# 戦略的創造研究推進事業 個人型研究(さきがけ) 追跡評価用資料

# 研究領域 「物質と光作用」 (2006 年度~2011 年度)

# 研究総括:筒井 哲夫

# 2019年3月

| 要旨 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                         | 1    |
|--|------|
| 第1章 追跡評価概要 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                 | 3    |
| 1.1 研究領域概要······   | 3    |
| 1.1.1 戦略目標······   | 3    |
| 1.1.2 研究領域概要······   | 4    |
| 1.1.3 研究統括······   | 4    |
| 1.1.4 領域アドバイザー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・               | 4    |
| 1.1.5 研究課題及び研究者・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・              | 5    |
| 1.2 研究領域終了後の発展と波及効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・          | 8    |
| 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・         | 8    |
| 1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会経済への波及効果・・・・・・・・                        | 8    |
| 1.3 研究領域の展開状況(系譜図) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・          | 10   |
| 第2章 追跡調査(研究領域全体動向)   | 12   |
| 2.1 追跡調査について・・・・・  | 12   |
| 2.1.1 調査の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                  | 12   |
| 2.1.2 調査の対象・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                  | 12   |
| 2.1.3 調査方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                   | 12   |
| 2.2 研究成果概要••••••   | 14   |
| 2.2.1 研究助成金 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                | 14   |
| 2.2.2 論文   | 19   |
| 2.2.3 特許・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                     | 21   |
| 2.3 科学技術や社会・経済への波及効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・         | 22   |
| 2.3.1 科学技術への波及効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・             | 22   |
| 2.3.2 社会・経済への波及効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・            | 24   |
| 第3章 各研究課題の主な研究成果及び波及効果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                   | 26   |
| 3.1 2006 年度採択研究課題······  | • 26 |
| 3.1.1 光誘起巨大磁気抵抗を有する分子素子の創出(生駒 忠昭) ・・・・・・・                        | 26   |
| 3.1.2 プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発(岡本 晃一) ・・・・・                       | 31   |
| 3.1.3 カーボンナノチューブの電界発光(加藤 雄一郎) ・・・・・・・・・・・・                       | 36   |
| 3.1.4 局在プラズモンを利用した電荷分離(立間 徹)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 41   |
| 3.1.5 メタルベース構造を用いた有機発光トランジスタ(中山 健一) ・・・・・・                       | 46   |
| 3.1.6 酸化物の形態制御による微小光共振器の形成(藤田 晃司) ・・・・・                          | 51   |
| 3.1.7 有機ナノサイズ凝集体の光アンチバンチング現象の解明(増尾 貞弘)・・                         | 56   |
| 3.1.8 超分子色素モジュールによる高機能光学材料の創製(矢貝 史樹) ・・・・・                       | 61   |
| 3.1.9 有機導電性化合物の光による高効率合成(山田 容子) ・・・・・・・・・・                       | 66   |

目次

|    | 3.1.10   | テラヘルツ波による有機電子物性の解明と有機デバイス検査法の開発                              |     |
|----|----------|--|-----|
|    |          | (山本 晃司) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                  | 71  |
| 3  | . 2 2007 | 7 年度採択研究課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・               | 76  |
|    | 3.2.1    | デザインされた光場によるナノ複合体の力学制御(飯田 琢也) ・・・・・・                         | 76  |
|    | 3.2.2    | 光-分子間の力学作用によるナノ化学反応場の創製(伊都 将司) ・・・・・                         | 81  |
|    | 3.2.3    | 多重機能性混合原子価集積型金属錯体の開発(大久保 貴志) ・・・・・・                          | 85  |
|    | 3.2.4    | 遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用(勝藤 拓郎) ・・・・・                            | 90  |
|    | 3.2.5    | 光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発(後藤 敦) ・・・・・                         | 95  |
|    | 3.2.6    | 分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現(瀬高 渉) ・・・・・                           | 99  |
|    | 3.2.7    | 光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製(所 裕子) ・・・・・・                         | 104 |
|    | 3.2.8    | 超分子集合体に基づく太陽電池の創製(羽曾部 卓) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ | 109 |
|    | 3.2.9    | ランダム構造内の欠陥領域を利用した光局在モード制御(藤原 英樹)・・                           | 113 |
|    | 3.2.10   | 光機能性有機強誘電結晶の創製(森本 正和) ・・・・・・・・・・・・・・                         | 117 |
| 3  | . 3 2008 | 3 年度採択研究課題······   | 121 |
|    | 3.3.1    | 単一不純物を利用した光機能性半導体量子素子の創出(池沢 道男) ・・・・                         | 121 |
|    | 3.3.2    | 高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索(中 暢子) ・・・・・                           | 125 |
|    | 3.3.3    | クリック型反応による有機光電子機能材料の創製(道信 剛志) ・・・・・・                         | 129 |
|    | 3.3.4    | 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                                  |     |
|    |          | (宮島 顕祐)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                  | 133 |
|    | 3.3.5    | キラル光化学反応の励起波長制御(楊 成)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・     | 137 |
| 第4 | 章 科      | 学技術イノベーションの創出に資する研究成果・・・・・・・・・・・・・                           | 141 |
| 4  | .1 カー    | -ボンナノチューブの電界発光(加藤 雄一郎) ・・・・・・・・・・・・・                         | 141 |
|    | 4.1.1    | 研究の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                    | 141 |
|    | 4.1.2    | 研究成果の波及と展望・・・・・  | 148 |
| 4  | .2 超分    | 子色素モジュールによる高機能光学材料の創製(矢貝 史樹) ・・・・・・                          | 151 |
|    | 4.2.1    | 研究の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                    | 151 |
|    | 4.2.2    | 研究成果の波及と展望・・・・・  | 155 |
| 4  | .3 光と    | :磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製(所 裕子) ・・・・・・・・                        | 158 |
|    | 4.3.1    | 研究の概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                    | 158 |
|    | 4.3.2    | 研究成果の波及と展望・・・・・  | 162 |

#### 要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業のさきがけ(個人型研究)の研究領域「物質と光作用」 (2006年度~2011年度)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて 研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)事 業及び事業運営の改善などに資するために、追跡調査を実施した結果をまとめたものであ る。

本研究領域「物質と光作用」は、「光の究極的及び局所的制御とその応用」を戦略目標と して、我が国が比較的優位に立っている光・光量子科学技術を核にした次世代基盤技術を早 期に開拓することが重要であると認識し、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研究対象とした。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 追求などの研究も含まれる。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。

研究課題 25 件は、物理、物性物理、物理化学、材料、化学と広範にわたり、研究内容の ステージも基礎研究から応用研究まで多岐にわたっている。なお、太陽電池に関連する研究 が全体の約 1/3 となっており、環境問題やエネルギー問題の解決に向けて、光量子科学技術 を応用する研究が行われた。

これらの研究の成果として、研究期間中に 93 件、研究終了後に 62 件の国内外への特許 出願が行われており、革新的イノベーションの希求に沿った活動が行われた。

研究終了後に、研究成果をいかして JST-CREST へ発展したものが2件、JST-さきがけに発展したものが2件、総務省の戦略的情報通信研究開発推進事業(SCOPE)、内閣府の最先端・ 次世代研究開発支援プログラム(NEXT)、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発 機構(NEDO)の分野横断的事業に発展したものが各1件であった。また、1,000万円を超える 民間の助成金が3件あった。

研究成果に関連して、研究終了後、国際学会にて招待講演が合計で198件、また報道件数 に関しても把握できただけで156件あった。

上記したようなその後の研究進展について、以下の目次に沿って、本報告書をまとめる。

第1章は、研究領域の追跡調査の概要で、25研究課題について、それぞれ研究終了後、 研究者を中心にどのように研究が発展したかについて調査した結果をまとめた。さらに、こ れらの研究からどのような新たな科学技術上の成果が生み出されたか、あるいは得られた 成果が社会や経済にどのような影響を及ぼしたか、また及ぼす可能性があるかについてま とめた。

第2章では、各研究者について研究期間中及び終了後の一連の研究成果やその展開状況 を調査した結果をまとめた。2.1項で本調査の目的と対象、調査方法を記載した。2.2項は

1

研究成果概要で、各研究者が本研究開始後に獲得した研究助成金、研究開始後に発表した原 著論文の数、出願及び登録された特許の数を表にまとめた。2.3項は科学技術や社会・経済 への波及効果として、各研究者の受賞、学会・研究会などへの貢献、共同研究、その他の活 動状況を調査した結果をまとめた。

第3章では、本研究領域の各研究課題について、研究期間中の達成状況とともに、研究終 了後の発展状況を調査した結果を記述した。研究終了後の発展状況としては、まず、研究者 による研究の全体像、さらに、科学技術の進歩及び社会的、経済的な波及効果についてまと めた。

第4章では、本研究終了後、特徴ある成果を上げている研究者のうち、3名にインタビューを行い、本研究領域開始以前も含め研究課題に関わる国内の状況、海外での共同研究の状況、さらに、科学技術や社会・経済への波及と展望をまとめた。

#### 第1章 追跡調査概要

#### 1.1 研究領域概要

#### 1.1.1 戦略目標

戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」

光・光量子科学技術は、非常に幅広い多様な研究分野に関わりを持つ横断的で重要な基盤 となる分野である。また、天然資源に乏しい我が国は、人的資源の活性化を基に新規産業を 世界に先駆けて創出し、産業面での国際競争力を確保・持続していく必要がある。このため、 我が国が比較的優位に立っている光・光量子科学技術を核にした次世代基盤技術を早期に 開拓することが重要である。

具体的な達成目標は、以下のとおりとした。

(1) 究極的な光の発生技術とその検知技術の創出

- ・究極的に高品質な光源及び超小型光情報処理素子の実現を目指した量子ドット、フォト ニック結晶、非線形光学などの飛躍的発展
- ・量子通信や極限計測技術の飛躍を目指した単一光子光源や単一光子検出技術の創出 (2)光と物質の局所的相互作用に基づく新技術の創出
  - ・近接場光などを活用した回折限界を超えた超微細加工技術の高度化
  - ・非線形光学や近接場光などのナノ構造・生体物質の観察・分析技術への展開
- (3) 光による原子の量子的制御と量子極限光の開拓
  - ・ボース・アインシュタイン凝縮やフェルミ凝縮などを利用した光による原子の精密制御の開拓や光の本質に基づく新たな物質科学の創出

目標設定の背景及び社会経済上の要請は以下のとおりである。

- ・量子ドット、フォトニック結晶、非線形光学などの研究開発による高品質の光発生及び 近接場光を始めとする光と物質との局所的相互作用の解明と利活用は極めて重要であ り、我が国において最先端の研究を進めている。これらの研究開発は基礎科学への貢献 のみならず、産業界への応用など多様な波及効果も期待されることから、今後も我が国 が世界をリードしていくために、更に強化を図る必要がある。
- ・原子の量子制御技術や量子極限光の研究は、光と物質の相互作用や光の本質を解明することによって、光に関する研究開発全体の基礎となるものであり、中長期的な観点から研究開発に取り組んでいく必要がある。

目標設定の科学的裏付けは以下のとおりである。

- ・我が国が主導的に研究開発を行って世界をリードしてきた量子ドットやフォトニック 結晶などについては、その利活用が望まれる段階に至っている。また、非線形光学効果 活用は材料面での地道な努力などにより、更なる進展が期待される。
- ・光・光量子科学技術のいまだ十分に解明されていない本質的な課題である量子レベルでの物質との相互作用や非線形性の起源などを探究することは、今後の科学技術の展開に必須のものであり、学術的に大きな意義を有する。

#### 1.1.2 研究領域概要

戦略目標に基づき、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)はさきがけ研究領域「物質 と光作用」を2006年度に発足させた。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した。

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 対象とした。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も含まれる。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。

#### 1.1.3 研究総括

筒井哲夫 (九州大学 名誉教授)

#### 1.1.4 領域アドバイザー

本研究領域が対象とする学術分野は、物理学、物性物理学、物理化学、材料工学、化学と 幅広いため、それぞれの分野において優れた研究実績があり、活躍中の研究者が領域アドバ イザーとして人選された。研究領域発足準備段階から9名が人選され、研究領域開始から1 年半経過後に4名が追加された。研究者の指導に当たった領域アドバイザーを表1-1に示 す。なお、領域アドバイザーの中には、2名の女性研究者、2名の外国籍研究者が含まれて いる。

|  | 表 | 1 - 1 | 領域ア | ドバイ | ザー |
|--|---|-------|-----|-----|----|
|--|---|-------|-----|-----|----|

| 領域アドバイザー      | 所属                                 | 役職       | 任期              |
|---------------|------------------------------------|----------|-----------------|
| 赤木 和夫         | 京都大学大学院工学研究科                       | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 伊藤 弘昌         | 科学技術振興機構<br>イノベーションプラザ宮城           | 館長       | 2006年6月~2012年3月 |
| 井上 佳久         | 大阪大学大学院工学研究科                       | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 入江 正浩         | 立教大学理学部化学科                         | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 01af KARTHAUS | 千歳科学技術大学総合光科学部<br>バイオ・マテリアル学科      | 教授       | 2008年4月~2012年3月 |
| 菊池 裕嗣         | 九州大学先導物質化学研究所                      | 教授       | 2008年4月~2012年3月 |
| 楠本 正          | 出光興產 先進技術研究所                       | 上席主幹研究員  | 2006年6月~2012年3月 |
| 下田 達也         | 北陸先端科学技術大学院大学ナノ<br>マテリアルテクノロジーセンター | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 徐 超男          | 産業技術総合研究所<br>生産計測技術研究センター          | 研究チーム長   | 2008年4月~2012年3月 |
| 玉田 薫          | 九州大学先導物質化学研究所                      | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 十倉 好紀         | 東京大学大学院工学系研究科                      | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 濵口 宏夫         | 東京大学大学院理学系研究科                      | 教授       | 2006年6月~2012年3月 |
| 宮崎 英樹         | 物質・材料研究機構<br>量子ドットセンター             | グループリーダー | 2008年4月~2012年3月 |

(註)所属と役職はさきがけ終了時点を記載

# 1.1.5 研究課題及び研究者

研究者として、第1期10名、第2期10名、第3期8名を採択した。ただし、第3期の8 名のうち3名が、内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)」に採択された ため、2年半経過後に研究を終了している。この3名については、事後評価が行われなかっ たこともあり本追跡調査でも対象外とする。

本追跡調査の対象とする研究者名と研究課題、及び採択時、終了時、追跡調査時(現在)の 所属と役職を表 1-2 に示す。各期に1名ずつの女性研究者が含まれている。

| 表 1-2 | 研究課題 | と研究者 | (第1期、 | 第2期、       | 第3期)      |
|-------|------|------|-------|------------|-----------|
|       |      |      |       | ZIV = 2911 | // ~ //// |

| 期<br>(研究期間)                | 研究課題                                    | 研究者    | 採択時の<br>所属・役職   | 終了時の<br>所属・役職                   | 追跡調査時の<br>所属・役職   |  |  |  |  |
|----------------------------|---|--------|---|---------------------------------|---|--|--|--|--|
|                            | 光誘起巨大磁気抵抗を有す<br>る分子素子の創出                | 生駒 忠昭  | 東北大学多元物質<br>科学研究所 助教  | 新潟大学自然科学<br>系 准教授               | 新潟大学自然科学<br>系 教授  |  |  |  |  |
|                            | プラズモニクスに基づく高<br>輝度発光デバイスの開発             | 岡本 晃一  | カリフォルニア工<br>科大学物理学科<br>上級研究員  | 京都大学大学院工<br>学研究科 特命准<br>教授      | 九州大学先導物質<br>科学研究所 准教<br>授                                     |  |  |  |  |
|                            | カーボンナノチューブの電<br>界発光                     | 加藤 雄一郎 | Chemistry<br>Department of<br>Stanford<br>University<br>Postdoctoral<br>Scholar | 東京大学大学院工<br>学系研究科総合研<br>究機構 准教授 | 理化学研究所光量<br>子工学研究領域量<br>子オプトエレクト<br>ロニクス研究チー<br>ム チームリーダ<br>ー |  |  |  |  |
| 签1 扣                       | 局在プラズモンを利用した<br>電荷分離                    | 立間 徹   | 東京大学生産技術<br>研究所 准教授   | 東京大学生産技術<br>研究所 教授              | 東京大学生産技術<br>研究所光電子融合<br>研究センター物<br>質・環境系部門<br>教授              |  |  |  |  |
| 第1期<br>(2006年10<br>月~2010年 | メタルベース構造を用いた<br>有機発光トランジスタ              | 中山 健一  | 山形大学工学部機<br>能高分子工学科<br>准教授  | 山形大学大学院理<br>工学研究科 准教<br>授       | 大阪大学大学院<br>工学研究科 教授   |  |  |  |  |
| 3月)                        | 酸化物の形態制御による微<br>小光共振器の形成                | 藤田 晃司  | 京都大学大学院工<br>学研究科 准教授  | 京都大学大学院工<br>学研究科 准教授            | 京都大学大学院工<br>学研究科 准教授  |  |  |  |  |
|                            | 有機ナノサイズ凝集体の光<br>アンチバンチング現象の解<br>明       | 増尾 貞弘  | 京都工芸繊維大学<br>大学院工芸科学研<br>究科 助教   | 京都工芸繊維大学<br>大学院工芸科学研<br>究科 助教   | 関西学院大学理工<br>学部 教授   |  |  |  |  |
|                            | 超分子色素モジュールによ<br>る高機能光学材料の創製             | 矢貝 史樹  | 千葉大学工学部<br>助教   | 千葉大学工学部<br>准教授                  | 千葉大学グローバ<br>ルプロミネント研<br>究基幹 教授                                |  |  |  |  |
|                            | 有機導電性化合物の光によ<br>る高効率合成                  | 山田 容子  | 愛媛大学理学部<br>准教授  | 愛媛大学大学院理<br>工学研究科 准教<br>授       | 奈良先端科学技術<br>大学院大学物質創<br>成科学研究科 教<br>授                         |  |  |  |  |
|                            | テラヘルツ波による有機電<br>子物性の解明と有機デバイ<br>ス検査法の開発 | 山本 晃司  | 大阪大学レーザー<br>エネルギー学研究<br>センター 特任研<br>究員  | 福井大学遠赤外領<br>域開発研究センタ<br>ー 准教授   | 福井大学遠赤外領<br>域開発研究センタ<br>ー 准教授                                 |  |  |  |  |
|                            | デザインされた光場による<br>ナノ複合体の力学制御              | 飯田 琢也  | 大阪府立大学大学<br>院工学研究科 助<br>教   | 大阪府立大学 21 世<br>紀科学研究機構<br>特別講師  | 大阪府立大学生命<br>環境科学域大学院<br>理学系研究科物理<br>科学専攻 准教授                  |  |  |  |  |
|                            | 光-分子間の力学作用によ<br>るナノ化学反応場の創製             | 伊都 将司  | 大阪大学大学院基<br>礎工学研究科 助<br>教   | 大阪大学大学院基<br>礎工学研究科 助<br>教       | 大阪大学大学院基<br>礎工学研究科 准<br>教授                                    |  |  |  |  |
| 第2期                        | 多重機能性混合原子価集積<br>型金属錯体の開発                | 大久保 貴志 | 近畿大学理工学部<br>講師  | 近畿大学理工学部<br>講師                  | 近畿大学理工学部<br>准教授   |  |  |  |  |
| (2007年10<br>月~2011年        | 遷移金属酸化物の軌道自由<br>度と光の相互作用                | 勝藤 拓郎  | 早稲田大学理工学<br>術院 准教授  | 早稲田大学理工学<br>術院 教授               | 早稲田大学理工学<br>術院 教授   |  |  |  |  |
| 3月)                        | 光ポンピング法を偏極源と<br>した固体超偏極技術の開発            | 後藤 敦   | 物質・材料研究機<br>構ナノ計測センタ<br>ー 主幹研究員   | 物質・材料研究機<br>構ナノ計測センタ<br>ー 主幹研究員 | 物質・材料研究機<br>構 主席研究員   |  |  |  |  |
|                            | 分子コンパスの創製と配向<br>制御による光機能発現              | 瀬高 渉   | 東北大学高等教育<br>開発推進センター<br>助教  | 徳島文理大学香川<br>薬学部 准教授             | 首都大学東京大学<br>院都市環境科学研<br>究科 准教授                                |  |  |  |  |
|                            | 光と磁気・電気の相関によ<br>る新規相転移現象の創製             | 所 裕子   | さきがけ 専任研<br>究者  | 東京大学大学院理<br>学系研究科 特任<br>助教      | 筑波大学大学院数<br>理物質科学研究科<br>准教授                                   |  |  |  |  |

