting Polymers」

受賞

1. 道信 剛志、平成 20 年度高分子研究奨励賞（2009 年 5 月 28 日）「芳香族アミン骨格を用いた機能性高分子の創製」
2. 道信 剛志、第 23 回安藤博記念学術奨励賞（2010 年 6 月 19 日）「有機半導体材料の電

子状態変調法に関する研究」

3. 道信 剛志、平成 23 年度コニカミノルタ画像科学進歩賞（2012 年 1 月 20 日）「ホール輸送型芳香族高分子のエネルギー準位制御と有機 EL 素子への応用」

研　究　報　告　書

「光を介した量子ドット集合系のコヒーレント相互作用の制御」

研究期間: 平成20年10月～平成24年3月
研 究 者: 宮島 顕祐

1．研究のねらい

半導体量子ドット集合系における「超蛍光」の実現及びその発生機構の解明と制御を目指す。超蛍光とは多数の二準位系が励起状態にあるとき、電磁波との相互作用により各双極子モーメントが位相をそろえることで、マクロな双極子を自発的に形成し、その結果生じる協同的自然放出である。超蛍光は、過去には主に気体原子や分子、固体中の分子などで報告されているが、半導体量子ドットもそれが一つの孤立した量子系とみなすことができるため、超蛍光が発生可能な系である。量子ドット集合系での超蛍光発生における従来の主な問題点は、サイズ分布による不均一広がりがドット間コヒーレント相互作用を阻害するという点、また、通常の簡易なバンド間励起などでは励起子－基底状態間において完全反転分布を形成することが困難な点にある。

そこで、本研究では２励起子が結合した励起子分子状態に着目し、二光子共鳴励起過程によって励起子を介さず励起子分子を直接励起することにより、励起子分子—励起子準位間に完全反転分布を形成し、励起子分子発光が超蛍光を起こしうることを提案した（図１）。さらに、不均一広がりの超蛍光発生機構への効果を明らかにするため、励起法として、スペクトル幅の異なる２種類のレーザー光源（狭線幅レーザー:スペクトル幅 3meV, パルス幅 2ps, 短パルスレーザー：スペクトル幅 12meV, パルス幅 200fs）を用いて、励起子分子発光の時間分解分光を行った。このような手法により、

① 量子ドット集合系の特異性から生じる超高速パルス発光（超蛍光）の実現
② ドット間のコヒーレントな結合に有効な励起子系ダイナミクスの探求
③ 集団的コヒーレンス状態の制御とその光機能性の探求

を３つを目標に掲げた。

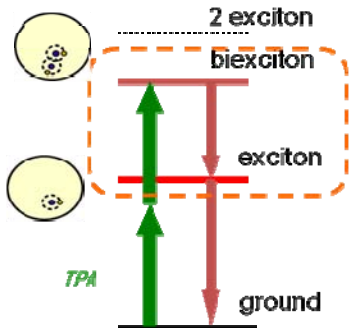

図１．励起子分子—励起子－基底準位間のエネルギーダイアグラム.

2．研究成果

A）高密度 CuCl 量子ドット集合系の作製

本研究では、研究対象として NaCl 単結晶中に埋め込んだ CuCl 量子ドット集合系の作製を行った。作製方法は横型ブリッジマン法であり、石英管中にNaClとCuCl粉末をアルゴンガス雰囲気中で封じ、温度820℃としたセラミック電気炉中を約2cm/dayの速度で移動させ、CuClが入ったNaCl結晶を作製する。その後、アニール温度と時間でドットの平均サイズと濃度を制御する。

以下の研究成果 B、C、D では、当該研究期間以前に作製された試料（CuCl の濃度 1mol%）を用いたが、この研究期間においてより高密度な CuCl 量子ドット（5mol%）の作製に成功した。

B. 励起子分子の自然放射寿命

超蛍光発生の起源の解明に当たり、マクロな双極子モーメント生成のトリガーとなる自然放出寿命を明らかにする必要がある。過去にバンド間励起下の実験で約 120ps と報告されていたが、本研究では、励起子分子二光子共鳴励起下において、誘導放出が起こらない十分励起密度が低いときの励起子分子発光の時間減衰測定を行い、励起子分子の自然放出寿命が約 80ps であることを明らかにした。