| 期<br>(研究期間)                | 研究課題                                | 研究者   | 採択時の<br>所属・役職                             | 終了時の<br>所属・役職                             | 追跡調査時の<br>所属・役職                                    |  |  |  |  |
|----------------------------|-------------------------------------|-------|---|---|--|--|--|--|--|
| 第2期                        | 超分子集合体に基づく太陽<br>電池の創製               | 羽曾部 卓 | 北陸先端科学技術<br>大学院大学マテリ<br>アルサイエンス研<br>究科 講師 | 慶應義塾大学理工<br>学部化学科 准教<br>授                 | 慶應義塾大学理工<br>学部化学科 准教<br>授                          |  |  |  |  |
| (2007年10<br>月~2011年<br>3月) | ランダム構造内の欠陥領域<br>を利用した光局在モード制<br>御   | 藤原 英樹 | 北海道大学電子科<br>学研究所 助教                       | 北海道大学電子科<br>学研究所 准教授                      | 北海道大学電子科<br>学研究所 准教授                               |  |  |  |  |
|                            | 光機能性有機強誘電結晶の<br>創製                  | 森本 正和 | 立教大学理学部化<br>学科 助教                         | 立教大学理学部化<br>学科 准教授                        | 立教大学理学部化<br>学科 教授                                  |  |  |  |  |
|                            | 単一不純物を利用した光機<br>能性半導体量子素子の創出        | 池沢 道男 | 筑波大学数理物質<br>系物理学域数理物<br>質科学研究科 講<br>師     | 筑波大学数理物質<br>系物理学域 准教<br>授                 | 筑波大学数理物質<br>系物理学域 准教<br>授                          |  |  |  |  |
| 第3期<br>(2008年10            | 高純度ダイヤモンドの高分<br>解分光と光機能の探索          | 中 暢子  | 京都大学大学院理<br>学研究科 准教授                      | 京都大学大学院理<br>学研究科 准教授                      | 京都大学大学院理<br>学研究科物理学・<br>宇宙物理学専攻物<br>理学第一分野 准<br>教授 |  |  |  |  |
| 月~2012年<br>3月)             | クリック型反応による有機<br>光電子機能材料の創製          | 道信 剛志 | 東京工業大学グロ<br>ーバルエッジ研究<br>院 テニュア・ト<br>ラック助教 | 東京工業大学グロ<br>ーバルエッジ研究<br>院 テニュア・ト<br>ラック助教 | 東京工業大学物質<br>理工学院材料系<br>准教授                         |  |  |  |  |
|                            | 光を介した量子ドット集合<br>系のコヒーレント相互作用<br>の制御 | 宮島 顕祐 | 大阪大学大学院基<br>礎工学研究科 助<br>教                 | 東京理科大学理学<br>部第一部応用物理<br>学科 講師             | 東京理科大学理学<br>部第一部応用物理<br>学科 准教授                     |  |  |  |  |
|                            | キラル光化学反応の励起波<br>長制御                 | 楊 成   | 大阪大学大学院工<br>学研究科 助教                       | 大阪大学大学院工<br>学研究科 助教                       | 四川大学化学学院教授   |  |  |  |  |

#### 1.2 研究領域終了後の発展と波及効果

#### 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

研究終了後、総額 1,000 万円以上の研究助成金を得て研究成果を発展させたものとして 以下のものがある。JST-CREST に山田を研究代表者として生駒、中山、増尾、矢貝の研究チ ームが採択された。また、勝藤も JST-CREST に採択され、岡本と大久保は、新たな JST-さ きがけに採択されて研究成果を発展させた。また、飯田は JST-先端計測分析技術・機器開 発プログラムに、山田は JST-A-Step に採択された。

そのほかの公的助成金を獲得した研究者としては、加藤が総務省の SCOPE、所が内閣府の NEXT、中山が国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の分野横断的事 業があり、それぞれ研究成果を継続・発展させた。

また、民間企業から1,000万円以上の研究助成金を得たものとして、加藤が2社から、飯田が1社から助成を受けて研究成果を発展させている。これらは、研究成果への期待の大き さを示している。

科学研究費助成事業(科研費)で新学術領域研究の研究課題に発展させたのは、山田、矢貝、 所である。また、楊は中国に戻って、1,000万円相当以上の助成金を3件獲得して研究成果 を発展させた。

なお、今回は研究代表者のみを示しており、CRESTのメンバーとしてさきがけの研究成果 を展開・発展させた研究者も複数名いる。

#### 1.2.2 研究成果から生み出された科学技術や社会経済への波及効果

#### (1)研究成果の科学技術の進歩への貢献

以下に、研究成果の科学技術の進歩への貢献について幾つかの事例を示す。

岡本は、プラズモニック発光増強によく用いられる銀ナノ粒子に代えて、タンタルやアル ミニウムのナノ粒子を用いると紫外光や青色領域の発光増強に有効であることを示した。 また、二硫化モリブデンの単原子層構造で、励起子とプラズモンが強く結合したプレキシト ンによる発光増強を観測した。

加藤は、単一のカーボンナノチューブを作製し評価することにより、単一光子発生源とし ての可能性を明らかにするとともに、効率的に単一光子を発生させる材料であることを明 らかにした。

立間は、プラズモン誘起電荷分離が、金自体をも水酸化させるだけの酸化力を持つことを 明らかにした。さらに、プラズモン共鳴による局在電場(近接場光)が強い場所で酸化反応が 起きることを明らかにし、これが、エネルギーの高い正孔(熱正孔)によるものであることを 示した。

矢貝は、水素結合やファンデルワールス力などの弱い相互作用による超分子ポリマーの

作製、また刺激応答性や構造特異性について研究を行い、外部刺激による構造変化に成功す るなど、この分野の発展に大きく貢献した。

山田は、前駆体を利用した反応で高次アセンの超高真空下での合成に成功し、ヘプタセン の1分子観測や金複合体の形成に成功した。また、ペンタセンの熱変換前駆体を利用して、 通常は合成が難しいペンタセンダイマーを合成し、さらに、グラフェンナノリボンのテーラ ーメイド合成の研究(JST-CREST で推進)に発展させた。

勝藤は、軌道/電荷整列物質についてフォノン伝導と電子熱伝導の研究を行い、軌道/電荷 揺らぎが熱キャリアである音響フォノンを散乱し、フォノン熱伝導度が減少すること、また、 遷移温度以下では軌道/電荷が長距離秩序化することにより揺らぎが抑制されて音響フォ ノンが散乱されなくなり、フォノン熱伝導度が増加することを示した。

所は、理論・計算による物質の設計、合成、また物性測定及び解析といった一連の研究を 行い、相転移を利用したゼロ熱膨張材料及び負の熱膨張材料、ゾルゲル法で作製した粒径8 ±2nmのラムダ型五酸化三チタン超微粒子、圧力をかけると熱を放出するストライプ型ラム ダ五酸化三チタンなど、相転移を活用した新奇な物性を示す材料を開発した。

#### (2)研究成果の応用に向けた発展状況

加藤がカーボンナノチューブから効率的に発生させることができるとした単一光子は、 量子通信、量子暗号、量子コンピュータなどの単一光子光源としての応用や、オンチップ光 回路などのオプトエレクトロニクス集積回路への応用が考えられる。

矢貝が開発した超分子ポリマーは、π-πスタッキング相互作用やファンデルワールス相 互作用により自発的に積層してできた一次元カラム構造が、優れた電荷分離・キャリア輸送 媒体となる、といった新たな概念を提案し、太陽電池を作製して変換効率 3.12%を得てい る。

所が開発したゼロ熱膨張材料及び負の熱膨張材料は、微細な熱膨張が問題となる宇宙開 発関連材料、精密機械、電気回路などへの応用が考えられる。ゾルゲル法で作製した粒径 8 ±2nmのラムダ型五酸化三チタン超微粒子は、次世代光記録材料への応用が期待されている。 これまで 20nm 程度であった記録材料粒子のサイズより小さく、記録密度を高くできるため である。また、圧力をかけると熱を放出するストライプ型ラムダ五酸化三チタンは、蓄熱セ ラミックスとして、太陽熱発電システムや、工場などでの廃熱エネルギーを有効に再生利用 できる新素材として期待される。さらには、感圧シート、繰り返し使用可能なポケットカイ ロ、感圧伝導度センサー、電流駆動型の抵抗変化型メモリー(ReRAM)、光記録メモリーなど の材料としての可能性がある。

道信は、クリックケミストリーを利用して合成した色素を、色素増感型太陽電池用増感剤 に活用した。また、フルオレンートリフェニルアミンポリマーにアルミニウムの電極を取り 付け、信頼性が高く安定したユニポーラー永久メモリ(保持時間の長い不揮発メモリ)とし て振る舞うことが分かった。デジタルメモリポリマーの実現につながる研究として注目さ れる。さらに、異なるπ共役スペーサーを持つベンゾビスチアジアゾール(BBT)から成る3 種類のドナーアクセプター型のコポリマー、PBBT-FT、PBBT-T-FT、及びPBBT-Tz-FTを合成 し、高分子薄膜トランジスタを作製して特性を調べた。

# 1.3 研究領域の展開状況(系譜図)

本研究領域では、2006年から2008年にかけて合計28件の研究課題を採択し、途中で3 課題が内閣府のNEXTへの移行のために終了したが、25件の研究課題は「光の究極的及び局 所的制御とその応用」という戦略目標の下で研究を遂行した。

岡本は、発光デバイスへのプラズモニクスの技術を新たな「さきがけ」で受光デバイスで ある太陽電池へ応用した。大久保は、配位高分子の光電子材料としての研究を発展させ、新 たな「さきがけ」で強誘電性配位高分子を光電変換素子へ応用する研究に発展させた。

山田は、光を使った独特な有機合成反応を応用して、効率的に狙った化合物を得る技術を、 CREST で塗布型有機薄膜太陽電池の作製技術へと発展させた。なお、この CREST は、本研究 領域の同期の研究者 5 名 (山田、生駒、中山、増尾、矢貝)がチームを作り活動した。勝藤は、 軌道/電荷整列物質のフォノン熱伝導の知見をいかして、フォノン熱伝導の小さな新物質を 開発する CREST へと発展させた。

所は、本研究領域終了と同時に内閣府のNEXT プロジェクトを開始し、光や磁場といった 外場を利用した物質の相転移の研究を継続・発展させ、さらに、科研費の新学術領域研究に 取り組んでいる。山田は、上記 CREST の期間中から新学術領域研究に取り組み、有機薄膜結 晶構造制御を通して、界面や薄膜の有機ナノ結晶の構造を制御することに取り組んでいる。 さらに、グラフェンナノリボンに関する CREST では主たる共同研究者として活動している。 矢貝は、山田が研究代表者を務めた CREST に参画するとともに、新学術領域研究にて、超分 子の知見を自己組織化によるナノロッドとナノリングの生成へ展開させている。

加藤は、単一のカーボンナノチューブを作製することに成功したことを基に、量子通信な どへの応用の可能性を探るため、総務省の SCOPE にてフォトニック結晶を使った共振器と の光結合の研究へと展開させた。

中山は、メタルベース構造の有機デバイスの技術をいかすため、NEDO プロジェクトを通 して無線回路への応用研究を行った。

これらのほか、各研究者は数多くの科学研究費などの研究助成金を利用し、本研究領域で得られた研究成果を展開・発展させている。



図 1-1 さきがけ研究領域の展開と発展の系譜図

#### 第2章 追跡調査(研究領域全体動向)

#### 2.1 追跡調査について

# 2.1.1 調査の目的

追跡調査は研究終了後、一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況 や活用状況を明らかにし、JSTの事業及び事業運営の改善に資するために行うもので、研究 領域終了後の研究者の研究課題の発展状況等を調査した。

#### 2.1.2 調査の対象

本追跡調査は、さきがけ研究領域「物質と光作用(2006 年度~2011 年度)」の研究者のうち、内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)」に採択されたため、2 年半経過後に研究を終了した3名を除く25名を調査対象とする。表2-1に調査対象と調査対象 期間を示す。

#### 表 2-1 調査対象と調査対象期間

|     | さきがけ研究期間         | さきがけ終了後の調査対象期間     | 研究課題数 |
|-----|------------------|--------------------|-------|
| 第1期 | 2006年10月~2010年3月 | 2010年4月~2017年調査終了月 | 10    |
| 第2期 | 2007年10月~2011年3月 | 2011年4月~2017年調査終了月 | 10    |
| 第3期 | 2008年10月~2012年3月 | 2012年4月~2017年調査終了月 | 5     |

### 2.1.3 調査方法

#### (1)研究助成金

本研究領域の研究者が研究代表者となっているものを中心に調査した。その中から、助成 金総額が 1,000 万円/件以上を表 2-2 に示した。研究助成金の獲得状況の調査については、 主に下記のウェブサイトを利用した。

- ・研究者の研究室、若しくは所属している研究室のウェブサイト
- ・競争的研究資金の担当機関のウェブサイト
- ・競争的研究資金の担当機関データベース検索(科学研究費助成事業データベース、 NED0 ライブラリ成果報告書データベースなど)

リスト作成の手順は以下のとおりである。

手順1:JST 戦略的創造研究推進事業、JST 研究成果展開事業、科研費(特別推進研究、新 学術領域、基盤研究で1,000 万円/件以上)、最先端・次世代研究開発支援プログラ ム、ImPACT、FIRST、NED0 プロジェクトなど比較的大型の外部研究資金の獲得状況 を調査する。

手順2: さらに研究代表者となっているもののみを抽出する。
 手順3: データベース等で内容を確認する。
 手順4: 一覧表を作成する。

#### (2)論文

論文の抽出は、研究者が特定できる論文データベースである Scopus(エルゼビア社)を用 い、研究者の所属機関と著者名検索により論文リストを出力し、article と review に絞り 込み、研究期間中及び研究終了後の論文数を求めた。研究終了後から現在に至るまでの各研 究課題の発展・展開概要を把握するため、研究期間中及び研究終了後の全ての論文に対して、 以下の分類を行った。

①さきがけの成果と認められるもの

②さきがけの発展と認められるもの

③さきがけと無関係と考えられるもの

①は、原則として研究者の課題事後評価書に記載の論文、また著者所属機関に「さきがけ・ PRESTO」を含むものとした。論文の区分けは、各研究者に提示して、確認してもらうことに よって決定した。なお、研究期間は採択年の10月から始まったが、採択年には、さきがけ の成果としての論文が発表されないとみなし、採択年の翌年から集計した。

また、各論文の書誌 ID を入手し、調査時点での被引用数、被引用数の当該分野における Top0.1%、Top1%、Top10%、10%圏外のランク情報を入手した。

さらに、②の論文について責任著者として、研究者が First 又は Last Author、あるいは 連絡先著者となっている論文数を調べた。なお、著者名からは絞り込みできない研究者につ いては、さきがけ研究のキーワードで、絞り込み検索を行った。

(3)特許

特許出願及び登録状況は、特許データベース Shareresearch(株式会社日立製作所)を用い、 研究者が発明者となっているもので、出願人名や発明の名称からそれぞれの研究課題と関 連していないと思われるものを除いた。

#### (4)受賞、招待講演、ベンチャー、報道

受賞、国際学会の招待講演、ベンチャー、報道について、ウェブ検索を用い、各研究者の 研究室ホームページ、科研費ホームページなどを参考にし、それぞれのリストを作製した。 さらに研究者の確認により追加した。なお、これらは研究終了後を対象とした。

# 2.2 研究成果概要

# 2.2.1 研究助成金

さきがけ研究期間中に開始し、研究者が研究代表者として獲得した研究助成金で、助成金総額が1件で1,000万円以上のものを表 2-2に示す。研究者は、これらのほかにも助成金(研究分担者として、あるいは研究代表者であるが1件1,000万円未満)を獲得して研究を進めている。

| ++    | JST   | 科研費            | 文部科学省 NEDO  | 公安               | まふぐ              | 养<br>1                 | 総務<br>000        | 省下               | · []]]           | / //-            | PI               | その               | り他<br>ひょ         | 民間の              | 間則               | <b>「</b> 団<br>7、7 | 等<br>いう          | 1書:              |                      |
|-------|---|----------------|---|------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|----------------------|
| 研究者   | がり<br>(<br>研究<br>期間<br>(<br>年<br>度)                 | 研究種目           | 研究課題  | 2<br>0<br>0<br>6 | 2<br>0<br>0<br>7 | 1,<br>2<br>0<br>0<br>8 | 2<br>0<br>0<br>9 | 2<br>0<br>1<br>0 | 2<br>0<br>1<br>1 | 2<br>0<br>1<br>2 | 2<br>0<br>1<br>3 | 2<br>0<br>1<br>4 | 2<br>0<br>1<br>5 | 2<br>0<br>1<br>6 | 2<br>0<br>1<br>7 | 2<br>0<br>1<br>8  | 2<br>0<br>1<br>9 | 2<br>0<br>2<br>0 | 。<br>金額<br>(百万<br>円) |
| 生駒    | $\begin{array}{c} 2006 \\ \sim \\ 2009 \end{array}$ | さきがけ           | 光誘起巨大磁気抵抗を有す<br>る分子素子の創出                          |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 58.0                 |
| 忠昭    | 2016<br>~<br>2018                                   | 科研費<br>基盤研究(B) | 遷移状態制御による三重項<br>ハーベスト                             |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 18.3                 |
| 1771  | 2006<br>~<br>2009                                   | さきがけ           | プラズモニクスに基づく高<br>輝度発光デバイスの開発                       |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 66.0                 |
| 岡本 晃一 | 2009<br>$\sim$<br>2012                              | さきがけ「太陽<br>光」  | プラズモニクスを利用した<br>高効率・超薄膜太陽電池                       |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 45.0                 |
|       | 2014<br>$\sim$<br>2017                              | 科研費<br>基盤研究(B) | 高効率プラズモニック光・<br>電子デバイスの基盤技術開<br>発                 |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 16.4                 |
|       | 2006<br>$\sim$<br>2009                              | さきがけ           | カーボンナノチューブの電<br>界発光                               |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 55.0                 |
|       | 2009<br>$\sim$<br>2010                              | 研究助成           | カーボンナノチューブによ<br>る光量子スピンデバイス                       |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 10.0                 |
|       | 2009<br>$\sim$<br>2011                              | 科研費<br>若手研究(A) | カーボンナノチューブにお<br>ける電子スピンダイナミク<br>スの光検出             |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 27.0                 |
| 加藤雄一  | 2010<br>$\sim$<br>2012                              | 総務省<br>SCOPE   | カーボンナノチューブとフ<br>オトニック結晶共振器の光<br>結合                |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 30.0                 |
| 郎     | 2012<br>$\sim$<br>2015                              | 科研費<br>基盤研究(B) | 単層カーボンナノチューブ<br>デバイスにおける励起子の<br>電界制御              |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 20.0                 |
|       | 2014<br>$\sim$<br>2015                              | 産業基盤の創生        | カーボンナノチューブ単一<br>光子源                               |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 14.0                 |
|       | 2016<br>~<br>2018                                   | 科研費<br>若手研究(A) | ゲート誘起キャリアを利用<br>した単一カーボンナノチュ<br>ーブの光物性制御と光電変<br>換 |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 25.4                 |
| 立間御   | $2006$ $\sim$ $2009$                                | さきがけ           | 局在プラズモンを利用した<br>電荷分離                              |                  |                  |                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                  |                  | 50.0                 |

表 2-2 研究者の研究助成金獲得状況

| 研究者    | 研究<br>期間<br>(年<br>度)                                | 研究種目                        | 研究課題  | 2<br>0<br>0<br>6 | 2<br>0<br>0<br>7 | 2<br>0<br>0<br>8 | 2<br>0<br>0<br>9 | 2<br>0<br>1<br>0 | 2<br>0<br>1<br>1 | 2<br>0<br>1<br>2 | 2<br>0<br>1<br>3 | 2<br>0<br>1<br>4 | 2<br>0<br>1<br>5 | 2<br>0<br>1<br>6 | 2<br>0<br>1<br>7 | 2<br>0<br>1<br>8 | 2<br>0<br>1<br>9 | 2<br>0<br>2<br>0 | 金額<br>(百万<br>円) |
|--------|---|-----------------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
|        | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | 科研費<br>特定領域研究               | ナノ構造界面に基づく光電<br>気化学的エネルギー変換シ<br>ステムの構築            |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 56.0            |
| 立間徹    | 2013<br>$\sim$<br>2015                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 電気信号出力型ナノプラズ<br>モニック化学・バイオセン<br>サ                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.3            |
|        | $\begin{array}{c} 2016 \\ \sim \\ 2020 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(A)              | プラズモン誘起電荷分離現<br>象の解明と新たな応用展開                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 41.5            |
|        | $2006$ $\sim$ $2009$                                | さきがけ                        | メタルベース構造を用いた<br>有機発光トランジスタ                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 57.0            |
| 中山     | 2011<br>$\sim$<br>2015                              | 若手研究グラント                    | 塗布型メタルベース有機ト<br>ランジスタの開発と無線回<br>路応用               |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 50.0            |
| 健一     | 2013<br>$\sim$<br>2016                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 縦型有機発光トランジスタ<br>の開発と動作メカニズム解<br>明                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.5            |
|        | 2017<br>$\sim$<br>2019                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 有機半導体膜における縦方<br>向移動度の向上とデバイス<br>応用                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.2            |
|        | $2006$ $\sim$ $2007$                                | 科研費<br>基盤研究(B)              | 酸化物のサブミクロン空間<br>の制御と自発的な微小共振<br>器の形成による光機能創出      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 16.3            |
| 藤      | $2006$ $\sim$ $2009$                                | さきがけ                        | 酸化物の形態制御による微<br>小光共振器の形成                          |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 60.0            |
| 田晃司    | 2012<br>∼<br>2014                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 半導体エレクトロニクスと<br>プラズモニクスの融合によ<br>る次世代情報伝達回路の創<br>製 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.4            |
|        | 2016<br>∼<br>2018                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 層状ペロブスカイトエンジ<br>ニアリング:酸素八面体回<br>転制御による強誘電体の設<br>計 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.4            |
| 増尾     | $\begin{array}{c} 2006 \\ \sim \\ 2009 \end{array}$ | さきがけ                        | 有機ナノサイズ凝集体の光<br>アンチバンチング現象の解<br>明                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 50.0            |
| 貞<br>弘 | 2010<br>~<br>2012                                   | 科研費<br>若手研究(A)              | 単一ナノサイズ発光体-金属<br>ナノ構造系の光子アンチバ<br>ンチング挙動評価         |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 25.6            |
|        | $\begin{array}{c} 2006 \\ \sim \\ 2009 \end{array}$ | さきがけ                        | 超分子色素モジュールによ<br>る高機能光学材料の創製                       |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 58.0            |
|        | 2008<br>~<br>2010                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | らせん構造を鍵とした超分<br>子色素集合体の新展開                        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.4            |
| 矢貝 史樹  | 2012<br>$\sim$<br>2014                              | 科研費<br>若手研究(A)              | 超分子エンジニアリングに<br>よる準安定集積構造の構築<br>と力学的刺激応答材料の創<br>発 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 26.8            |
|        | 2014<br>$\sim$<br>2018                              | 科研費<br>新学術領域研究<br>(研究領域提案型) | 複合アセンブリーπ 造形シ<br>ステム                              |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 39.4            |
|        | 2015<br>$\sim$<br>2017                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | メカノセンシティブナノ集<br>積システムの創製                          |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.7            |

| 研究者   | 研究<br>期間<br>(年<br>度)                                | 研究種目                        | 研究課題  | 2<br>0<br>0<br>6 | 2<br>0<br>0<br>7 | 2<br>0<br>0<br>8 | 2<br>0<br>0<br>9 | 2<br>0<br>1<br>0 | 2<br>0<br>1<br>1 | 2<br>0<br>1<br>2 | 2<br>0<br>1<br>3 | 2<br>0<br>1<br>4 | 2<br>0<br>1<br>5 | 2<br>0<br>1<br>6 | 2<br>0<br>1<br>7 | 2<br>0<br>1<br>8 | 2<br>0<br>1<br>9 | 2<br>0<br>2<br>0 | 金額<br>(百万<br>円) |
|-------|---|-----------------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
|       | $2006$ $\sim$ $2009$                                | さきがけ                        | 有機導電性化合物の光によ<br>る高効率合成                              |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 58.0            |
|       | 2009  | A-STEP                      | 有機 EL 発光材料の可溶化と<br>塗布型プロセスへの適用                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 10.0            |
|       | $\begin{array}{c} 2010 \\ \sim \\ 2012 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(B)              | 光変換前駆体法を利用した<br>バルクヘテロ層の薄膜構造<br>制御と機能との相関の解明        |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.4            |
| 山田家   | 2010<br>$\sim$<br>2015                              | CREST「太陽光利<br>用」            | 革新的塗布型材料による有<br>機薄膜太陽電池の構築                          |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 148.0           |
| 谷子    | 2013<br>$\sim$<br>2015                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 前駆体法を利用した π 共役<br>拡張芳香族化合物の機能開<br>拓                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.0            |
|       | 2014<br>$\sim$<br>2018                              | 科研費<br>新学術領域研究<br>(研究領域提案型) | 有機ナノ結晶・有機デバイ<br>ス界面の 3D 活性サイト科学<br>の構築              |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 67.0            |
|       | 2016<br>~<br>2018                                   | 科研費<br>基盤研究(A)              | 『前駆体法』による芳香族<br>機能性材料の開発・薄膜構<br>造制御と有機デバイスへの<br>展開  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 47.8            |
| 山本 晃司 | 2006<br>$\sim$<br>2009                              | さきがけ                        | テラヘルツ波による有機電<br>子物性の解明と有機デバイ<br>ス検査法の開発             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 64.0            |
|       | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | デザインされた光場による<br>ナノ複合体の力学制御                          |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 41.0            |
|       | 2011<br>~<br>2013                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 光誘起力による動的バイオ<br>センサー及び光熱変換材料<br>の創成                 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.7            |
| 飯田    | 2014  | 先端計測分析技<br>術・機器開発プロ<br>グラム  | 生体分子認識の光加速シス<br>テム開発のための調査研究<br>(調査研究課題)            |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 10.0            |
| 琢也    | $\begin{array}{c} 2014 \\ \sim \\ 2017 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(B)              | 光誘起力による分子認識制<br>御と超高速−高感度バイオセ<br>ンサの開発              |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 13. 7           |
|       | 2015<br>$\sim$<br>2016                              | 産業基盤の創生                     | ナノ/マイクロ構造の超高<br>速光集積・検出システムの<br>開発                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 16.0            |
|       | $\begin{array}{c} 2017 \\ \sim \\ 2020 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(A)              | 多種生体サンプルを標的と<br>したオンデマンド光誘導加<br>速システムの創成            |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 43.3            |
|       | 2007<br>$\sim$<br>2010                              | さきがけ                        | 光-分子間の力学作用によ<br>るナノ化学反応場の創製                         |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 44.0            |
| 伊都 将司 | 2011<br>$\sim$<br>2013                              | 科研費<br>若手研究(A)              | 超高精度3次元分子追跡法<br>を用いた凝縮系ナノ空間反<br>応ダイナミクスの単一分子<br>解析  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.6            |
| 11    | 2016<br>~<br>2018                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 3次元超解像・超高速発光検<br>出法の開拓と単一共役高分<br>子の超高速励起移動機構の<br>解明 |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.8            |

| 研究者      | 研究<br>期間<br>(年<br>度)                                | 研究種目                        | 研究課題                                    | 2<br>0<br>0<br>6 | 2<br>0<br>0<br>7 | 2<br>0<br>0<br>8 | 2<br>0<br>0<br>9 | 2<br>0<br>1<br>0 | 2<br>0<br>1 | 2<br>0<br>1<br>2 | 2<br>0<br>1<br>3 | 2<br>0<br>1<br>4 | 2<br>0<br>1<br>5 | 2<br>0<br>1<br>6 | 2<br>0<br>1<br>7 | 2<br>0<br>1<br>8 | 2<br>0<br>1<br>9 | 2<br>0<br>2<br>0 | 金額<br>(百万<br>円) |
|----------|---|-----------------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 大久保      | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | 多重機能性混合原子価集積<br>型金属錯体の開発                |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 48.0            |
| 本 貴志     | 2012<br>~<br>2015                                   | さきがけ「相界<br>面」               | 強誘電性配位高分子複合界<br>面の創製と光電変換素子へ<br>の応用     |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 40.0            |
|          | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2008 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(B)              | 遷移金属酸化物の新奇な軌<br>道状態とドメイン構造およ<br>びその外場制御 |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 13.5            |
|          | 2007<br>$\sim$<br>2010                              | さきがけ                        | 遷移金属酸化物の軌道自由<br>度と光の相互作用                |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 42.0            |
| 勝藤       | 2009<br>~<br>2011                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 強相関電子系における多自<br>由度の競合とマルチクリテ<br>ィカリティ   |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.7            |
| 拓<br>郎   | 2013<br>$\sim$<br>2015                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 擬三角格子上の新奇な秩序<br>状態と特異な外場応答の探<br>索       |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.0            |
|          | 2015<br>$\sim$<br>2019                              | CREST「微小エネル<br>ギー」          | 軌道/電荷の揺らぎを用い<br>た低熱伝導性-高電気伝導性<br>素子の開発  |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 500.0           |
|          | 2016<br>~<br>2018                                   | 科研費<br>基盤研究(B)              | 非整合な軌道/電荷秩序状<br>態における新奇物性               |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 17.6            |
| 後藤       | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | 光ポンピング法を偏極源と<br>した固体超偏極技術の開発            |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 40.0            |
| 敦        | 2013<br>$\sim$<br>2016                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 光ポンピングと超偏極ラベ<br>リングによる表面敏感 NMR<br>法の開発  |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.7            |
| 瀬高       | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | 分子コンパスの創製と配向<br>制御による光機能発現              |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 56.0            |
| 澎        | 2013<br>$\sim$<br>2015                              | 科研費<br>基盤研究(B)              | 双極子配向を制御した有機<br>結晶の作成と誘電性および<br>複屈折性    |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 18.9            |
|          | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | 光と磁気・電気の相関によ<br>る新規相転移現象の創製             |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 45.0            |
| 所        | 2010<br>~<br>2013                                   | NEXT                        | 光と相転移の相関による新<br>しい光変換機構の探索              |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 123. 5          |
| 裕子       | $\begin{array}{c} 2014 \\ \sim \\ 2017 \end{array}$ | 科研費<br>若手研究(A)              | 双安定性を利用した新規機<br>能性相転移物質の開発              |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 24.2            |
|          | 2016<br>~<br>2020                                   | 科研費<br>新学術領域研究<br>(研究領域提案型) | アシンメトリック配位磁性<br>化合物の創出                  |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 36. 3           |
|          | $\begin{array}{c} 2007 \\ \sim \\ 2010 \end{array}$ | さきがけ                        | 超分子集合体に基づく太陽<br>電池の創製                   |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 65.0            |
| 羽曾部 占    | $\begin{array}{c} 2011 \\ \sim \\ 2013 \end{array}$ | 科研費<br>若手研究(A)              | 積層機能と光電変換機能を<br>併せ持つ分子集積体の創製<br>と特性評価   |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 27.8            |
| <b>平</b> | $\begin{array}{c} 2014 \\ \sim \\ 2016 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(B)              | 特異な光触媒能を有する超<br>分子型ナノ細孔体の創製             |                  |                  |                  |                  |                  |             |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 16.0            |

| 研究者   | 研究<br>期間<br>(年<br>度)                                | 研究種目                  | 研究課題   |  | 2<br>0<br>0<br>7 | 2<br>0<br>0<br>8 | 2<br>0<br>0<br>9 | 2<br>0<br>1<br>0 | 2<br>0<br>1<br>1 | 2<br>0<br>1<br>2 | 2<br>0<br>1<br>3 | 2<br>0<br>1<br>4 | 2<br>0<br>1<br>5 | 2<br>0<br>1<br>6 | 2<br>0<br>1<br>7 | 2<br>0<br>1<br>8 | 2<br>0<br>1<br>9 | 2<br>0<br>2<br>0 | 金額<br>(百万<br>円) |
|-------|---|-----------------------|--|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 藤原 英樹 | 2007<br>$\sim$<br>2010                              | さきがけ                  | ランダム構造内の欠陥領域<br>を利用した光局在モード制<br>御                        |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 41.0            |
|       | 2010<br>~<br>2012                                   | 科研費<br>若手研究(A)        | 金属表面ラフネス内の欠陥<br>領域を利用したプラズモン<br>制御技術の開発                  |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 24. 3           |
| 森本 正和 | 2007<br>∼<br>2010                                   | さきがけ                  | 光機能性有機強誘電結晶の<br>創製                                       |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 52.0            |
| 池     | $2008$ $\sim$ $2011$                                | さきがけ                  | 単一不純物を利用した光機<br>能性半導体量子素子の創出                             |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 50.0            |
| び 道男  | 2017<br>~<br>2019                                   | 科研費<br>基盤研究(B)        | 0次元および2次元的に閉じ<br>込められた励起子の共鳴励<br>起による区別のつかない光<br>子発生     |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19. 1           |
| 中 暢子  | 2008<br>~<br>2011                                   | さきがけ                  | 高純度ダイヤモンドの高分<br>解分光と光機能の探索                               |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 62.0            |
|       | $\begin{array}{c} 2017 \\ \sim \\ 2020 \end{array}$ | 科研費<br>基盤研究(B)        | 光初期化したデルタバレー<br>偏極の空間輸送制御                                |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 19.2            |
|       | 2008<br>~<br>2011                                   | さきがけ                  | クリック型反応による有機<br>光電子機能材料の創製                               |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 58.0            |
| 直信 剛志 | $\begin{array}{c} 2010 \\ \sim \\ 2013 \end{array}$ | 科研費<br>若手研究(A)        | 多重クリック反応によるマ<br>ルチカラー高分子アーキテ<br>クチャー                     |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 23.8            |
| 101   | 2015<br>$\sim$<br>2018                              | 科研費<br>基盤研究(B)        | 金属触媒を使用しないクリ<br>ック反応の開発と高分子材<br>料への応用                    |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 14.6            |
| 宮島 顕祐 | 2008<br>~<br>2011                                   | さきがけ                  | 光を介した量子ドット集合<br>系のコヒーレント相互作用<br>の制御                      |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 52.0            |
|       | 2008<br>~<br>2011                                   | さきがけ                  | キラル光化学反応の励起波<br>長制御                                      |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 61.0            |
| 楊     | 2012<br>$\sim$<br>2017                              | 中国組織部                 | Chiral photochemistry                                    |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 34.3            |
| 成     | $\begin{array}{c} 2013 \\ \sim \\ 2017 \end{array}$ | 国家自然科学基金<br>委員会(NSFC) | TTA Upconversion-based<br>chiral photochemistry          |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 13.6            |
|       | $\begin{array}{c} 2015 \\ \sim \\ 2019 \end{array}$ | 国家自然科学基金<br>委員会(NSFC) | Chiral Pillar[n]arene-<br>based chiral<br>photochemistry |  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  | 13.0            |

2017年9月8日調査、及び研究者からの申出による。

# 2.2.2 論文

一般的に研究者は、研究成果を学会誌などへ論文を投稿し公表する。したがって、論文数 は研究者の研究活動状況を示す一つの指標と考えられる。

研究者が著者となってさきがけの研究成果を論文発表した件数、さきがけの研究成果を 継続・発展させた成果を論文発表した件数と、その中で研究者が責任著者となっている論文 数を表 2-3 に示す。