C. 自然放出または増幅自然放出から超蛍光への移行過程

励起光をストライプ状に励起し、その長手方向からの発光の時間減衰測定を行うと、励起子分子発光（M）が指数関数的な減衰から、遅延時間が遅くなるパルス形状へ変化する移行過程を捉えた。この結果は、低励起密度での増幅自然放出から、励起密度増大に伴いドット間のコヒーレント相互作用が起こり始め、超蛍光へ移行していく過程を捉えたことを示している。この結果は、狭線幅レーザー光、短パルスレーザー光のどちらの励起光においても、得られた（図2）。

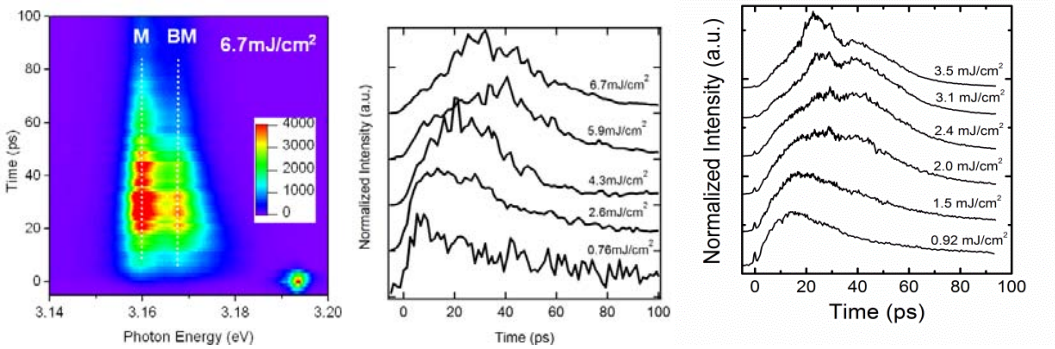

図2. 左：狭線幅励起光での励起子分子発光の時間分解発光スペクトルイメージ図. 中央：狭線幅励起光での励起子分子発光（M）の時間発展の励起密度依存性. 右：短パルス励起光での励起子分子発光（M）の時間発展の励起密度依存性.

D 超短パルス発光の観測

短パルスレーザー光励起下では、成果Cで示した、励起子分子発光の超蛍光への移行過程の他、励起子分子二光子共鳴励起下でのみ新しい超短パルス光(FM)が発生することを観測した（図3）。その遅延時間は励起強度については変化せず一定であるが、ピーク強度は励起密度に対して4乗に比例し、超蛍光の性質と一致する。この短パルス光は、励起子分子二光子共鳴励起下でのみ発生することから、完全反転分布がその発生に必要な条件である。また、そのスペクトル幅は、励起エネルギーおよび励起密度に対して変化する。そのため、ドット集合系のサイズ分布によるスペクトル幅の不均一広がりと相関がある可能性がある。

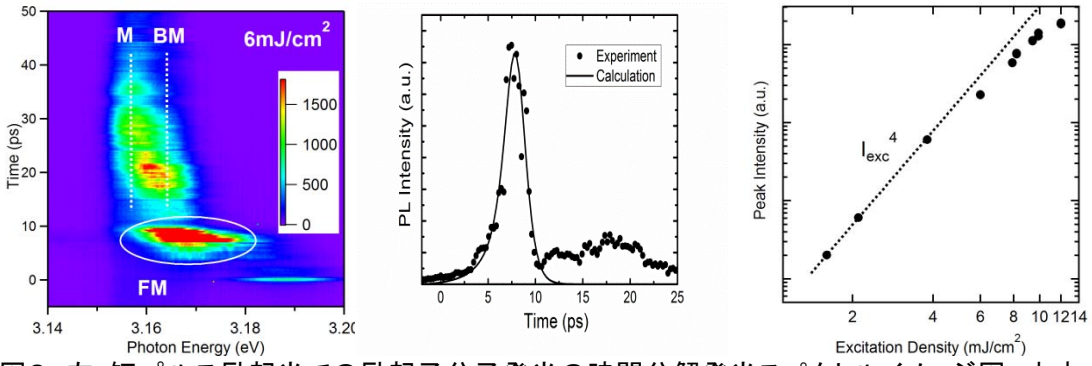

図3. 左：短パルス励起光での励起子分子発光の時間分解発光スペクトルイメージ図. 中央：FM 発光の時間発展. 右：FM 発光ピーク強度の励起密度依存性.