さきがけの研究成果の論文を最も多く発表したのは、第3期研究者の道信で26件、次い で第1期研究者の藤田が24件、山田が22件、第2期研究者の羽曾部が22件であった。ま た、さきがけの研究成果の継続と発展に関しては、第1期研究者の山田が96件で最も多く、 次いで第1期研究者の立間の63件であった。

| 期<br>(採択年<br>度)            | 研究課題                                    | 研究者    | <ol> <li>①さきが<br/>けの研究<br/>成果の論<br/>文数</li> </ol> | <ol> <li>②さきが</li> <li>けの研え</li> <li>成果の</li> <li>続と発表</li> <li>に関する</li> <li>論文数</li> </ol> | 左記 <sup>②</sup> の<br>論文のう<br>ち責任著<br>者の論文<br>数 |
|----------------------------|---|--------|---|--|--|
|                            | 光誘起巨大磁気抵抗を有する分子<br>素子の創出                | 生駒 忠昭  | 6   | 8  | 6  |
|                            | プラズモニクスに基づく高輝度発<br>光デバイスの開発             | 岡本 晃一  | 3   | 20   | 3  |
|                            | カーボンナノチューブの電界発光                         | 加藤 雄一郎 | 2   | 12   | 12   |
|                            | 局在プラズモンを利用した電荷分<br>離                    | 立間 徹   | 17  | 63   | 61   |
| 竺 1 田                      | メタルベース構造を用いた有機発<br>光トランジスタ              | 中山 健一  | 7   | 33   | 15   |
| 弗 1 <del>期</del><br>(2006) | 酸化物の形態制御による微小光共<br>振器の形成                | 藤田 晃司  | 24  | 13   | 1  |
|                            | 有機ナノサイズ凝集体の光アンチ<br>バンチング現象の解明           | 増尾 貞弘  | 7   | 19   | 11   |
|                            | 超分子色素モジュールによる高機<br>能光学材料の創製             | 矢貝 史樹  | 21  | 40   | 37   |
|                            | 有機導電性化合物の光による高効<br>率合成                  | 山田 容子  | 22  | 96   | 46   |
|                            | テラヘルツ波による有機電子物性<br>の解明と有機デバイス検査法の開<br>発 | 山本 晃司  | 5   | 24   | 0  |
|                            | デザインされた光場によるナノ複<br>合体の力学制御              | 飯田 琢也  | 13  | 16   | 14   |
|                            | 光-分子間の力学作用によるナノ<br>化学反応場の創製             | 伊都 将司  | 18  | 21   | 2  |
| 第2期<br>(2007)              | 多重機能性混合原子価集積型金属<br>錯体の開発                | 大久保 貴志 | 5   | 7  | 7  |
|                            | 遷移金属酸化物の軌道自由度と光<br>の相互作用                | 勝藤 拓郎  | 21  | 26   | 22   |
|                            | 光ポンピング法を偏極源とした固<br>体超偏極技術の開発            | 後藤 敦   | 4   | 1  | 0  |

表 2-3 研究者の論文(原著論文)数

| 期<br>(採択年<br>度) | 研究課題                            | 研究者   | <ol> <li>①さきが</li> <li>けの研究</li> <li>成果の論</li> <li>文数</li> </ol> | <ol> <li>②さきが</li> <li>けの研究</li> <li>総長して、</li> <li>総長して、</li> <li>総合の</li> <li>(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)</li></ol> | 左記②の<br>論文のう |
|-----------------|---------------------------------|-------|--|---|--------------|
|                 | 分子コンパスの創製と配向制御に<br>よる光機能発現      | 瀬高 渉  | 7  | 10  | 9            |
|                 | 光と磁気・電気の相関による新規<br>相転移現象の創製     | 所 裕子  | 13   | 39  | 9            |
| 第2期<br>(2007)   | 超分子集合体に基づく太陽電池の<br>創製           | 羽曾部 卓 | 22   | 27  | 21           |
|                 | ランダム構造内の欠陥領域を利用<br>した光局在モード制御   | 藤原 英樹 | 7  | 11  | 6            |
|                 | 光機能性有機強誘電結晶の創製                  | 森本 正和 | 6  | 13  | 3            |
|                 | 単一不純物を利用した光機能性半<br>導体量子素子の創出    | 池沢 道男 | 3  | 1   | 1            |
|                 | 高純度ダイヤモンドの高分解分光<br>と光機能の探索      | 中 暢子  | 8  | 10  | 7            |
| 第 3 期<br>(2008) | クリック型反応による有機光電子<br>機能材料の創製      | 道信 剛志 | 26   | 32  | 25           |
|                 | 光を介した量子ドット集合系のコ<br>ヒーレント相互作用の制御 | 宮島 顕祐 | 2  | 5   | 3            |
|                 | キラル光化学反応の励起波長制御                 | 楊成    | 7  | 18  | 10           |
|                 | 領域全体                            |       | 272ª   | 523 <sup>b</sup>  | 323°         |

【備考】研究者同士の共著論文について

当該研究領域内の研究者 2 名以上が共同で論文を発表した場合は、各研究者の論文数はそれぞれ1件とカウントし、領域全体の論文数は共著論文数を差し引いた値とした。

2017 年 8 月 17 日調査、及び研究者からの申出による。

- a: さきがけの成果論文に生駒と矢貝、中山と羽曾部、飯田と伊都、森本と道信の共著論 文が各1件、計4件あったので、単純な合計値から減じている。
- b: さきがけの研究成果の継続と発展に関する論文に、中山と増尾と山田の3者が著者 に含まれている共著論文が3件、中山と山田の共著論文が11件、中山と矢貝の共著 論文が6件、矢貝と山田、及び伊都と森本の共著論文が各4件、増尾と山田の共著 論文が3件、飯田と伊都の共著論文が2件、生駒と中山、岡本と立間、岡本と飯田、 立間と伊都、増尾と藤原、及び中山と道信の共著論文が各1件あったので、単純な 合計値から42件を減じている。
- c: さきがけの研究成果の継続と発展に関する論文で、中山と矢貝が3件、中山と山田 及び増尾と山田が各2件、中山と道信1件の合計8件の論文について、両者が責任 著者となっていたので、単純な合計値から減じている。

# 2.2.3 特許

特許出願及び登録は、研究目的と研究者の考え方により異なるが、当該研究が最終的に一 定の成果を収め、実用化による社会貢献につながる段階に達したことを示す重要な指標で もある。

研究者別の特許出願件数及び登録件数を表 2-4 に示す。最も多く出願、かつ登録されてい るのは、第1期研究者の藤田で、期間中に国内に 18 件、海外に 6 件出願し、それぞれ 15 件、5 件が登録されている。次いで多く出願・登録されているのは、第2期研究者の所であ る。本研究領域は、基礎研究に当たる研究課題も多かったためか、特許出願していない研究 者が7名、研究期間中、又は研究終了後に1件のみ出願した研究者が4名である。

|          |        |    | 研究期間中      |    |            |    | 研究終了後      |    |            |  |  |
|----------|--------|----|------------|----|------------|----|------------|----|------------|--|--|
|          |        | 出願 | 件数         | 登録 | 件数         | 出願 | 件数         | 登録 | 件数         |  |  |
| 採択<br>年度 | 研究者    | 国内 | 海外<br>(国際) | 国内 | 海外<br>(国際) | 国内 | 海外<br>(国際) | 国内 | 海外<br>(国際) |  |  |
|          | 生駒 忠昭  | 1  | 0          | 1  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 岡本 晃一  | 1  | 1          | 0  | 1          | 4  | 3          | 2  | 2          |  |  |
|          | 加藤 雄一郎 | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 立間 徹   | 3  | 0          | 2  | 0          | 3  | 2          | 1  | 2          |  |  |
| 9006年度   | 中山 健一  | 6  | 1          | 4  | 0          | 8  | 3          | 8  | 3          |  |  |
| 2000 平皮  | 藤田 晃司  | 18 | 6          | 15 | 5          | 4  | 1          | 3  | 1          |  |  |
|          | 増尾 貞弘  | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 矢貝 史樹  | 1  | 0          | 1  | 0          | 1  | 0          | 1  | 0          |  |  |
|          | 山田 容子  | 2  | 0          | 1  | 0          | 7  | 3          | 1  | 1          |  |  |
|          | 山本 晃司  | 0  | 0          | 0  | 0          | 4  | 0          | 2  | 0          |  |  |
|          | 飯田 琢也  | 4  | 1          | 3  | 1          | 10 | 4          | 2  | 1          |  |  |
|          | 伊都 将司  | 1  | 1          | 1  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 大久保 貴志 | 1  | 0          | 1  | 0          | 6  | 1          | 3  | 1          |  |  |
|          | 勝藤 拓郎  | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
| 2007 年 亩 | 後藤 敦   | 3  | 0          | 0  | 0          | 1  | 0          | 0  | 0          |  |  |
| 2007 中皮  | 瀬高 渉   | 2  | 0          | 2  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 所 裕子   | 10 | 6          | 9  | 4          | 9  | 6          | 4  | 1          |  |  |
|          | 羽曾部 卓  | 0  | 0          | 0  | 0          | 1  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 藤原 英樹  | 0  | 0          | 0  | 0          | 1  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 森本 正和  | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 池沢 道男  | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 中 暢子   | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
| 2008 年度  | 道信 剛志  | 10 | 4          | 3  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 宮島 顕祐  | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 楊 成    | 1  | 0          | 1  | 0          | 0  | 0          | 0  | 0          |  |  |
|          | 領域全体   | 64 | 20         | 44 | 11         | 59 | 23         | 27 | 12         |  |  |

表 2-4 研究領域期間中・終了後の特許の出願と成立状況

2017年8月30日調査、及び研究者からの申出による。

研究領域期間中あるいは終了以降における PCT 出願された特許は、出願件数は PCT 出願の1件のみを計上し、各国展開分は含めない。海外の登録件数は、いずれかの国で登録されていれば1件とする。

#### 2.3 科学技術や社会・経済への波及効果

#### 2.3.1 科学技術への波及効果

受賞、学会・研究会等への貢献、共同研究について、調査結果をまとめて記述する。

### (1)受賞

科学技術の進歩への貢献や研究成果に関する評価を示す指標の一つとして、受賞が挙げ られる。研究終了後の各研究者の受賞リストを表 2-5 に示す。

科学技術分野の文部科学大臣表彰の若手科学者賞は、矢貝と所が受賞している。また、文 部科学省のナノテクノロジープラットフォーム「秀でた利用 6 大成果」を所が受賞してい る。

後藤の論文が、2015 年と 2016 年に Journal of magnetic resonance 誌で最も多くダウン ロードされ、"Most-downloaded Publication Award"を受賞している。

矢貝、後藤、所、道信は、所属する大学・研究機関からの賞を受けている。民間企業や民 間財団からの受賞は、加藤、矢貝(4件)、所である。

| No. | 受賞者          | 賞の名称   | 授与機関              | 受賞年  |
|-----|--------------|--|-------------------|------|
| 1.  | 岡本 晃一        | 8th International Conference on<br>Materials for Advanced<br>Technologies (ICMAT 2015), Best<br>Poster Award | シンガポール材料学会(MRS-S) | 2015 |
| 2.  | 加藤           | KDDI 財団賞   | KDDI 財団           | 2016 |
| 3.  | 雄一郎          | 平成 27 年度 特別研究員等審査会専門<br>委員(書面担当)の表彰  | 日本学術振興会           | 2016 |
| 4.  |              | 日本化学会 学術賞  | 日本化学会             | 2011 |
| 5.  | 立間 徹         | 電気化学会 学術賞  | 電気化学会             | 2012 |
| 6.  |              | 光化学協会賞   | 光化学協会             | 2014 |
| 7.  |              | 平成 22 年度日本化学会進歩賞   | 日本化学会             | 2011 |
| 8.  |              | 平成 23 年度文部科学大臣表彰 若手科<br>学者賞  | 文部科学省             | 2011 |
| 9.  |              | 平成 23 年度千葉大学先進科学賞  | 千葉大学              | 2012 |
| 10. |              | 第14回花王研究奨励賞  | 花王                | 2012 |
| 11. |              | 第3回丸山記念研究奨励賞   | 丸山記念              | 2012 |
| 12. | · 矢貝 史樹<br>· | 積水化学 自然に学ぶものづくり研究<br>助成プログラム 奨励賞   | 積水化学              | 2012 |
| 13. |              | Asia Core Program Lectureship<br>Award   | 日本学術振興会           | 2014 |
| 14. |              | コニカミノルタ画像科学奨励賞 優秀<br>賞   | コニカミノルタ           | 2016 |
| 15. |              | Swiss Chemical Society<br>lectureships 2017  | SCS               | 2017 |

| 表 2-5 | 研究終了後の受賞リス | Ь |
|-------|------------|---|
| 1 4 0 |            |   |

| No. | 受賞者      | 賞の名称   | 授与機関   | 受賞年  |
|-----|----------|--|--|------|
| 16. | 山田 容子    | 第 26 回光化学協会賞   | 光化学協会  | 2012 |
| 17. | 飯田 琢也    | OMC Best Paper Award   | SPIE   | 2017 |
| 18. | 伊都 将司    | APA Prize for Young Scientists<br>2011                                   | アジア・オセアニア光化学協会   | 2012 |
| 19. |          | 物質・材料研究機構 第 10 回 NIMS 理<br>事長賞 研究功績賞                                     | 物質・材料研究機構  | 2015 |
| 20. | 後藤 敦     | Journal of magnetic resonance,<br>"Most-downloaded Publication<br>Award" | エルゼビア  | 2015 |
| 21. | 21.      | Journal of magnetic resonance,<br>"Most-downloaded Publication<br>Award" | エルゼビア  | 2016 |
| 22. |          | 平成 24 年度文部科学大臣表彰 若手科<br>学者賞  | 文部科学省  | 2012 |
| 23. |          | 若手教員奨励賞  | 筑波大学   | 2014 |
| 24. |          | 丸文研究奨励賞  | 丸文   | 2016 |
| 25. | 所 裕子     | ドイツ・イノベーション・アワード;<br>ゴットフリード・ワグネル賞 2016                                  | 在日ドイツ商工会議所   | 2016 |
| 26. |          | 文部科学省 ナノテクノロジープラッ<br>トフォーム「秀でた利用6大成果」                                    | 文部科学省  | 2017 |
| 27. |          | BEST FACULITY member 賞   | 筑波大学   | 2017 |
| 28. |          | 慶應義塾大学 矢上賞   | 慶應義塾大学   | 2017 |
| 29. | 羽曾部 卓    | 2014 SPP/JPP Young Investigator<br>Awards                                | Society of Porphyrins and<br>Phthalocyanines: 国際ポルフィ<br>リン/フタロシアニン学会 | 2014 |
| 30. | 森本 正和    | 第17回光化学協会奨励賞   | 光化学協会  | 2017 |
| 31. | 送信 剛士    | 火薬学会 奨励賞   | 火薬学会   | 2016 |
| 32. | 担信 ����� | 東工大 工系教育賞  | 東京工業大学   | 2017 |
| 33. | 楊 成      | APA Prize for Young Scientists<br>2011                                   | アジア・オセアニア光化学協会   | 2012 |

2017 年 9 月 12 日調査、及び研究者からの申出による。

## (2) 学会・研究会等への貢献

研究者の研究成果を、国際学会における招待講演として発表した実績が、研究終了後、合計 198 件に上った。特に、立間が 26 件、岡本が 25 件、加藤が 21 件、矢貝が 19 件と多かった。

矢貝は、レクチャーシップ(招聘講演会)が、台湾(3都市)、インド(3都市)、スイス(5都市)で開催され、超分子に関する研究成果などの講演を行った。

飯田は、大阪府立大学に設立された LAC-SYS 研究所の所長に就任した。この研究所は、生 化学反応の光誘導加速システムを開発する先駆的な中核研究機関としての役割を果たすこ とを目指しており、学外研究機関や企業とも密接な連携を図っている。

#### (3) 共同研究

加藤は、カーボンナノチューブを使ったフォトエレクトロニクスに関してロスアラモス 研究所(米国)と共同研究を行っており、ロスアラモス研究所でドーピングしたカーボンナ ノチューブを準備し、加藤研究室でフォトニック結晶と結合させるといった研究分担をし ている。

矢貝は、ヴュルツブルク大学(ドイツ)、マックスプランク/コロイド・界面科学研究所(ド イツ)、キール大学(ドイツ)、原子力・代替エネルギー庁(フランス)、インド科学・工業研 究評議会-学際的科学技術国立研究所(インド)などと共同研究を行っている。

所は、主として、欧州の大学・研究機関と連携し、自らが合成した試料の提供や、共同研 究先が合成した物質の物性測定を行っている。測定方法の指導のために渡欧することもあ るとのことである。連携先としては、レンヌ大学(フランス)、ボルドー大学(フランス)、ベ ルサイユ大学(フランス)、グルノーブル大学(フランス)、バレンシア大学(スペイン)、ヤゲ ロニア大学(ポーランド)、及びフロリダ大学(米国)がある。

#### 2.3.2 社会・経済への波及効果

本領域開始時また期間中を含め、世界的に環境やエネルギー問題が注目を集めていたこ とと、「物質と光作用」という研究領域名から、太陽電池に関連する研究を行う研究者が 8 名と多かった。生駒は、ペンタセン/C<sub>60</sub>のpn接合太陽電池に対する磁気コンダクタンス効 果を観測した。岡本は、発光ダイオードで確認したプラズモニック発光増強を太陽電池の光 電変換効率向上にいかすため、新たにさきがけに研究課題「プラズモニクスを利用した高効 率・超薄膜太陽電池」で取り組んだ。増尾は、半導体量子ドット内で生じる多重励起子生成・ 緩和過程を、太陽電池の変換効率向上にもつなげる研究を行った。山田は、CREST「革新的 塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築」の研究代表者として、前駆体を塗布して光変換 法による p-i-n型有機薄膜太陽電池を作製した。また、同 CREST での共同研究者として、矢 貝は超分子を用いて塗布法によるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製した。大久保は、 可視領域に強い吸収を有する混合原子価配位高分子を、色素増感太陽電池の色素として利 用した。羽曽部は、カーボンナノホーンとポルフィリン二量体を用いた光電変換素子を作製 した。道信は、クリックケミストリーで合成した色素を、色素増感型太陽電池用増感剤とし て応用した。

加藤が見いだした単一架橋カーボンナノチューブが単一光子発生源として発生効率が良 いこと、及び室温で発生していることが実証されたことによって、カーボンナノチューブが、 将来の量子通信、量子暗号、量子コンピュータなどの単一光子光源として利用され、オンチ ップ光回路などのオプトエレクトロニクス集積回路へ応用される可能性が高まった。これ により、高速・低ノイズのデバイスとして応用され、コンピュータや通信機器の分野の高速 化・大容量化が図られる可能性がある。

矢貝が研究したメカノクロミック発光材料の研究は、同様の分子デザインを様々な発光

材料に適用可能と考えられる。また、らせん状人工ナノ線維については、紫外線照射によっ てらせんを解くことができることから、らせんに内包した物質を必要なタイミングで放出 することができ、ドラッグデリバリーへの応用が考えられる。また、人工ナノ線維の製造技 術は、生体に見られる精緻な構造を持つ微小材料を人工的に構築することにつながる可能 性を持っている。

所が開発したストライプ型ラムダ型五酸化三チタンの蓄熱セラミックスは、固体材料で あるため取扱いがしやすく、可逆的に蓄熱と放熱ができるため、蓄エネルギー材料として応 用される可能性がある。酸化チタンは、環境に優しく、埋蔵量も豊富で資源的にも恵まれた 材料であり、原価材料コストも低いことから、今後の展開が期待される材料である。

#### (1)報道

研究終了後に報道機関から報じられた件数は、総数が156件に上った。研究者別では、所 が78件で最も多く、研究成果が社会的にも注目されていることを示している。次いで、飯 田が31件、立間が18件などとなっている。

#### (2)企業との連携や共同研究

飯田は、JST と NEDO が主催するイノベーション・ジャパン 2017 (大学見本市&ビジネスマ ッチング)の大学組織展示に、大阪府立大学の提案テーマ責任者として参加し、光濃縮バイ オ分析、生化学反応の光誘導加速システムとバイオ分析を出展した。50 社近くが来訪して 注目を集め、複数社が共同研究に向けた準備を進めている。また、医療機器メーカー、電子 部品メーカーとの共同研究契約を締結し、コンソーシアム形成に向けた活動を展開してい る。

## (3) ベンチャー

今回、調査した25件の研究課題に関連するベンチャー企業設立は見られなかった。

#### 第3章 各研究課題の主な研究成果及び波及効果

#### 3.1 2006 年度採択研究課題

#### 3.1.1 光誘起巨大磁気抵抗を有する分子素子の創出(生駒 忠昭)

#### (1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

電子が持つ電荷とスピンの両方を利用するスピントロニクスは次世代のキーテクノロジ ーである。本研究では、光誘起により、室温大気中においても巨大な磁気抵抗効果を発現す る新しい分子集合体を創出することを目標とした。軽量高性能スピントロニクス材料で、ナ ノメートル量子スピン効果を利用した安価な分子性物質となると期待される。

#### ②期間中の研究成果

磁気抵抗(Magnetoresistance: MR)効果に対する光誘導スピン偏極の影響を調べるために、 分子配向度の異なる二つの有機半導体薄膜を研究対象とした。

(i)アモルファス膜(ポリビニルカルバゾール、PVCz)<sup>[1]</sup>

アモルファス有機半導体であるポリ(*N*-ビニルカルバゾール、PVCz)は、室温で負の巨大磁 気抵抗(MR)を示す。ルミクロムをドープした PVCz 膜に 10mT の弱い磁場を印加すると、光 励起によって光キャリアの前駆体である三重項電子-ホール(e-h)対がすぐに生成し、室温 で抵抗率が 20%以上急激に低下した。また、ドープされた膜の抵抗率は、1T の磁場の下で、 MR 比が-55%に相当するところで約 1/2 に減少した。さらに、0.07、0.30、及び 9.0T でキャ リア注入量の減少を示す異常なスパイクが検出された。異常ピークが現れた磁場強度は、ほ ぼ指数関数的に変化していることから、e-h 対の交換相互作用と関連していると考えられた。

光注入 e-h 対ダイナミクスの量子力学的計算を行った結果、観測された MR 効果が、スピン選択電荷ダイナミクスと、フォトキャリア生成のための四次元格子における e-h 対のコヒーレントかつインコヒーレントなスピンダイナミクスによって包括的に理解できることを明らかにした。モデル計算により、有機分子半導体における巨大 MR 効果にとって、スピン-格子緩和時間が重要な因子であった。

(ii)自己組織化ナノチューブ(ヘキサベンゾコロネン誘導体)<sup>[2]</sup>

両親媒性鎖グラフェン構造を持つヘキサベンゾコロネン(HBC)分子の自己組織化により、 直径 16nm、長さ数μmの一次元らせん状構造を形成する超分子系ナノチューブについて研 究を行った。 HBC-TNF(トリニトロフルオレノン)ナノチューブ薄膜素子に定電場(E=1.0×10<sup>4</sup>V/cm)を印加し、光照射して光誘起電荷信号の過渡的時間変化を測定した結果、キャリアは一光子過程で生成し、空間電荷効果の無視できるドリフト電流が流れていると考えられた。また、電場と平行に 50mT の磁場を印加し、磁気伝導(MC)効果の時間変化を測定した結果、外部磁場が印加されると電荷量は増加し、MC 効果は時間とともに変化した。電場と磁場方向が平行の場合でも同様で、MC 効果はホール効果ではなく、電子-正孔対(e-h)対メカニズムに由来していることが明らかとなった。

MC 効果の時間変化の観測結果とシミュレーション結果を比較したところ、MC 効果の時間 変化は再結合の速さを反映しており、再結合のスピン選択性が MC 効果にとって重要である ことが分かった。

#### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Ikoma T., Ogiwara T., Takahashi Y., Akiyama K., Tero-Kubota S., Takahashi Y., Suzuki T., Wakikawa Y. "Giant magnetoresistance due to electron-hole pair mechanism in poly(N-vinylcarbazole)", Synthetic Metals, 2010, 160(3-4), 285-290.
- [2] Wakikawa Y., Ikoma T., Yamamoto Y., Fukushima T., Aida T. "Magnetic field effect on the photocarriers in self-assembled hexabenzocoronene nanotubes", Synthetic Metals, 2010, 160(3-4), 275-279.
- [3] Ito S., Okujima T., Kikuchi S., Shoji T., Morita N., Asao T., Ikoma T., Tero-Kubota S., Kawakami J., Tajiri A. "Synthesis and intramolecular pericyclization of 1-azulenyl thioketones", Journal of Organic Chemistry, 2008, 73(6), 2256-2263.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

科研費基盤研究(C)「電子スピン角運動量保存則による有機太陽電池の磁気伝導効果」 (2014年度~2016年度)では、研究成果から発展した有機半導体のキャリアの発生・移動・ 消滅を調べる新たなキャリア観測法を開発し、有機太陽電池のキャリア動力学を明らかに した。現在、科研費基盤研究(B)「遷移状態制御による三重項ハーベスト」(2016年度~2018 年度)が進行中である。

#### ①科学技術の進歩への貢献

(i)電荷分離状態の寿命の磁場による制御<sup>[1]</sup>

ドナーとしてジメトキシトリフェニルアミンと 1,3-ビス(2-ピリジルイミノ)イソインド レラート白金(BPIPt)、アクセプターとしてナフタレンジイミドの三つがトリエチニルベン ゼンで結合した分子(BPIPt-DA)を新規に合成し、光生成電荷分離(CS)状態の挙動を研究し た。BPIPtを光励起すると、長寿命(約4 $\mu$ s)のCS状態(BPIPt-D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>)が生成し、その寿命は 270mT の磁場を印加すると著しく増加した。この磁場効果(MFE)は、比較の DA 分子が示す MFE とは対照的であり、CS 状態の初期スピン状態が一重項から三重項にうまく切り替わる ことを示している(図 3-1)。MFE のシミュレーションと時間分解電子常磁性共鳴測定により、 BPIPt が結合することによってスピン選択的電荷再結合とスピン緩和は影響を受けないこ とが分かった。



図 3-1 電荷分離状態の寿命の磁場印加による変化

(ii)HBC ナノチューブのキャリア生成に対するアクセプターの効果<sup>[2]</sup>

自己組織化した HBC の光キャリアダイナミクスを、外部磁場を印加した状態で過渡光伝 導度の測定により調査し、HBC ナノチューブの表面上のアクセプター層を積層する効果を明 らかにした。

アクセプターを積層しない HBC ナノチューブでは、電子ホール(e-h)対の生成によるキャリアの発生率は、外部電場及び外部磁場に依存した(図 3-2)。外部磁場効果の時間依存性を分析し、一重項と三重項の e-h 対の再結合速度定数を見積もった結果、それぞれ 1.5×10<sup>8</sup> と 1.2×10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>であった。

一方、TNF やフラーレン(C<sub>60</sub>)といったアクセプターを積層した HBC ナノチューブでは、キャリア生成過程において電場効果も磁場効果も観測されなかった。HBC にアクセプターを積層することにより外場効果が消失することは、σ結合により数ナノメートルの間隔を持ってよく整列したドナーとアクセプターのヘテロ接合によって再結合が減少すると考えられた。

28



図 3-2 HBC へのアクセプターの結合の有無によるキャリア発生の電場依存性の有無。 HBC-C<sub>60</sub>とHBC-TNFがアクセプター有り、HBC-C14はアクセプター無し。

(iii)ペンタセン/C60の pn 接合 (PNJ) 太陽電池に対する磁気コンダクタンス効果<sup>[3]</sup>

外部磁場下でのスピン混合を抑制することに起因する磁気コンダクタンス(MC)効果について、ペンタセン(Pen)とC<sub>60</sub>の二層構造デバイスにおける一重項分裂、電荷再結合、及び三 重項励起子のトラップに関連する挙動について定量的に検討した。その結果、室温における 二層構造デバイスでは、低、中、高磁場において三つの MC 効果が観測された。Pen/C<sub>60</sub> pn 接合太陽電池の磁気伝導効果について図 3-3 に示す。

低磁場における MC 効果の速度論的分析により、Pen と C<sub>60</sub> 界面での電荷再結合収率は約 1% であった。また、再結合におけるスピン角運動量の保存則に従うスピン-キャリア対の量子 力学的シミュレーションにより、中及び高磁場における MC 効果が、それぞれトラップに関 連する三重項励起子及び層内の最大収率が 52%である一重項分裂により生じていることが 分かった。



図 3-3 太陽電池の磁気伝導効果

## ②社会・経済への波及効果

本研究の成果は、非磁性有機半導体系物質の磁気抵抗効果の一つの確かな起源を見いだ したことである。また、キャリアースピン緩和のダイナミクスに由来する磁気抵抗効果の発 現を利用した観測ツール創出の可能性を示すもので、今後、有機半導体のキャリア発生・移 動・消滅を調べる新たな手法を開拓するための基礎技術開発と、その活用が期待される。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Miura T., Fujiwara D., Akiyama K., Horikoshi T., Suzuki S., Kozaki M., Okada K., Ikoma T. "Magnetic Control of the Charge-Separated State Lifetime Realized by Covalent Attachment of a Platinum Complex", Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8(3), 661-665.
- [2] Wakikawa Y., Ikoma T., Yamamoto Y., Fukushima T., Aida T., Akiyama K. "Effect of acceptor lamination on photocarrier dynamics in hole transporting hexabenzocoronene nanotubular self-assembly", Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(29), 15295-15305.
- [3] Omori T., Wakikawa Y., Miura T., Yamaguchi Y., Nakayama K.-I., Ikoma T. "Carrier dynamics in pentacene C60 bilayer solar cell investigated through the magnetoconductance", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(49), 28418-28424.
- [4] Wakasa M., Kaise M., Yago T., Katoh R., Wakikawa Y., Ikoma T. "What Can Be Learned from Magnetic Field Effects on Singlet Fission: Role of Exchange Interaction in Excited Triplet Pairs", Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(46), 25840-25844.

## ④その他

特に無し。

#### 3.1.2 プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発(岡本 晃一)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

固体発光素子は、低消費電力・小型軽量・長寿命といった点で次世代光源として期待され ているが、発光効率やコストの面でいまだ多くの問題が残されている。本研究では、発光材 料表面にナノメートルサイズの微細加工パターンを持つ金属を作製し、金属界面の特殊な 電子振動(表面プラズモン:SP)を利用して、発光材料の高効率化を図ることを目的とした。

#### ②期間中の研究成果

(i) プラズモニック発光増強の機構解明<sup>[1]</sup>

プラズモニック発光増強の機構として、量子井戸に生成した電子・正孔対(励起子)の近傍 に金属界面があり、かつ励起子のエネルギーと金属界面の SP の振動数(ω<sub>SP</sub>)が近ければ、 励起子と SP のエネルギーが結合して SP ポラリトン(SPP)が生じる。このとき、界面にナノ 構造があれば SP-フォトン結合が起こり、SPP のエネルギーは光として界面から放出され る。この SP を介した新たな発光経路が加わることにより、発光速度が著しく速くなり、励 起子の非輻射再結合を抑え、発光の内部量子効率が向上すると考えた。

想定したプラズモニック発光増強機構について、InGaN/GaN 上に銀薄膜を蒸着した試料の 基板側からレーザー光を照射し、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル及び時間分解発光 測定と 3 次元時間領域差分法を用いたシミュレーションを組み合わせることにより検証し た。

(ii)ナノ構造による発光増強の制御・最適化<sup>[2]</sup>

金属のナノグレーティング構造、共蒸着、多層膜構造、金属微粒子等を用いて、発光増強 効果の制御・最適化を計算と実験の両面から進め、低損失で SP 振動数を制御することがで きた。

また、金属微粒子を用いた場合、微粒子表面の閉じた空間に局在した非伝搬モードである 局在表面プラズモン(LSP)が発生する。LSP の共鳴条件は、微粒子のサイズ・形・間隔に強く 依存することが知られており、膜厚・熱処理温度・熱処理時間によって微粒子のサイズ・形・ 間隔を調整することにより、SP の共鳴条件を制御することができた。銀ナノ粒子を用いた 場合、波長 500-520nm の緑色領域で大きな発光増強が見られ、LED で高効率な緑色発光が難 しいとされる「グリーンギャップ」の問題を解決する可能性が示唆された。

(iii)新たな発光材料の開拓

間接遷移型半導体であるため、発光材料に適さないとされているシリコン系材料に、プラ

ズモニック発光増強を応用した。赤色発光を持つシリコンナノ粒子を SiO<sub>2</sub> 中に分散させた 試料に金を蒸着したところ 70 倍もの発光増強が得られた。発光の内部量子効率は、直接遷 移半導体並みの約 40%であった。これを活用して高効率シリコン LED ができれば、材料費低 減・製造工程の簡略化による大幅なコストダウンが期待できる。

また、紫外線の領域において水銀ランプから AlGaN などを用いた紫外 LED への切替えが 進んでいるが、現在のところ十分な効率は得られていない。これについて、250nm 付近に PL スペクトルのピークを持つ高 Al 組成の AlGaN/AlN 量子井戸構造において、4 倍程度の内部 量子効率の増加を確認した。

#### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Okamoto K., Kawakami Y. "High-efficiency InGaN/GaN light emitters based on nanophotonics and plasmonics", IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 2009, 15(4), 5175409, 1199-1209.
- [2] Okamoto K., Kawakami Y. "Enhancements of emission rates and efficiencies by surface plasmon coupling", Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 2010, 7(10), 2582-2585.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

さきがけ研究領域「太陽光と光電変換機能」(研究総括:早瀬修二)における研究課題「プ ラズモニクスを利用した高効率・超薄膜太陽電池」(2009 年度~2012 年度)では、プラズモ ニック発光増強技術を薄膜太陽電池に応用した。また、科研費基盤研究(B)「高効率プラズ モニック光・電子デバイスの基盤技術開発」(2014 年度~2017 年度)が進行中で、プラズモ ニック LED を試作し、実用性に耐えるデバイスにするため、金属ナノ構造、デバイス構造の 最適化を行い、高効率化を目指している。

#### ①科学技術の進歩への貢献

(i)電流注入 LED のプラズモニック発光増強

P<sup>+</sup>GaN層のドーピング量、膜厚を最適化することにより、電流注入においても SP 増強効 果を示すプラズモニック LED を試作した。さらに発光の増強度を高めるために、金属ナノ構 造の最適化に取り組んだ。その際、クラスター計算の環境を整え、電磁場解析計算をより大 規模に効率良く行った結果、金属に銀を、透明電極に ITO を用いている限り、これ以上の高 効率化は困難であり、新たな金属種、デバイス構造を検討する必要があった。電流注入型 LED の構造と銀ナノ粒子によるプラズモニック発光増強について図 3-4 に示す<sup>[1]</sup>。


図 3-4 電流注入型 LED の構造と銀ナノ粒子によるプラズモニック発光増強

(ii) 光取り出し効率の改善による発光強度の増強

光取り出し構造を改善するためにサファイア加工基板を用いると、発光強度の更なる増 強が得られた。このことは、SP 共鳴の効果が光取り出し効率の改善だけでなく、内部量子 効率の改善にも寄与していることを示す。発光機構解明のため時間分解発光測定を行った 結果、励起子とプラズモンの相互作用による Purcell 効果<sup>1</sup>によって発光寿命が短縮され、 Purcell 増強因子は~3 に達していた。

また、グレインサイズによる発光増強の効果を調べたところ、グレインが 50nm 程度のと きに最も発光強度が大きくなった。グレインサイズによるPL強度の変化を図 3-5 に示す<sup>[2]</sup>。





<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 金属回折格子の表面に沿って刻み線と直角方向に電子ビームを走らせると、光の放出が認められる現象を いう。

(iii)紫外領域におけるプラズモニック発光増強

短波長領域で SP 共鳴を示す可能性のあるアルミニウム、インジウム、タンタルを用いて、 ナノ微粒子構造を作製した。どの金属種においても粒径数十 nm のナノ微粒子が形成され、 紫外波長域に局在 SP 共鳴に起因するピークを確認した。中でもタンタル微粒子は最短波長 の~200nm にピークを持ち、新しい深紫外プラズモニクス材料として有望であった。また青 色発光増強には銀の代わりにアルミニウム、インジウムのナノ微粒子を用いることが有効 である可能性を示した。

(iv)プレキシトンの観察

InGaN 系材料で観測したのは励起子-プラズモン間の弱結合による Purcell 効果であった が、二硫化モリブデンの単原子層構造に発生する振動子強度の強い励起子と金属ナノ構造 を用いることで、励起子とプラズモンが強く結合したプレキシトン (Plexciton)を観測した。 図 3-6 左図の 700nm 付近の広いピーク、右図の 500nm 付近の広いピークは、銀ナノ粒子の 局在表面プラズモン共鳴によるものである<sup>[3]</sup>。



図 3-6 MoS<sub>2</sub>単原子層の吸収スペクトル。赤線:MoS<sub>2</sub>上に銀の大きめのナノ粒子、 オレンジ色の線:FDTD(finite-difference time-domain,時間領域差分法)によるシミュ レーション結果、緑線:MoS<sub>2</sub>上に銀の小さなナノ粒子、青線:MoS<sub>2</sub>のみの試料。

#### 2社会・経済への波及効果

プラズモンを用いた発光の増強の概念は、逆の光過程である受光過程においても利用で きるもので、今後のプラズモニック太陽電池応用についての研究展開も期待される。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

Okada N., Morishita N., Mori A., Tsukada T., Tateishi K., Okamoto K., Tadatomo K. "Fabrication and evaluation of plasmonic light-emitting diodes with thin p-type layer and localized Ag particles embedded by ITO", Journal of Applied Physics, 2017, 121(15), 153102.

- [2] Xu X., Funato M., Kawakami Y., Okamoto K., Tamada K. "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence", Optics Express, 2013, 21(3), 3145-3151.
- [3] Zhao W., Wang S., Liu B., Verzhbitskiy I., Li S., Giustiniano F., Kozawa D., Loh K.P., Matsuda K., Okamoto K., Oulton R.F., Eda G. "Exciton-Plasmon Coupling and Electromagnetically Induced Transparency in Monolayer Semiconductors Hybridized with Ag Nanoparticles", Advanced Materials, 2016, 28(14), 2709-2715.
- [4] Okamoto K., Funato M., Kawakami Y., Tamada K. "High-efficiency light emission by means of exciton-surface-plasmon coupling", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2017, 32, 58-77.