3．今後の展開

上記のように、超蛍光発生機構には、自然放出から超蛍光への移行過程、及び二光子共鳴励起において初めて現れる超短パルス発光の２つがあることを見出した。今後は、その発生機構の違いを明らかにしていく。特に、超短パルス発光はその特異な発生条件から量子ドット特有の超蛍光である可能性がある。さらに、励起子分子寿命のサイズ依存性、輻射・非輻射過程などを明らかにすることによって、コヒーレント相互作用が有効に生じる遷移過程を探求していく。また、外部からの微弱トリガー光やＱ値の高い共振器によって、マクロな双極子の生成促進や超蛍光発生の制御を目指す。

4．自己評価

当初掲げた、3つの目標に対する自己評価を以下に述べる。

量子ドット集合系における超蛍光の発生については、本研究で初めて示すことができた。サイズ分布が広い試料においも、自然放出から超蛍光への移行過程を示すことができたことは一つの成果である。また、短パルスレーザー光での二光子共鳴励起下でのみ、超短パルス発光が現れることを示した。この結果が、量子ドット集合系での新しい超蛍光発生機構の可能性を示唆しており、今後は理論計算と一緒に進めていく。一方、超蛍光の特徴である真空ノイズによる発生の揺らぎを明らかにするため、単一パルスでの発光時間分解測定を試みたが、研究期間内に結果を得ることができなかった。

ドット間のコヒーレントな結合に有効な励起子系ダイナミクスの探求の点については、励起光のスペクトル幅の違いにて超蛍光発生機構が2種類あることを明らかにすることができ、今後の研究の発展にも大きく寄与する。一方、当初は励起子分子二光子共鳴励起、励起子共鳴励起、バンド間励起下などで研究を行う予定であったが、その目標は達成できなかった。また、超蛍光発生機構を考えるに当たり、励起子分子輻射寿命や位相緩和時間などを明らかにするため、ポンプ－プローブ分光や四光波混合の実験を行ったが、系統的な知見を得ることができず、研究の進捗が遅れる原因となった。

集団的コヒーレンス状態の制御とその光機能性の探求については、予定していた研究まで進めることができず、今後の課題となる。一方で、高密度な量子ドット集合系において、励起子分子発光が振動する現象を見出しており、超蛍光から生じる新奇な光機能性が生じる可能性を得ている。

研究期間全体を通し、当初掲げた目標に対して十分に研究成果を得ることができなかった。その主な原因は、高密度量子ドット集合系のダイナミクスはその試料に依存して大きく異なる振る舞いを示し、再現性がある系統的な測定を行えなかったことにある。一方、従来より高密度な量子ドット集合系を作製したことにより、当初の予想を超える新奇な発光ダイナミクスを観測しており、今後の研究の新しい展開へ繋がる結果も得ることができた。

5．研究総括の見解

超蛍光とは多数の二準位系が励起状態にあるとき、電磁波との相互作用により各双極子モーメントが位相をそろえることで、マクロな双極子を自発的に形成し、その結果生じる協同的自然放出である。従来、主に気体原子や分子、固体中の分子などで報告されているが、半導体量子ドットも一つの孤立した量子系とみなすことができるため、超蛍光が発生可能な系である。宮島研究者は、NaCl 単結晶中に埋め込んだ CuCl 量子ドットを用いた系の2励起子が結合した励起子分子状態に着目し、二光子共鳴励起過程によって励起子を介さず励起子分子を直接励起することにより、励起子分子—励起子準位間に完全反転分布を形成し、励起子分子発光が超蛍光を起こすことを見いだし、量子ドット集合系における超蛍光発生の最初の例を提示するという大きな成果を挙げた。また、超蛍光発生機構を詳細に調べ、自然放出から超蛍光への移行過程、及び二光子共鳴励起において初めて現れる超短パルス発光の2つがあることも見出した。

今後は量子ドット集合系における超蛍光の発生の研究における第一人者として、より研究を深化させ、分野をリードすると共に、用いる物質系を多様化し、超蛍光現象を利用する新しいフォト

ニクス分野の創出へ向けた展開を期待したい。

6. 主要な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

	1.Kensuke Miyajima, Yuji Kagotani, Shingo Saito, Masaaki Ashida and Tadashi Itoh Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots Journal of Physics: Condensed Matter Vol.21, 195802 (2009).
	2. K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh,Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. vol. **1208E**, 1208-O09-21 (2010).
	3.Kensuke Miyajima, KosukeMaeno, Shingo Saito, Masaaki Ashida, and Tadashi Itoh, “Biexcitonicsuperfluorescence from CuCl quantum dots under resonant two-photon excitation”physica status solidi (c) **8**, 209-212 (2011).
	4.K. Miyajima, Y. Kagotani[1], K. Maeno[1], T. Sumino[1], S. Saito[3], M. Ashida[1] Transition from Amplified Spontaneous Emission to Superfluorescence from Biexcitons in Semiconductor Quantum Dots, CLEO:2011, Technical Digest, QMH4 (2011).
	5.L.Q.Phoung, K. Miyajima, K. Maeno, M. Ashida and T. Itoh, “Transitions from spontaneous emission to stimulated emission and superfluorescence of biexcitons confined in CuCl quantum dots”, Journal of Luminescence, in press.