④その他

特に無し。

# 3.1.3 カーボンナノチューブの電界発光(加藤 雄一郎)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

カーボンナノチューブの電界発光は、そのナノスケールの一次元的構造に由来する特徴 がオプトエレクトロニクスに利用できる可能性がある。本研究では、単一の単層カーボンナ ノチューブから成る電界効果トランジスタを作製して顕微分光を行い、電界発光の機構及 び原理に対する理解を目的とした。

#### ②期間中の研究成果

(i)単一のカーボンナノチューブの電界発光<sup>[1]</sup>

単一のカーボンナノチューブを用いて、カーボンナノチューブが基板と接触していない 架橋型電界効果トランジスタを作製し、電界発光を測定したところ、半導体型・金属型カー ボンナノチューブの両種が発光することを見いだした。発光が起きる位置はゲート電圧に よって変化せず、常にデバイスの中央部分であった。また、架橋構造ではなく、基板上のナ ノチューブも電界発光を起こすが、架橋構造に比べてはるかに大きい電圧を必要とした。

架橋構造デバイスの電流-電圧特性から電子温度を見積もったところ、1,000Kを超えていた。また、電子と格子の間にエネルギーボトルネックが存在し、電子温度は格子温度とは非 平衡にあるため、電子温度がこれほど高温にもかかわらず、ナノチューブ自体は燃え尽きないということを明らかにした。電子温度に対してボルツマン則に従って発光強度が増すことを確認した。

(ii)単一のカーボンナノチューブの蛍光分光<sup>[1]</sup>

カイラリティー<sup>2</sup>によってカーボンナノチューブの電子構造は大きく異なるため、更に詳 細な検討のためには、カイラリティーが分かっているカーボンナノチューブを用いて測定 を行う必要がある。

カイラリティー決定法として蛍光の励起スペクトル測定がある。励起波長と発光波長の ピークの値とバンド計算の結果との比較よりカイラリティーを求めることができる。単一 のカーボンナノチューブの蛍光励起スペクトル測定は、高感度顕微分光測定装置を用いた。 測定試料は、化学気相成長法で合成した架橋カーボンナノチューブを用い、単一のカーボン ナノチューブの蛍光の励起スペクトルからカイラルインデックスを求めた。さらに、偏光度 を測定することによりカーボンナノチューブの向きを計測した。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> カイラリティー(chirality)は、ここではカーボンナノチューブの構造(巻き方)を示す用語で、規則性の 指標であるカイラルインデックスで示すことができる。単層カーボンナノチューブは、カイラリティーの 違いによって、金属的性質を示したり半導体的性質を示したりする特徴がある。 (参考:http://katogroup.riken.jp/ja/nanotubechirality.html)

(iii)単一のカーボンナノチューブの光伝導度[1]

バックゲート型電界効果トランジスタを作製し、その光伝導度を測定した。レーザーを走 査したところ、局所的に伝導度が増加する箇所があり、カーボンナノチューブの位置を反映 していると考えられた。また、ゲート電圧によって伝導度が高くなる領域と低くなる領域が 存在することを確認した。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Moritsubo S., Murai T., Shimada T., Murakami Y., Chiashi S., Maruyama S., Kato Y.K. "Exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes", Physical Review Letters, 2010, 104(24), 247402.
- [2] Wang X., Zhang L., Lu Y., Dai H., Kato Y.K., Pop E. "Electrically driven light emission from hot single-walled carbon nanotubes at various temperatures and ambient pressures", Applied Physics Letters, 2007, 91(26), 261102.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費若手研究(A)「カーボンナノチューブにおける電子スピンダイナ ミクスの光検出」(2009 年度~2011 年度)を進め、単層カーボンナノチューブ内のスピンを 光検出するために必要となるデバイス構造及び測定手法の開発に取り組んだ。

研究終了後、総務省の戦略的情報通信研究開発推進事業(SCOPE)「カーボンナノチューブ とフォトニック結晶共振器の光結合」(2010年度~2012年度)では、単層カーボンナノチュ ーブとフォトニック結晶共振器を光結合させて発光強度の増強を実現した。また、科研費基 盤研究(B)「単層カーボンナノチューブデバイスにおける励起子の電界制御」(2012年度~ 2015年度)では、単一の架橋カーボンナノチューブを組み込んだ電界効果デバイスにおいて、 カイラリティーを明らかにした上での顕微分光測定に取り組み、励起子の電界下での挙動 を調査した。また、キヤノン財団第5回研究助成プログラム「産業基盤の創生」の「カーボ ンナノチューブ単一光子源」(2014年度~2015年度)では、単層カーボンナノチューブにお ける単一光子発生の可能性を検証した。現在、科研費若手研究(A)「ゲート誘起キャリアを 利用した単一カーボンナノチューブの光物性制御と光電変換」(2016年度~2018年度)が進 行中である。

なお、下記と合わせて第4章でも詳細について記述する。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)カーボンナノチューブにおける電子スピンダイナミクスの光検出<sup>[1]</sup>

カーボンナノチューブにおける電子スピンダイナミクスの光検出技術に関し、単層カー ボンナノチューブ内のスピンを光検出するために必要となるデバイス構造及び測定手法の 開発に取り組んだ。スピンの電気注入と光検出を両立させるため、架橋カーボンナノチュー ブに電極を取り付けた電界効果トランジスタの作製手法を確立した。また、単一ナノチュー ブの発光を検出可能なレーザー走査型共焦点蛍光顕微分光装置を作製し、さらに、スピン共 鳴に必要な低温磁場環境及びマイクロ波発生装置を導入した。

(ii)カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器の光結合<sup>[2],3</sup>

単層カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器を光結合させた集積回路の作製を 目指した。カーボンナノチューブはフォトルミネッセンスや電界発光を示し、よく光るナノ 材料として知られ、電気駆動のデバイスが作製可能な材料でもある。一方、フォトニック結 晶による微小光共振器はモード体積が小さく、共鳴波長が制御可能であり、ナノ材料との相 性が良い。そこで、単層カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器を光結合させて発 光強度を増強し、カーボンナノチューブ光素子とフォトニック結晶光回路を組み合わせた ナノスケール光集積回路への第一歩となる要素技術を立ち上げた。

カーボンナノチューブの溶液塗布では、多数のナノチューブとフォトニック結晶が光結 合し、また、ミセル化ナノチューブの発光効率は、宙に浮いている架橋カーボンナノチュー ブと比べるとかなり低い。そこで、単一の架橋カーボンナノチューブとフォトニック結晶共 振器の光結合への前段階として、より作製の容易なシリコン微小ディスク共振器との光結 合に取り組んだ。実際に微小ディスク共振器に架橋したカーボンナノチューブとそのフォ トルミネッセンスイメージを図 3-7 に示す。



図 3-7 微小ディスク共振器に架橋したカーボンナノチューブの電子顕微鏡像と、 微小ディスク共振器の WGM 波長におけるフォトルミネッセンスイメージ

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> 総務省 ICT イノベーションフォーラム 2013(2013/10/1) 予稿集 C-21 カーボンナノチューブとフォトニ ック結晶共振器の光結合 (http://www.soumu.go.jp/main\_content/000256573.pdf)

(iii)カーボンナノチューブ単一光子源4

単層カーボンナノチューブにおける単一光子発生の検証を行った。単一架橋カーボンナ ノチューブを用いた顕微フォトルミネッセンスの測定結果を図 3-8 に示す。時間差ゼロの タイミングにおいてシグナルのカウントが低下するアンチバンチングを観測し、室温で単 一光子の生成を確認した。これにより、室温・通信波長帯で動作する単一光子発生素子とし ての可能を明らかにした。



図 3-8 架橋カーボンナノチューブを用いた単一光子生成実験

## ②社会・経済への波及効果

カイラリティーの異なるカーボンナノチューブを作り分けてそれらの電子物性、光学物 性を調べることで、カーボンナノチューブを用いる電子デバイスや発光デバイスの本質の 解明に貢献した。例えば、単一光子発生に重要な現象である励起子-励起子消滅過程が、一 次元系であるカーボンナノチューブでは特に効率良く起きることを示した。また、2粒子の 散乱過程は密度の2乗に比例し、カーボンナノチューブでは三乗に比例するため、単一光子 発生に有利な系であることなどを明らかにした。また、正常なカーボンナノチューブの架橋 構造に対する光子相関測定により、室温で単一光子が発生していることを実証した。この技 術は、将来の室温・通信波長帯で動作する微細加工を不要とする単一光子発生素子に、また 今後の量子通信、量子暗号、量子コンピューター、光集積回路などに必須のキーデバイスと なる可能性を示した。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Yasukochi S., Murai T., Moritsubo S., Shimada T., Chiashi S., Maruyama S., Kato Y.K. "Gate-induced blueshift and quenching of photoluminescence in suspended single-walled carbon nanotubes", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2011, 84(12), 121409.
- [2] Imamura S., Watahiki R., Miura R., Shimada T., Kato Y.K. "Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators", Applied Physics Letters, 2013, 102(16), 161102.
  [3] Ishii A., Yoshida M., Kato Y.K. "Exciton diffusion, end quenching, and

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> キヤノン財団第5回研究助成プログラム「産業基盤の創生」の「カーボンナノチューブ単一光子源」研究 成果報告書(http://www.canon-foundation.jp/common/pdf/aid\_awardees/5/2\_katou\_cfk5.pdf)

exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2015, 91(12), 125427.

[4] Miura R., Imamura S., Ohta R., Ishii A., Liu X., Shimada T., Iwamoto S., Arakawa Y., Kato Y.K. "Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters", Nature Communications, 2014, 5, 5580.

# ④その他

2015 年度に「カーボンナノチューブ量子通信素子の基礎研究」で KDDI 財団賞を受賞して いる。

# 3.1.4 局在プラズモンを利用した電荷分離(立間 徹)

#### (1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance: LSPR) は、多様な光機能材料へ応用可能な興味深い現象である。本研究に先立ち、金属ナノ粒子と 酸化チタンなどの半導体との界面において、局在プラズモン共鳴に基づく光誘起電荷分離 (プラズモン誘起電荷分離、Plasmon-Induced Charge Separation: PICS)が起きることを見 いだした。本研究では、この電荷分離の機構解明と、応用展開を目的とした。

#### ②期間中の研究成果

(i)プラズモン誘起電荷分離における電子移動の解明<sup>[1]</sup>

透明電極上に酸化チタン膜を形成し、その上にプラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を析出 させると、光照射下で電位が負にシフトし、電子ドナー存在下で光酸化電流が流れることを、 本研究に先立って明らかにしていた。本研究では、その構造を逆にし、透明電極上の金ナノ 粒子を酸化チタン膜で被覆すると、光照射下で電位が正にシフトし、電子アクセプター存在 下で光還元電流が流れる、すなわち電子が逆向きに流れることが分かった。このことから、 プラズモン共鳴によって励起された金ナノ粒子から酸化チタンへ電子が移動し、それによ りプラズモン誘起電荷分離が起きることが分かった。銀ナノ粒子の場合も同様であった。

(ii)多色フォトクロミズムと粒子サイズ制御<sup>[2]</sup>

ナノポーラスな酸化チタン膜を硝酸銀とエタノールを含む水溶液に浸漬し、紫外光を照 射すると、酸化チタンの光触媒作用によって、エタノールが酸化、銀イオンが還元され、銀 ナノ粒子が析出する。この銀ナノ粒子は褐色である。これに、強い緑色光を照射すると緑色 になり、青色光や赤色光を照射した場合も、同様に照射光と同様の色となる。再度、紫外光 を照射すると銀ナノ粒子は褐色に戻る。これらの現象を本研究に先立って見いだしており、 多色フォトクロミズムと呼んだ。光照射による発色は、照射光波長付近で吸収が減少し、光 を透過/反射するようになるためと考えられたが、その機構は不明であった。

そこで、光照射に伴うスペクトル変化と粒子サイズ分布の変化から、サイズ変化によりス ペクトル変化が起きていることが分かった。例えば、波長 600nm の赤色光を照射すると、 様々な大きさの銀ナノ粒子のうち 26nm 以上のものが減少し、それ以下のものが増加した。 一方、波長 480nm の青色光を照射すると、20~32nm の比較的小さな銀ナノ粒子が減少し、 より大きなものが増加した。これは、プラズモン誘起電荷分離によって、照射光と共鳴する 粒子がイオンへと酸化され、小さくなるためである。このように、プラズモン誘起電荷分離 現象により、銀ナノ粒子の直径を光によって制御できることが分かった。 (iii) 偏光照射による粒子の形状や配向の制御<sup>[3]</sup>

異方性粒子であるナノロッドは、長軸に沿った長波長の直線偏光と、短軸に沿った短波長 の直線偏光を吸収・散乱する。この特徴を用い、紫外光と同時に、赤色の直線偏光を照射し てプラズモン誘起電荷分離を引き起こすと、光の電場の方向には成長しにくく、それと垂直 の方向に成長することを明らかにした。これにより、偏光と垂直方向に銀ナノロッドを成長 させる方法を開発した。そのほか、銀ナノロッドを短くすることや、三角状銀ナノプレート の角を丸くすることなどが、プラズモン誘起電荷分離によって可能となった。

また、酸化チタン膜上に銀ナノ粒子を光触媒反応により析出させる際、条件によっては六 角状又は三角状の銀ナノプレートが膜に対して垂直に成長した。これに空気中で可視光を 照射すると、銀ナノプレートと酸化チタン膜との接触部分でのみ銀の酸化溶解が起き、銀ナ ノプレートを倒せることが分かった。銀ナノプレートも偏光選択性を持つため、偏光を照射 すれば、特定の方向の銀ナノプレートを優先的に倒すことができた。このように、偏光を利 用することで、ナノ粒子の形状や配向を制御できることが示された。

#### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Sakai N., Fujiwara Y., Takahashi Y., Tatsuma T. "Plasmon-resonance-based generation of cathodic photocurrent at electrodeposited gold nanoparticles coated with TiO<sub>2</sub> films", ChemPhysChem, 2009, 10(5), 766-769.
- [2] Matsubara K., Tatsuma T. "Morphological changes and multicolor photochromism of Ag nanoparticles deposited on single-crystalline TiO<sub>2</sub> surfaces", Advanced Materials, 2007, 19(19), 2802-2806.
- [3] Matsubara K., Kelly K.L., Sakai N., Tatsuma T. "Plasmon resonance-based photoelectrochemical tailoring of spectrum, morphology and orientation of Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> single crystals", Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(31), 5526-5532.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費特定領域研究「光-分子強結合反応場の創成」(領域代表者:三澤 弘明 北海道大学電子科学研究所 教授)での研究課題「ナノ構造界面に基づく光電気化学的 エネルギー変換システムの構築」(2007 年度~2010 年度)を進め、金や銀のナノ粒子と酸化 チタンの界面での光誘起電荷分離を光電変換に利用した。研究終了後、科研費基盤研究(B)

「電気信号出力型ナノプラズモニック化学・バイオセンサ」(2013 年度~2015 年度)にて、 プラズモン誘起電荷分離現象を利用して屈折率の変化を検知する新規な LSPR センサを作製 し、電気信号を直接取り出すことを可能にした。現在、科研費基盤研究(A)「プラズモン誘 起電荷分離現象の解明と新たな応用展開」(2016 年度~2020 年度)が進行中であり、機構の 解明などが進んでいる。

### ①科学技術の進歩への貢献

プラズモン誘起電荷分離の研究において、機構の実験的解明と新しい応用展開について 集中的に研究してきた。

(i)プラズモン誘起電荷分離の機構解明

機構の解明については、ケルビンプローブフォース顕微鏡による表面電位測定により、金 ナノ粒子から酸化チタンへの電子移動を、ナノスケールでも実証した。また、プラズモン誘 起電荷分離が、金自体をも水酸化させるだけの酸化力を持つことを明らかにし、この反応を 介して酸化反応が推進されている可能性も示唆した。加えて、プラズモン共鳴による局在電 場(近接場光)が強い場所で酸化反応が起きることを明らかにし、これが、エネルギーの高い 正孔(熱正孔)によるものであることを示した(図 3-9)<sup>[1]</sup>。プラズモン誘起電荷分離において 熱正孔が寄与し得ることは、物理学者により理論的に予測されていたが、それを実験により 初めて実証した。これらの知見は、プラズモン誘起電荷分離の効率向上や、新しい応用展開 に結び付くと期待されるものである。



図 3-9 酸化チタン上の銀ナノキューブの熱正孔による部位選択的酸化反応

(ii)プラズモン誘起電荷分離の応用展開

最も注目される応用展開の一つは、光電変換に関するものである<sup>5</sup>。プラズモン誘起電荷 分離に基づく光電変換素子を「n型半導体/ナノ粒子/p型半導体」構造の導入により、初め て全固体素子化した。また、構造を単純化した「n型半導体/ナノ粒子」なども開発し、高 効率化に寄与している<sup>[2]</sup>。光触媒への応用に際しても、「n型半導体/ナノ粒子/p型半導体」 構造の導入による効率改善を行っている。さらには、貴金属ナノ粒子以外の化合物ナノ材料 を用いた素子も開発している。化合物ナノ粒子はコスト面で有利なだけではなく、材料の組 成によって特性を調整しやすい。赤外光にも対応できるため、赤外線センサや熱電変換への 展開も期待される。

化学センサやバイオセンサへの応用も行った<sup>6</sup>。金などのナノ粒子のLSPRは、その波長が 周囲の屈折率変化に応じて鋭敏にシフトすることが知られており、これを利用した化学/バ

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> 科研費「ナノ構造界面に基づく光電気化学的エネルギー変換システムの構築」2010 年度研究成果報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PLANNED-19049008/19049008seika.pdf)

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> 科研費「電気信号出力型ナノプラズモニック化学・バイオセンサ」2015 年度研究成果報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-25288063/25288063seika.pdf)

イオセンサをLSPR センサと呼ぶ。従来、LSPR センサは、血液などの光を通しにくい試料に は適用しにくいという特性があったが、LSPR センサにプラズモン誘起電荷分離を組み合わ せ、直接電気信号として取り出すことにより、光を通しにくい試料にも容易に適用できるよ うに開発した(図 3-10)<sup>[3]</sup>。

また、電荷分離が電場の局在化した部位で優先的に進行するプラズモン誘起電荷分離を、 光の回折限界を超えたナノ加工にも利用した。球状銀ナノ粒子のサイズと形状の加工<sup>[4]</sup>、ま た銀ナノキューブの上面と下面を選択的にエッチング<sup>[1]</sup>する光加工は、光による多重情報記 録や画像記録に利用でき、多色散乱画像の光描画や、片面のみから視認できる半透明画像の 光描画などの機能材料の開発へと展開している。



図 3-10 プラズモン誘起電荷分離に基づく(a)電位及び(b)導電率応答型 LSPR センサ

# ②社会・経済への波及効果

今後は、ナノ粒子の素材を貴金属だけでなく安価な化合物へと広げ、経済的な適用性を高 めるだけでなく、赤外光の有効利用にも展開しようとしている。光触媒への展開に際しても、 多電子反応への対応などに工夫を行っており、太陽エネルギーによる水素生成などへの展 開が期待される。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Saito K., Tanabe I., Tatsuma T. "Site-Selective Plasmonic Etching of Silver Nanocubes", Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(21), 4363-4368.
- [2] Takahashi Y., Tatsuma T. "Solid state photovoltaic cells based on localized surface plasmon-induced charge separation", Applied Physics Letters, 2011, 99(18), 182110.
- [3] Tatsuma T., Katagi Y., Watanabe S., Akiyoshi K., Kawawaki T., Nishi H., Kazuma E. "Direct output of electrical signals from LSPR sensors on the basis of plasmon-induced charge separation", Chemical Communications, 2015, 51(28), 6100-6103.
- [4] Tanabe I., Tatsuma T. "Plasmonic manipulation of color and morphology of single silver nanospheres.", Nano Letters, 2012, 12(10), 5418-5421.

# ④その他

2011 年に、金属ナノ粒子の光誘起酸化還元反応に基づく機能材料の研究で、日本化学会 学術賞を受賞した。また、2012 年に、新規な光電気化学過程の開拓と光機能材料への応用 で、電気化学会学術賞を受賞した。2014 年には、金属及び半導体ナノ粒子の光電気化学に 関する研究で、光化学協会賞を受賞した。

## 3.1.5 メタルベース構造を用いた有機発光トランジスタ(中山 健一)

#### (1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

新しい原理に基づく有機トランジスタとして、従来の電界効果型有機トランジスタより も低電圧・大電流動作が可能な「縦型メタルベース有機トランジスタ(Metal-Base Organic Transistor, MBOT)」を考案した。MBOTは、有機ELと同じ面状積層構造であるため、半導 体層に発光材料を挿入するだけで、「トランジスタとして電流変調し、かつ面状に発光する」 有機発光トランジスタを実現できる。本研究課題では、この全く新しいデバイスの作製・設 計手法、また発光 MBOT の概念を確立することを目的とした。MBOT 自身の理解も必要不可欠 であるため、MBOT の動作メカニズムを解明し、電流増幅型トランジスタとしての応用も併 せて行った。

#### ②期間中の研究成果

(i)有機発光トランジスタの性能向上<sup>[1]</sup>

MBOT のコレクタ側有機半導体層と電極間に有機 EL 材料を挟むことにより、コレクタ電極 から注入されたホールと増幅電流の電子が再結合して有機 EL 層で発光する。しかし、発光 MBOT では、同じ材料を用いた単独の有機 EL デバイスに比べて発光効率が低く、動作電圧も 高くなる問題があった。これを解決するために、MBOT コレクタ層と有機 EL 層の間に、大き な HOMO、LUMO ギャップを持ち、かつ LUMO レベルが両層の中間的なエネルギー準位にある 材料を挿入した。その結果、コレクタ電圧 18V、ベース電圧 3V で輝度は 600cd/m<sup>2</sup>以上とな った。また、発光層へ蛍光色素のルブレンをドーピングした場合に、電流発光効率 1.3cd/A と単独の有機 EL 素子に近いオーダーの発光効率を得た。

(ii) MBOT の応用展開

MBOT は、有機トランジスタとしては極めて珍しい電流増幅型のトランジスタであり、通 常のトランジスタとしても大きな可能性を持っている。そこで MBOT の特性評価と応用研究 を行った。MBOT の周波数特性を測定した結果、遮断周波数が 200kHz 以上であり、その周波 数限界は主にエミッタ・ベース間のキャパシタンス電流で決まった。また、バイポーラトラ ンジスタに似た電流増幅動作をいかした応用として、二段のダーリントン接続回路を作製 し、最大で 10 万倍以上の電流増幅率を得た。さらに、室温での蒸着法でフレキシブル基板 上に素子を作製し、ガラス基板上の素子と同様に動作することを確認した。

(iii) MBOT の動作メカニズムの解明

MBOT の動作メカニズムにおけるポイントは、エミッタからの電子がいかにしてベース電

極という金属中を透過するかにある。この点を解明するために、有機薄膜のエネルギー的側 面と構造的側面の両方から検討した。

エネルギーレベルの異なる種々の有機半導体をコレクタ層用材料として評価したところ、 LUMO レベルが 4.0eV 程度の材料が必要であった。さらに、HOMO、LUMO レベルがほとんど同 じで薄膜構造が異なるペリレンビスイミドで評価すると、素子性能に大きな違いがあった。 SEM 観察等の結果から、ベース電極のアルミが微結晶として堆積し、有機結晶グレインの上 に堆積したアルミ電極微結晶のエッジを電子が透過するモデルを提案した。

構造的側面としては、LiF/A1 をベース電極に用いた素子構造において、コレクタ電圧に よってエミッタからの注入電流が増える挙動が観測された<sup>[2,3]</sup>。これを説明するために、こ れまでの電子透過メカニズムと異なる、ベース電極でホール・電子対が発生することで電流 変調が起こる「電荷発生メカニズム」を新たに提案した。電荷発生メカニズムでは、電極で 発生したホールがエミッタ層へと注入されると考えるが、n型半導体の C<sub>60</sub> ではホール注入 が困難と考えられ、エミッタ層に p型有機半導体のペンタセンを挿入して、エミッタ層を pn ダイオード構造とした。その結果、ホール注入によりエミッタ・ベース間の電流が大幅 に増加し、それがトランジスタの on 電流の増加をもたらし、良好なトランジスタ性能を得 た。p型層の挿入は、従来の電子透過メカニズムでは説明できない新しいデバイス設計指針 である。

#### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Yoneda K., Nakayama K.-I., Yokoyama M. "Stacked device of polymer lightemitting diode driven by metal-base organic transistor", Japanese Journal of Applied Physics, 2008, 47(2 PART 2), 1293-1296.
- [2] Nakayama K.-i., Fujimoto S.-y., Yokoyama M. "Improvement in the on/off ratio of a vertical-type metal-base organic transistor by heat treatment in air", Organic Electronics: physics, materials, applications, 2009, 10(3), 543-546.
- [3] Suzuki F., Nakayama K.-I., Pu Y.-J., Yokoyama M., Kido J. "LiF/Al base electrodes in vertical metal-base organic transistors for heat-treatment-free process", Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(3 PART 1), 30202.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

NED0 分野横断的公募事業「塗布型メタルベース有機トランジスタの開発と無線回路応用」 (2011 年 10 月~2015 年 9 月)では、従来、真空蒸着法でしか動作しなかった MBOT について、 ポリマー材料を用いたプリンタブルプロセスによる MBOT 動作実現を目指すとともに、MBOT の特徴をいかした通信回路への応用に挑戦した。また、科研費基盤研究(B)「縦型有機発光 トランジスタの開発と動作メカニズム解明」(2013 年度~2016 年度)では、発光 MBOT 構造 のトランジスタの製法を確立し、発光トランジスタ特性を明らかにした。現在、科研費基盤 研究(B)「有機半導体膜における縦方向移動度の向上とデバイス応用」(2017 年度~2019 年 度)が進行中である。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)塗布型メタルベース有機トランジスタの開発と無線回路応用<sup>7</sup>

塗布型 MBOT の開発と無線回路への応用として、(a)塗布型 MBOT の開発、(b)無線送信回路の実証、(c) 有機 FET の集積回路試作のサブテーマを設定して研究した。

塗布型 MBOT の開発では、それまで n 型素子であった MBOT であるが、安定した材料が得られやすい p 型 MBOT の開発を行った。エミッタ側の有機材料としてペンタセンを用い、ベースメタルアルミの両側を LiF で挟んだ構造とし、コレクタ側は種々の材料を検討した。その結果、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニンなどで電流増幅率が 1 を超え、MBOT として動作することを確認した。

エミッタ層とコレクタ層の両方の有機層を塗布法で成膜した素子として、いずれも P3HT<sup>®</sup> を使い、両層のベース電極はアルミの両側を LiF で挟んだ構造とした。作製した素子構造と 素子写真、コレクタ電圧ごとの変調特性を図 3-11 に示す。ベース電圧に対して出力電流は 増加し電流増幅も認められ、塗布積層型 MBOT が動作することを確認した。



図 3-11 塗布/塗布積層型 MBOT の素子構造と素子写真、コレクタ電圧ごとの変調特性

無線送信回路の実証については、MBOT がシリコンバイポーラトランジスタ(BPT)と同様に 使えるか、特性の比較を行った。BPT の評価に一般的に用いられる四象限評価法による静特 性評価結果を図 3-12 に、このグラフから見積もった塗布 MBOT、蒸着 n-MBOT、シリコン BPT の特性の比較を表 3-1 に示す。その結果、蒸着 n-MBOT についてはほぼシリコン BPT に匹敵 する性能であった。塗布積層型 MBOT は、全体的に性能が低いものの、使用できるレベルの 性能であった。

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> NEDO 成果報告書 管理番号:2015000000833、プロジェクト ID:11B07019d

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> P3HT は、Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)の略称で、p型高分子有機半導体材料。



図 3-12 四象限評価法による BPT としての MBOT の評価

表 3-1 塗布型 P3HT、蒸着 n-MB0T、シリコン BPT の比較

| 素子材料・製法       | 入力抵抗<br>h <sub>ie</sub> | 電流増幅率<br>h <sub>fe</sub> | 出力アドミタンス<br>h <sub>oe</sub> | 電圧帰還率<br>h <sub>re</sub> |
|---------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 塗布型 P3HT MBOT | $27 \mathrm{k}\Omega$   | 15~60                    | 4. 1nS                      | 0.13                     |
| 蒸着 n-MBOT     | 9. 0k Ω                 | 180~1,000                | 1. 4 μ S                    | $5 \times 10^{-2}$       |
| シリコン BPT      | 4. 0k Ω                 | 120~240                  | 2.8μS                       | $5 \times 10^{-5}$       |

(ii)縦型有機発光トランジスタの開発と動作メカニズム解明<sup>9</sup>

有機 EL 層と MBOT を積層した有機発光トランジスタで、有機 EL 層として標準的な Alq<sub>3</sub><sup>10</sup> から蛍光発光層に C545T/MADN<sup>11</sup>、ホール輸送層に耐熱性に優れた DMFL-NPB<sup>12</sup>に変更した。そ の結果、発光効率が約 2 倍の 1.2cd/A となった。また、燐光発光材料として標準的な Ir (ppy)<sub>3</sub><sup>13</sup> : CBP<sup>14</sup>系を発光層に用いたところ、5.2cd/A となった。

さらに、高分子系有機 EL 材料を用いて縦型有機発光トランジスタを作製した。発光層と して F8BT<sup>15</sup>を、ホール輸送層として NPB<sup>16</sup>を積層し、その上に p型 MBOT を積層した。その結 果、10 倍以上の電流増幅と 10<sup>4</sup>を超える on/off 比を示しトランジスタとして動作するとと もに、増幅した電流に対応した発光が観測された。

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> 科研費「縦型有機発光トランジスタの開発と動作メカニズム解明」実績報告書(2014 年度、2015 年度)

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Alq<sub>3</sub>は、Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum の略称で、緑色の蛍光材料。

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> C545T は、2,3,6,7-Tetrahydro-1,1,7,7,-tetramethyl-1H,5H,11H-10-(2-benzothiazolyl)quinolizino [9,9a,1gh]coumarinの和光純薬工業の品名で緑色の蛍光材料。MADN は、2-Methyl-9,10-bis (naphthalen-2-yl)anthraceneの略称で、有機 EL 用蛍光材料。

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> DMFL-NPB は、N, N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-fluoreneの略称。

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Ir(ppy)<sub>3</sub>は、Tris[2-phenylpridinato-C2, N]iridium(III)の略称で、燐光発光ドーパント。

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> CBP は、[4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl]の略称で、発光層のホスト材料。

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> F8BT は、poly[(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-diyl)]の略称 で、緑色の発光材料。

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> NPB は、N,N'-Bis(naphthalen-1-y1)-N,N'-bis(pheny1)-benzidine の略称で、ホール輸送材料。

# ②社会・経済への波及効果

MBOTの実用性を検証し世界的な注目を得た。今後は、更に MBOTの基礎科学面を深化させることにより、実用分野での研究開発の広がりが期待される。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Katsuta S., Miyagi D., Yamada H., Okujima T., Mori S., Nakayama K.-I., Uno H. "Synthesis, properties, and ambipolar organic field-effect transistor performances of symmetrically cyanated pentacene and naphthacene as air-stable acene derivatives", Organic Letters, 2011, 13(6), 1454-1457.
- [2] Katsuta S., Tanaka K., Maruya Y., Mori S., Masuo S., Okujima T., Uno H., Nakayama K.-I., Yamada H. "Synthesis of pentacene-, tetracene- and anthracene bisimides using double-cyclization reaction mediated by bismuth(III) triflate", Chemical Communications, 2011, 47(36), 10112-10114.
- [3] Yamaguchi Y., Ogawa K., Nakayama K.-I., Ohba Y., Katagiri H. "Terazulene: A high-performance n-type organic field-effect transistor based on molecular orbital distribution control", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(51), 19095-19098.
- [4] Yamaguchi Y., Maruya Y., Katagiri H., Nakayama K.-I., Ohba Y. "Synthesis, properties, and OFET characteristics of 5,5' -Di(2- azulenyl)-2,2' bithiophene (DAzBT) and 2,5-Di(2-azulenyl)-thieno[3,2-b] thiophene (DAzTT)", Organic Letters, 2012, 14(9), 2316-2319.

④その他

特に無し。

## 3.1.6 酸化物の形態制御による微小光共振器の形成(藤田 晃司)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

本研究は、光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(以後、ラン ダム媒質と呼ぶ)に焦点を当て、光との相互作用の理解と機能開拓に取り組んだ。ランダム 媒質に光が入射すると、通常はその光は散乱されて媒体中を拡散するだけであるが、散乱強 度が高くなるにつれて、多重散乱光の干渉が起こり、極限的には「光のアンダーソン局在」 と呼ばれる、光の進行が許されない局在状態へ転移すると考えられている。本研究では特に、 金属酸化物ベースの新規ランダム媒質を合成するとともに、そのような媒体での光の局在 化の実証、さらには、光の干渉効果に基づいた光機能性材料の創製を目指した。

#### ②期間中の研究成果

(i)高屈折率酸化物への多孔構造形成<sup>[1]</sup>

シリカ(SiO<sub>2</sub>) ゾルーゲル系においては、重合誘起相分離により、骨格と連続貫通孔が絡み 合った共連続構造を有するモノリス型多孔体<sup>17</sup>が得られることが知られている。本研究では、 ゾルーゲル法に基づく液相プロセスの高度化により、汎用性の高いモノリス型酸化物多孔 体の合成技術を開発した。具体的には、非 SiO<sub>2</sub> ゾルーゲル系の重合反応制御法を幾つか開 発し、チタニア(TiO<sub>2</sub>)、ジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)など、SiO<sub>2</sub>よりも高い屈折率を 持つ金属酸化物の系において、モノリス型多孔体を合成することに成功した。

#### (ii)TiO<sub>2</sub>モノリス多孔体での光拡散輸送特性

ルチル型 TiO<sub>2</sub> はワイドバンドギャップ(~3eV)であり、可視域での屈折率が高い(屈折率 ~2.7)。このため、ルチル型 TiO<sub>2</sub>のサブミクロン空間の精密な制御により、可視-近赤外域 での大きな光散乱と光閉じ込め効果が期待される。本研究では、モノリス型 TiO<sub>2</sub> 多孔体の 散乱特性を、後方散乱光強度の角度依存性のピーク、すなわちコヒーレント後方散乱ピーク によって評価した。具体的には、 $\lambda$ =488nm で得られたコヒーレント後方散乱ピークを解析 し輸送平均自由行程(光散乱強度の指標)を系統的に評価した。その結果、気孔率が約 70%と ほぼ一定の条件で細孔径を数  $\mu$  m から 100nm 程度まで減少させると、光の散乱強度は増加 し、輸送平均自由行程が光の波長程度(~500nm)まで減少することが明らかになった。

(iii)酸化物多孔体でのランダムレーザー<sup>[2]</sup>

光を強く散乱するランダム媒質中に利得媒質(例えば、有機色素など)が存在すると、人工

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> モノリス(monolith)多孔体は、材料骨格と連続貫通孔が三次元的に絡み合った共連続構造を有する一体型の多孔質材料。

的な共振器を必要としないレーザー発振(ランダムレーザー)が起こることが知られている。 本研究では、散乱強度がモノリス型 TiO<sub>2</sub> 多孔体を対象にランダムレーザーの発振特性を調 べた。具体的には、マクロ孔に有機色素(ローダミン 6G)溶液を浸透させて、様々な強度の ピコ秒レーザー(532nm)で光励起した。その結果、強散乱試料(マクロ孔径 100nm)では、励 起光強度がある閾値以上で発光スペクトルに顕著なスパイク構造が現れ、ランダムレーザ 一発振が確認された。さらに、精密ステージに試料を載せて一方向に試料位置を微小移動さ せて、蛍光スペクトルを測定した結果、TiO<sub>2</sub>多孔体では数μm程度の長さスケールの微小領 域に光が閉じ込められレーザー発振が起こることが示された。

(iv)酸化物多孔体での光記録効果<sup>[3]</sup>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を少量ドープした Sm<sup>2+</sup>:SiO<sub>2</sub>多孔体では、Sm イオンは Sm<sup>2+</sup>として存在し、可視域のレ ーザー光照射により Sm<sup>2+</sup>から Sm<sup>3+</sup>への光イオン化が起こる。この多孔体に液晶 (5CB)を浸透 させて、温度変化による光記録の制御を行った。その結果、液晶の Nematic-Isotropic 相 転移が精度良く起こり、温度変化による情報の多重化が達成された。一方、Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG)多孔体を検討した結果、Ce<sup>3+</sup>の 4f-5d 遷移の光励起(442nm)により Ce<sup>4+</sup>への光イオン化 が効率良く起こり、高速での情報の書き込みが可能であることが示唆された。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Konishi J., Fujita K., Nakanishi K., Hirao K., Morisato K., Miyazaki S., Ohira M. "Sol-gel synthesis of macro-mesoporous titania monoliths and their applications to chromatographic separation media for organophosphate compounds", Journal of Chromatography A, 2009, 1216(44), 7375-7383.
- [2] Murai S., Fujita K., Konishi J., Hirao K., Tanaka K. "Random lasing from localized modes in strongly scattering systems consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution", Applied Physics Letters, 2010, 97(3), 031118.
- [3] Murai S., Fujita K., Hirao T., Nakanishi K., Hirao K., Tanaka K. "Scatteringbased hole burning through volume speckles in a random medium with tunable diffusion constant", Applied Physics Letters, 2008, 93(15), 151912.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

科研費基盤研究(B)「半導体エレクトロニクスとプラズモニクスの融合による次世代情報 伝達回路の創製」(2012年度~2014年度)では、貴金属代替材料として酸化インジウム(ITO) 及び窒化チタン(TiN)のプラズモニクス特性を評価した。現在、科研費基盤研究(B)「層状ペ ロブスカイトエンジニアリング:酸素八面体回転制御による強誘電体の設計」(2016年度~ 2018年度)が進行中である。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)表面プラズモンの誘導放出による次世代型ナノ情報発生源の開発