（2）その他（主要な学会発表、受賞、著作物等）

主な国際会議での発表

1. 11th International Conference on Optics of Excitons in Confined Systems (Madrid), 2009 年 9 月 7-11 日（9 月 7 日）
“AMPLIFIED SPONTANEOUS EMISSION AND SUPERFLUORESCENCE FROM BIEXCITONS IN CUCL QUANTUM DOTS"
K. Miyajima, K. Maeno, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

２. Materials Research Society(MRS) Fall Meeting, Boston, USA, 2009 年 11 月 30 日 -12 月 4 日（12 月 1 日）
"Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of CuCl quantum dots"
K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

３. The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials (EXCON’10) , Brisbane, Australia, 2010 年 7 月 11-15 日（7 月 13 日）“BIEXCITONIC SUPERFLUORESCENCE FROM CUCL QUANTUM DOTS UNDER RESONANT TWO-PHOTON EXCITATION”
K. Miyajima, S. Saito, M. Ashida and T. Itoh

４. International Conference on Spontaneous Coherence in Excitonic Systems, Lausanne,Switzerland, 2011 年 2 月 7-11 日 (2 月 8, 10 日)
"GENERATION OF SUPERFLUORESCENCE FROM BIEXCITON STATES IN CUCL QUANTUM DOTS UNDER TWO-PHOTON RESONANT EXCITATION"
K. Miyajima, K. Maeno, S. Saito, M. Ashida, T. Itoh

5. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, MD, U.S.A, 2011 年 5 月 1-6 日（5 月 2 日）
“Transition from Amplified Spontaneous Emission to Superfluorescence from Biexcitons in Semiconductor Quantum Dots”,
K. Miyajima, Y, Kagotani, K. Maeno, T. Sumino, S. Saito, M. Ashida

研　究　報　告　書

「キラル光化学反応の励起波長制御」

研究期間：　平成２０年１０月～平成２４年３月
研 究 者：　楊　成

１．　研究のねらい

光化学反応は、熱反応では合成困難な複雑で特異な構造の分子を短い反応ステップかつ高効率でつくることが出来る。しかし、光励起で生じる励起種あるいは過渡種は、短い寿命しか持たず、励起状態における分子間相互作用も弱いため、光化学反応における立体選択性、特にエナンチオ選択性を制御することはまだ極めて困難な課題である。光化学反応の立体選択性を有効に制御する為に、キラル源や外部環境因子である溶媒、温度や圧力などについて種々の検討を行ってきた。これら従来の制御法は、出発物質から反応中間体、そして最終生成物に至る各反応段階における自由エネルギーを調整することで化学反応の選択性を制御する方法である。本研究では、各反応段階の自由エネルギーを変えずに、外部因子である励起波長を調整することで反応の立体選択性を変えられる現象を初めて見いだした。この非自由エネルギー因子は斬新な制御因子で有り、またキラル源の合成を避けることができるので、非常に有力かつ簡便な制御法であると考えられる。このさきがけ研究の目的は、キラル光化学反応において検討されていなかった励起光の波長効果を検証し、この原因と機構を解明するとともに、適用限界を広げることである。さらに、得た新知見と手法を駆使することでキラル光反応の立体選択性を飛躍的に向上させ、実用レベルでの 90%以上の光学収率の達成を目指した。

２．　研究成果

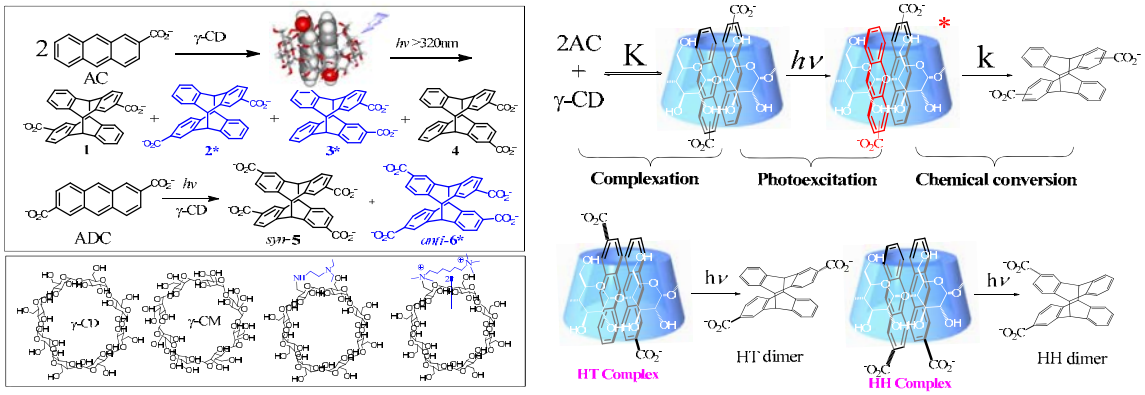

図１．シクロデキストリン誘導体によるアントラセン類の不斉光二量化反応

a.　波長効果の実証：シクロデキストリン(CD)による 2-アントラセンカルボン酸(AC)の超分子不斉光二量化反応(図 1)及び(Z)-シクロオクテン(7Z)の光増感不斉異性化反応(図 2)において、光反応生成物の立体選択性が励起波長に強く依存していることを見出した。天然γ-CDをキラルホストとしたACの光二量化反応を例にあげると、254 nmの光照射では、二量体 1 は 33%と相対的に低い収率で得られた。ところが、照射波長を長波長へ変化させると、1 の収率は徐々に低下し、440 nm照射で 31%まで減少した。一方、キラル二量体 2 と 3 のエナンチオマー過剰率(ee)において、同様の波長効果が認められた。360 nmと 390 nmの照射では 2 が 41% eeを示すのに対し、420 nmと 440 nmの照射ではほぼ半分の 24% eeまで減少した。さらに、2,6-アントラセンジカルボン酸(ADC)の超分子光二量化反応についても同様の励起波長が観察された。

また、ピロメリト酸のジアセトングルコースエステル(DAG Pyr)を増感剤とする 7Z の光増感不斉異性化反応について、ペンタン中-78 °C では、励起波長を 254 nm から 313 nm

に変えるだけで、ee が 20%も向上するということが明らかとなった。このように、励起波長がキラル光化学反応の立体選択性及び ee に及ぼす効果を初めて見出した。

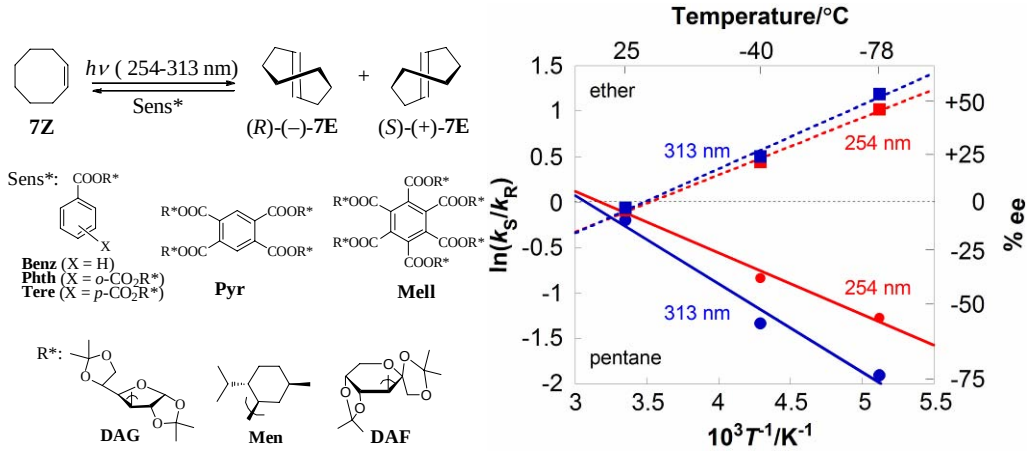

図 2. **7Z** の光増感不斉異性化反応における励起波長依存性

b. 機構解明：この励起波長依存性は、反応の基底状態において二種類以上の前駆体が存在し、照射波長により励起される前駆体の分布が異なることに起因することが明らかとなった。AC の超分子光二量化反応については、γ-CD 誘導体は AC と安定な 1:2 ホスト-ゲスト錯体を形成し、反応の選択性はこれら前駆錯体の濃度に比例する。各二量体の前駆錯体内における AC 同士の重なり具合が異なり、吸収スペクトルに差が生じるため、励起される確率も励起波長に依存する。この機構に基づいて、本研究者は前駆錯体間の励起過剰率(xx)を提案し、波長効果を定量的に評価することが出来た。また 7Z 増感系については、基底状態においてキラル増感剤に交換が遅い二つのコンフォマーが存在し、これらは吸収スペクトルが大きく異なることが判明した。長波長側に吸収を持つコンフォマーが励起されると、長波長側(313 nm)で蛍光を示す緩和励起状態となり、基質(7Z)と相互作用すると高い ee を与える。一方で、254 nm で励起を行うと主に短波長側に吸収を持つコンフォマーが励起される。このコンフォマーの励起状態と緩和励起状態間にはエネルギー障壁が存在するため、主に短波長側(326 nm)で発光する励起状態コンフォマーとなり、これが低い ee を与える。つまり、照射波長によって生じる励起状態コンフォマーの分布が異なるために、ee に励起波長依存性が生じるということが明らかとなった。

c. 関連因子効果の解明：励起波長効果は、様々な内部及び外部因子に関連することが判明した。AC の超分子光二量化反応では、波長-励起過剰率プロファイルが異なる CD 誘導体により顕著な選択性の違いが見られた。ジアミノ基を側鎖に持つγ-CD 誘導体を用いて波長効果について検討したところ、二量体 **3** と **4** の収率は天然γ-CD での反応より僅かに高くなるにとどまり、HH 二量体の収率は予想のほか向上しなかった。これはホスト-ゲスト間での静電相互作用が、水和により低下したと考えられる。一方、二量体 **1**−**4** の収率については、ジアミノγ-CD 誘導体が天然γ-CD と同様の波長依存性を示すことが認められた。いずれの CD ホストでも、300 nm の照射では **2** の収率が最も低く、**1** が一番多く生成する。440 nm の照射では逆に **2** の収率が最も高くなる。**2** の ee についてもほぼ天然γ-CD のそれと一致した。一方、**3** の ee については、360 nm の照射では-13.3% ee となり、天然γ-CD のそれを遙かに上回った。また、300 nm での照射では **3** の ee がさらに向上し、-20%を超えた。また、同じ CD を用いても、温度、溶媒を変えることにより波長依存効果も大きく変化した。

7Z の光増感異性化反応では、波長効果が低温ほど顕著に見られた。さらに、増感剤で修飾したβ-CD による超分子増感剤における波長効果についても検討した。50%メタノール水溶液中-40 °C において、254 nm の光照射では-30% ee、313 nm の光照射では-26% ee

という顕著な波長依存性が観測された。また波長効果は、増感剤の構造と溶媒和にも深く関連することが分かった。

d.　選択性向上への応用：上述してきた波長効果を利用することで、従来不斉光増感系では難しかった高い ee を達成することに成功した。DAF Pyr 増感系では、低温で ee の温度依存性が増大するという特異な現象を見出し、照射波長、温度を変化させ励起状態コンフォマーを制御し、なおかつ基質濃度を調整することで、光増感不斉反応において過去最高の 92% ee を達成した。ジアミノγ-CD 及びジグアニジノγ-CD については、溶媒の極性を下げていくと HH 二量体の収率が著しく向上した。さらに、これらγ-CD 誘導体による光二量化反応の立体選択性は温度に依存し、そのキラル空洞が高い自由度を有することが明らかになった。溶媒と温度を最適化することで、二量体 3 において最大 85% ee、72%の収率を達成した。

3.　今後の展開

本研究結果から、基底状態においてそれぞれ異なった吸収スペクトルを持つ、光励起により異なる異性体へ導くコンフォマーや前駆体が、励起寿命内での交換が遅ければ、励起波長依存効果が生じると考えられる。それゆえ、これまで無視された励起波長効果は様々なキラル光化学反応に広く存在していると期待される。特に基底状態前駆体の構造変換が遅い場合は、励起波長効果に関する考察が不可欠であると考えられる。また、有機化合物のコンフォマーや集合体の変換は温度や溶媒の粘度などに関連しているので、本来交換が早い系でも、低温若しくは粘度の高い溶媒を使うことで、変換が遅くなると考えられ、今後はこれまで波長効果が観察されなかったキラル光化学反応系についても波長効果の検討を行う予定である。また、DAG Pyrを増感剤とする 7Zの光増感不斉異性化反応における波長効果は、隣接位に置換基を有する増感剤において一般的であると考えられるので、他の増感系にも展開することにより光学収率の向上が期待される。

また、これまでの検討より、励起波長効果を利用することでキラル光化学反応のエンナンチオ選択性が劇的に向上しただけではなく、反応の生成物の分布にも大きく影響を及ぼすことが分かった。この現象から、キラル選択性に限らず、アキラル化学選択性にも影響することから、この波長効果は幅広い光化学反応に応用できると考えられる。

さらに、この波長依存効果の機構は分子コンフォマーや集合体などの前駆体と直接関連していることから、波長による光反応の選択性が分子集合体とコンフォマーの吸収特徴を反映する。この波長効果を利用することで、これまで解析できなかった混在したコンフォマーや集合体の吸収特徴を解明することが可能になる。従って、この波長依存効果は超分子集合体を検討する新しい手法として考えられるので、今後は波長効果を超分子集合現象への応用について検討を行いたいと思う。

4.　自己評価

キラルなピロメリト酸エステルを用いる 7Z のエナンチオ区別光異性化反応におけるエナンチオ選択性が励起波長により大きく変わると言う現象の発見が、このさきがけ研究の基である。当初の目標は、この触媒的光不斉合成における既成概念を覆すような励起波長依存現象の一般性と適用限界を見極めた上で、その原因と機構を解明するだけでなく、この光化学特有の波長効果を利用して、従来必ずしも満足すべき値が得られていなかった光不斉合成でブレークスルーを達成し、光学収率を飛躍的に向上させて一気に実用レベル(>90%)にまで高めるものであった。また、この励起波長効果はホット励起状態が関与していたと予想し、「ホット励起状態光化学」の開発を目指した。

この目標を目指して、研究期間の前半は分光分析や光化学反応を行い、波長依存効果の機構解明を行った。その結果、異なるエナンチオマーに導く基底状態の各コンフォマーや前駆錯体がそれぞれ異なった吸収スペクトルを有し、各前駆体の励起確率が波長により変化することが波長依存効果の由来であるこがわかり、機構解明目標を達成することができた。過剰な励起エネルギーが励起状態に溜まるのではなく、基底状態の光増感剤が異

なる構造を持ち、これら構造間で異なる吸収スペクトルを与えることが分かった。従って、当初掲げていた最終目的である機構解明を達成するに至った。
この波長依存効果の機構が当初予想していた「励起状態の関与」と離れた一方、この「基底状態励起確率」機構により、波長効果は高い汎用性で有ると言う予想外の結果が得られた。この一連の結果により、キラル光化学反応の制御は励起状態に限らず、基底状態の積極的なコントロールも示唆しているため、これまで見落とされていた励起波長を選ぶ重要性を認識するとともに、関連分野に大きなインパクトを与えるものと考えている。
研究期間の後半はこの発見を基に、応用範囲を非増感(直接励起)系のアントラセンカルボン酸の超分子不斉二量化反応へ拡大させることが実現した。これから、基底状態の錯形成制御がキラル光化学反応において重要であることも示せた。これらの結果は、キラル光化学反応に関して重要な展開になっていくと考えられる。また、この励起波長効果を利用して、これまで実現できなかった９２％ee と言う高いエナンチオ選択性を実現し、励起波長効果の重要性および汎用性を実証した。
さらに、この反応機構を基に、励起過剰率と言う概念を提案し、励起波長効果の定量的な評価手段を確立した。

5.　研究総括の見解

光化学反応は、熱反応では合成困難な複雑で特異な構造の分子を短い反応ステップかつ高効率でつくることが出来る。しかし、光化学反応における立体選択性、特にエナンチオ選択性を制御することはまだ極めて困難な課題である。楊研究者は、各反応段階の自由エネルギーではなく、外部因子である励起波長を調整することで反応の立体選択性を変えられる現象を初めて見いだしたこれまでの成果に立脚し、キラル光化学反応においてこれまで検討されていなかった励起光の波長効果を検証し、この機構を解明するとともに、適用限界を広げることを目標として研究を展開した。シクロデキストリン(CD)による 2-アントラセンカルボン酸(AC)の超分子不斉光二量化反応、及び(Z)-シクロオクテン(7Z)の光増感不斉異性化反応において、光反応生成物の立体選択性が励起波長に強く依存していることを見出し、この現象は反応の基底状態において二種類以上の前駆体が存在し、照射波長により励起される前駆体の分布が異なることに起因することを明らかにした。これより従来は注目されなかった励起波長を変化させることで不斉化反応を制御するという新しい方法論が提示されたことは大きな成果である。楊研究者はこの方法論を展開し、実際に光増感不斉反応においてを極めて高い不斉選択率を達成している。

今後は、さきがけ研究で実験的に調べた反応系を更に詳細に調べることで、提示された概念を更に強固な概念に成長させると同時に、確立された方法論を、更に多様な反応系に展開することで、実用的に有用な反応系を見いだすことを期待する。

6.　主要な研究成果リスト

（１）論文（原著論文）発表

	1. Cheng Yang, Chenfeng Ke, Wenting Liang, Gaku Fukuhara, Tadashi Mori, Yu Liu, Yoshihisa Inoue,* “Dual Supramolecular Photochirogenesis: Ultimate Stereocontrol of Photocyclodimerization by a Chiral Scaffold and Confining Host” *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13786-13789.
	2. Qian Wang, Cheng Yang,* Chengfeng Ke, Gaku Fukuhara, Tadashi Mori, Yu Liu,* Yoshihisa Inoue*, “Wavelength-Controlled Supramolecular Photocyclodimerization of Anthracenecarboxylate Mediated by γ-Cyclodextrins” *Chem. Commun.* **2011**, 6849-6851.
	3. Wenting Liang, Hui-Hui Zhang, Jing-Jing Wang, Bin Chen, Yuan Peng, Cheng Yang,* Li-Zhu Wu,* Gaku Fukuhara, Tadashi Mori, Yoshihisa Inoue*, “Supramolecular Complexation and Photocyclodimerization of Methyl 3-Methoxyl-2-naphthoate with Modified γ-Cyclodextrins” *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83，769-778.

	4. Ke Chenfeng, Yang Cheng,(co-first author) Mori Tadashi, Wada Takehiko, Liu Yu, * Inoue, Yoshihisa*., “Catalytic Enantiodifferentiating Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylate Mediated by A Non- sensitizing Chiral Metallo-Supramolecular Host System” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6675–6677.
	5. Cheng Yang, Tadashi Mori, Yumi Origane, Young Ho Ko, Narayanan Selvapalam, Kimoon Kim, *and Yoshihisa Inoue* “Highly Stereoselective Photocyclodimerization of α-Cyclodextrin-Appended Anthracene Mediated by α-Cyclodextrin and Cucurbit[8]uril: A Dramatic Steric Effect Operating Outside the Binding Site” *J. Am. Chem. Soc*, **2008**, *130*, 27, 8574-8575.

（２）特許出願

研究期間累積件数：１件　（非公開）

（３）その他（主要な学会発表、受賞、著作物等）

＜学会発表＞[下記の他、国際会議 13件、国内学会45件]

1. Cheng Yang, “Wavelength-Controlled Stereoselectivity in Photocyclodimerization of 2-Anthracenecarboxylic Acid Mediated by γ-Cyclodextrin Derivatives” *6th Asian Cyclodextrin Conference, 2011*, 28-31 Aug. 2011, Canberra, Australia.

2. Cheng Yang, “Dual Supramolecular Photochirogenesis: Ultimate Stereocontrol of Photocyclodimerization by a Chiral Scaffold and Confining Host” *16th International Cyclodextrin Symposium, 2012*, 6-10 May, 2012, Tianjin, China.

＜書籍＞

1. 井上佳久、楊成 超分子不斉光化学反応 in *超分子サイエンス＆テクノロジー基礎からイノベーションまで* 2009 丸善（株）

2. Cheng Yang, Chenfeng Ke, Yu Liu, Yoshihisa Inoue. "Reaction control by molecular recognition: a survey from photochemical perspective" *in Molecular Encapsulation: Reaction in Constrained Systems,* Udo, H. Brinker. Editor. Wiley, **2010**.

3. Cheng Yang, Yoshihisa Inoue. "Supramolecular Photochirogenesis" in *Supramolecular Photochemistry*, Y. Inoue, V. Ramamurthy., Ed.; Wiley, **2011.**

4. Cheng Yang, Yoshihisa Inoue. "Photochirogenesis" in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Third Edition,* Griesbeck, Ed.; Wiley, **2011**.

5. Cheng Yang, Yoshihisa Inoue. "Electronic Circular Dichroism in Supramolecular System" *Advances in Chiroptical Methods*, N. Berova, P. Polavarapu, K. Nakanishi, and R. Woody, Ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, U.S.A. **2012,** in press