金属と誘電体から構成されるコアーシェルナノ粒子と有機色素を組み合わせることによ り、ナノ粒子自体が超小型光共振器として働き、表面プラズモンの誘導放出(スペーザー<sup>18</sup>) に基づく機構でレーザー発振する可能性を実験<sup>[1]</sup>及び数値計算<sup>[2]</sup>の手法で提示した。例えば、 光学利得を持つ球状シリカ粒子(半径 100nm)に銀キャップ(厚さ 10nm)を被せた構造に対し て有限要素法に基づくシミュレーションを行った結果、549nm で観察される電気四極子のプ ラズモン共鳴モード(図 3-13)が指向性を持つスペーザーをもたらし、かつ、入射光の方向 に依存せず、金属キャップの軸方向に向かって電磁波が放出されることを見いだした。さら に、球状の誘電体ナノ粒子の周りを全て覆った構造に比べて、銀キャップ構造の方が放出さ れる電磁波の強度が高いことが明らかになった。



図 3-13 銀キャップを被せた球状の誘電体ナノ粒子(挿入図)に対して光を 0°と 90°の入射 角度( $\theta_{inc}$ )で照射したときの消光スペクトル(実線)。計算は誘電体コアに利得媒質がない条件( $\kappa$ = 0)で行った。破線は銀で完全被覆した誘電体ナノ粒子の消光スペクトルを示す。

(ii)半導体エレクトロニクスとプラズモニクスの融合による次世代情報伝達回路の創製

これまでの表面プラズモンの研究では主に金や銀などの貴金属が用いられているが、これらは高価であり、さらに、半導体製造プロセスとの適合性が低く微細加工に基づく応用展開は困難である。本研究では、半導体プロセスとの適合性が高い窒化物 TiN に焦点を当て、 ナノ周期構造形成に基づく表面プラズモン特性を調べた。具体的には、スパッタ法で作製した TiN 薄膜にレジストを塗布しナノインプリント法を用いてパターニングした後、反応性 イオンエッチングを施して図 3-14 に示す周期的ナノドットアレイを作製した<sup>[3]</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> スペーザー(Spaser)は、Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation(輻射の誘導放出による表面プラズモン増幅)の略。



図 3-14 (a) TiN のナノドットアレイの合成手順、(b) 合成した TiN のナノドットアレイの走 査型顕微鏡像(ナノドットの間隔:400nm、直径:250nm、高さ:160nm)。

この試料に対する p 偏光の透過率の入射角度依存性を図 3-15(a)に示す。透過率の高低を 色の違いで表している(赤から青になるにつれて透過率は減少)。図中の破線はアレイの周 期性に起因する回折線を示しており、入射角 0°で波長 700nm と 400nm から分岐している回 折線はそれぞれサファイア基板と空気中における波の伝搬を反映している。透過率の減少 (青色部分)は個々の TiN ナノドットの表面プラズモンポラリトンの励起に起因しており、 回折線を境に変化していることから、TiN ナノドットの表面プラズモンポラリトンと光回折 との協同モードの発生が示唆される。これらの挙動は有限要素法に基づくシミュレーショ ンにより定性的に再現された(図 3-15(b))。



図 3-15 TiN ナノドットアレイに対する透過光の入射光波長依存性と入射角度依存性。 (a)実験結果、(b)シミュレーション結果。

ローダミン 6G を含む発光層と TiN ナノドットアレイを組み合わせた試料の発光スペクト ルを図 3-16 に示す。TiN ナノドットアレイがない場合に比べると、アレイを持つ試料では 発光強度の増大が見られ、複数の発光ピークが観察された。これらの発光ピークはローダミ ン 6G を堆積させたナノドットアレイの透過率の波長依存性(図 3-16 の挿入図)で観察され る光回折に由来するピークの位置に対応しており、TiN ナノドットアレイの協同モードが発 光増強をもたらすことが分かった。



図 3-16 ローダミン 6G を含む発光層の存在下で TiN ナノドットアレイがある場合(赤)と ない場合(黒)の発光スペクトル(励起波長 473nm)。挿入図は入射角 0°における透過 スペクトル。

# 2社会・経済への波及効果

非 SiO<sub>2</sub> ゾルーゲル系の反応制御法は、最初の報告から 10 年経った現在、その有用性が認 知されつつあり、光機能性材料、分離媒体、触媒担体、電池材料の開発など多方面の研究分 野に波及効果をもたらしている。同手法を用いて革新的な性能を持つ材料も実際に得られ ており<sup>[4]</sup>、今後の応用展開が十分期待される。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Meng X., Kildishev A.V., Fujita K., Tanaka K., Shalaev V.M. "Wavelengthtunable spasing in the visible", Nano Letters, 2013, 13(9), 4106-4112.
- [2] Meng X., Guler U., Kildishev A.V., Fujita K., Tanaka K., Shalaev V.M. "Unidirectional spaser in symmetry-broken plasmonic core-shell nanocavity", Scientific Reports, 2013, 3, 1241.
- [3] Kamakura R., Murai S., Ishii S., Nagao T., Fujita K., Tanaka K. "Plasmonic-Photonic Hybrid Modes Excited on a Titanium Nitride Nanoparticle Array in the Visible Region", ACS Photonics, 2017, 4(4), 815-822.
- [4] Nishijima M., Ootani T., Kamimura Y., Sueki T., Esaki S., Murai S., Fujita, K., Tanaka K., Ohira K., Koyama Y., Tanaka I. "Accelerated Discovery of Cathode Materials with Prolonged Cycle Life for Lithium-ion Battery", Nature Communicatins, 2014, 5, 4533.

# ④その他

特に無し。

## 3.1.7 有機ナノサイズ凝集体の光アンチバンチング現象の解明(増尾 貞弘)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

光アンチバンチングとは、ある時空間に存在する光子数が一つのみとなる、すなわち光子 が離散的に存在することである。このアンチバンチングは、単一原子やイオン、発光性分子 などいわゆる「単一量子システム」からの発光において観測されており、複数の発光性分子 から成る凝集体などの「マルチクロモファ系」は、光励起により同時に複数の励起子が生成 し、それらは寿命内で光子を発する確率を持つため、アンチバンチングを示さないとされて きた。

本研究のねらいは、複数の発光体から構成されるマルチクロモファ系であってもそのサ イズをナノメートルスケールに制御し、励起子同士の消滅を巧みに利用することにより、ア ンチバンチングを示すことを立証することである。アンチバンチングを示す有機ナノ凝集 体のサイズ、及び光アンチバンチングのメカニズムを系統的に解明した。

#### ②期間中の研究成果

(i)発光性分子から作製したナノサイズ凝集体の光アンチバンチング挙動<sup>[1]</sup>

光耐久性に優れたペリレンビスイミド誘導体を用い、再沈法及び液中レーザーアブレー ション法によりナノサイズの凝集体を作製した。単一ナノサイズ凝集体の光アンチバンチ ング測定は、フェムト秒パルスレーザーを励起光源とし、共焦点顕微鏡下で行った。その結 果、アンチバンチング挙動は、励起光強度に依存せず作製したほとんどのナノサイズ凝集体 において観測された。また、複数の発光体から成る分子凝集体であってもサイズ制御により、 光アンチバンチングを示すことを世界に先駆けて実験的に立証した。

(ii)単一発光性共役ポリマー鎖の光アンチバンチング挙動<sup>[2]</sup>

発光性共役ポリマーは、モノマーユニット十数個が一つのクロモファとして振る舞う特 徴を示す。三種類の異なる分子量(*M*n=55,000, 125,000, 2,600,000)を有する共役ポリマー (ポリフェニレンビニレン誘導体: MEH-PPV)を用い、分子量、及びそのコンホメーションと アンチバンチング挙動の相関を検討した。その結果、単一 MEH-PPV 鎖のアンチバンチング測 定から、分子量の低下及び分子鎖の空間的なサイズが小さくなるにつれて、生成した励起子 同士が消滅する速度が速くなるため、アンチバンチングを示す確率が高くなると考えられ た。

また、蛍光相関分光法(FCS)とアンチバンチング挙動測定の同時測定の結果、MEH-PPV 鎖 の流体力学半径は、それぞれ7、16、30nm であり、7nm のものについては明確なアンチバン チング挙動が観測された。 (iii)アンチバンチング挙動のメカニズム

アンチバンチング挙動のメカニズムを検討した。励起子数、励起子消滅速度(k<sub>2</sub>)、輻射速 度(k<sub>r</sub>)、無輻射速度(k<sub>nr</sub>)をパラメータとし、アンチバンチングの確率との相関を計算し、ア ンチバンチングを示すには k<sub>2</sub>>>k<sub>r</sub>+k<sub>nr</sub> となる条件が重要であることを理論的に示した。この 計算結果は、実験結果と同様の傾向であることを確認した。

(iv)局在プラズモン増強による単一光子発生源の高効率化<sup>[3]</sup>

マルチクロモファ系がプラズモンにより発光増強された場合のアンチバンチング挙動に 注目し、発光体としてコロイド状量子ドット(QD)を用いて検討した。銀ナノ粒子(AgNPs)を 用い、単一 QD の発光挙動を測定した。その結果、銀ナノ粒子近傍の量子ドットでは、発光 強度の増加につれ、ブリンキングの減少、発光の短寿命化が観測された。

局在プラズモンによる発光増強は、(a)局在プラズモンの増強電場による吸収の増加(生成励起子数の増加)、(b)励起子による局在プラズモンの誘起・光放射(輻射速度の増加)、(c) 金属による励起子の消光(無輻射速度の増加)が関与するが、(a)により複数の励起子が生成 し、オージェ過程と競争的に(b)及び(c)の過程が生じ、発光の短寿命化、ブリンキングの減 少、及びアンチバンチングの確率低下が起こると考えられた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Masuo, S., Masuhara, A., Akashi, T., Muranushi, M., Machida, A., Kasai, H., Nakanishi, H., Oikawa, H., Itaya, A. "Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal", Japanease Journal of Applied Physics, 2007, 46(12), L268-L270.
- [2] Masuo S., Tanaka T., Machida S., Itaya A. "Influence of molecular weight and conformation on single-photon emission from isolated conjugated polymer chains", Applied Physics Letters, 2008, 92(23), 233114.
- [3] Masuo S., Naiki H., Machida S., Itaya A. "Photon statistics in enhanced fluorescence from a single CdSe/ZnS quantum dot in the vicinity of silver nanoparticles", Applied Physics Letters, 2009, 95(19), 193106.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

科研費若手研究(A)「単一ナノサイズ発光体-金属ナノ構造系の光子アンチバンチング挙 動評価」(2010年度~2012年度)では、金属ナノ構造と相互作用させることにより、励起子 の減少について詳細に調べた。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)単一ナノサイズ発光体-金属ナノ構造系の光子アンチバンチング挙動評価

光励起によって生成した複数の励起子は、励起子同士が数 nm に近づくと一つの励起子が 失活し、一つの励起子が残る「励起子消滅過程」が生じる。ナノサイズの発光体では、励起 子消滅過程が高確率で生じるため、最後には一つの励起子だけが残って発光し、光アンチバ ンキングが発生する。もし、ナノサイズ発光体とプラズモンが相互作用することにより、励 起子消滅過程が生じるより早く局在プラズモン誘起が起こり、光放射が起これば励起子の 消滅が減り、光放射が増えると考えられる。このような相互作用がどのような条件で生じる か検討した。

ナノサイズ発光体とプラズモンは、量子ドットと銀ナノ粒子の系を採用した。これまでの 検討から、量子ドットと金属ナノ構造間の相互作用の強さは、両者の距離に依存する<sup>[1,2]</sup>た め、厚さを変えたシリカ薄膜で銀ナノ粒子を覆い、その外側に量子ドットを配置した。銀ナ ノ粒子に厚さを 7,15,24,31,38nm と変えたシリカ薄膜をコーティングし、その上に量子ド ットを付着させた粒子にレーザー光を当ててフォトルミネッセンス (PL)を観測した結果を 図 3-17 に示す<sup>[3]</sup>。



図 3-17 (a) - (f) PL 強度の時間変化、(g) - (1) 光子相関ヒストグラム、(m) PL 減衰曲線、
 (n) 黒■はg<sup>(2)</sup>(0) のシリカ厚み依存性、赤●は最短の PL ライフタイム。
 (f) と(1) はシリカナノ粒子のみ。励起レーザー光強度は 210Wcm<sup>-2</sup>。
 2 次相関関数 g<sup>(2)</sup>(0) は、遅延時間ゼロと他の時間の検出値の比率と定義。

シリカ厚み 7nm の Ag/SiO<sub>2</sub>-QD の光子相関ヒストグラム(g)の中心ピークが最も高く、PL 減衰曲線(m)では最も早く減衰している。これは、7nm の場合に単一光子放出の確率が減少 することを示しており、励起子消滅過程が生じるより早く局在プラズモン誘起が生じたと 考えられた。 (ii)単一量子ドットにおける多重励起子生成・緩和過程の新規評価法の確立

半導体量子ドット内で生じる多重励起子生成・緩和過程は、太陽電池の変換効率向上にも つながる重要な過程である。光アンチバンキング測定を用いて、これらの過程を単一量子ド ットレベルで評価する手法を確立した。

原子間力顕微鏡(AMF)を使って立方晶 Au ナノ粒子(AuCube)を操作し、単一ナノ量子ドット(NQD)の蛍光における光子量の変化を測定して、NQD の多重励起子生成に対するプラズモニックナノ構造の効果を検討した。大きさと形状が分かっている AuCube と組み合わせることにより、それぞれの NQD が単一光子発光から多重光子発光に変化することが直接観察され、蛍光強度の増加と蛍光寿命の低下を伴っていた。その後、AuCube を分離すると、単一NQD からの多重光子発光は単一光子発光に戻った(図 3-18)。多重光子発光の効率は、AuCube を使用することより 6.9 倍に向上した<sup>[4]</sup>。



図 3-18 (a), (d), (g), (j) AuCube を近づける前、(b), (e), (h), (k) AuCube を接近させた後、 (c), (f), (i), (1) AuCube を取り除いた後。(a)-(c) は蛍光強度、(d)-(f) は蛍光強度の分布、 (g)-(i) は光子相関ヒストグラム、(j)-(1) は蛍光減衰曲線、(m) は蛍光スペクトル。

## 2社会・経済への波及効果

金属ナノ構造を用いることにより、生成した励起子同士が相互作用することで励起子数 の減少を抑制し、発光体や太陽電池を高効率化できる可能性が明らかになった。これは、省 エネ社会、及び創エネ社会を実現する要素技術となり得る。今後、これまでに得た多様な分 子組織体を用い実際に光電変換デバイスや発光デバイス等を作製、光・電子機能材料として の機能を評価、その結果に基づいた分子設計が期待される。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Masuo S., Tanaka T., Machida S., Itaya A. "Photon antibunching in enhanced

photoluminescence of a single CdSe/ZnS nanocrystal by silver nanostructures", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012, 237, 24-30.

- [2] Naiki H., Masuo S., Machida S., Itaya A. "Single-photon emission behavior of isolated CdSe/ZnS quantum dots interacting with the localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles", Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(47), 23299-23304.
- [3] Naiki H., Oikawa H., Masuo S. "Modification of emission photon statistics from single quantum dots using metal/SiO2 core/shell nanostructures", Photochemical and Photobiological Sciences, 2017, 16(4), 489-498.
- [4] Masuo S., Kanetaka K., Sato R., Teranishi T. "Direct Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Quantum Dot Using AFM Manipulation of a Cubic Gold Nanoparticle", ACS Photonics, 2016, 3(1), 109-116.

# ④その他

特に無し。

## 3.1.8 超分子色素モジュールによる高機能光学材料の創製(矢貝 史樹)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

高度に組織化された色素集合体は、光合成を始めとする生体機能の根幹を担うだけでな く、ボトムアップ的手法による成型・加工が可能なフレキシブル有機光電材料として注目を 集めている。色素の有する光学的・電子的特性は、その集積構造に大きく左右されるため、 高度に組織化された色素集積体を創製することができれば、常識を超えた機能や予想をは るかに凌ぐ性能を持った高機能有機材料を創出できると考えられる。本研究では、多重水素 結合素子を用いて色素をナノレベルでグループ化してから組織化する "超分子色素モジュ ール" アプローチにより、種々の機能性色素を多様な集積構造へと導き、高機能かつユニー クな色素材料の創製を目指した。

#### ②期間中の研究成果

メロシアニン、ペリレンビスイミド、π 共役オリゴマーなどの機能性分子に、メラミン、 バルビツール酸、シアヌル酸などの多重水素結合部位を導入し、多重水素結合による自己集 積化を研究した。

(i)メロシアニン

バルビツール酸を水素結合部位として結合したメロシアニンに、水素結合素子の連結鎖 長を変えたビスメラミンを混合した。その結果、種々の形態の超分子色素モジュールが形成 され、これらが階層的に集積することにより、ゲル、液晶、ナノファイバーなどの多様な色 素材料が形成された<sup>[1]</sup>。さらに、コレステロールを会合補助基として導入し、溶媒の極性に よりメロシアニンの積層構造を変化させると、蛍光色が大きく変化した。

(ii)ペリレンビスイミド

ペリレンビスイミドのイミド基にアルキル連結鎖を介してメラミン水素結合部位を導入 した。シアヌル酸誘導体と混合すると、連結鎖長に応じて、また溶媒や混合比を変えること で、様々なナノ構造のゲルやナノファイバーを得た。幾つかの材料は、電子輸送特性が高く、 太陽電池などへの応用が期待される。さらに、シアヌル酸との会合により、J 会合体(色素 が head-to-tail 型に積層)を形成し、温度や機械的刺激によって H 会合体(色素が face-toface 型に積層)状態に変化した<sup>[2]</sup>。

(iii) π 共役オリゴマー

p型の半導体特性を示す π 共役オリゴマーであるオリゴ-(p-フェニレンビニレン) (OPV)

やオリゴチオフェン(OT)にバルビツール酸水素結合部位を導入し、ビスメラミンと混合し た。バルビツール酸を導入した OPV 分子は、低極性有機溶媒中で自己集合し、溶液濃度に応 じてナノリング、ナノテープ、ナノコイルなどの湾曲したナノ構造を形成した。これらのナ ノ構造体は、溶液濃度の変化で可逆的に相互変換した<sup>[3]</sup>。一方、OT では、湾曲した構造は形 成されず、直線的な円筒状ナノ構造のみとなった。このナノロッドは高いホール輸送能を有 することが FP-TRMC<sup>19</sup>測定から明らかになった。バルビツール酸を導入した OPV 及び OT は共 に粉末 X 線回折によって分子がカラム状に集積していた。これらから、バルビツール酸部位 が水素結合により環状のオリゴマーを形成し、これが階層的にスタッキングすることによ ってナノ構造を形成したと考えられた。

また、水素結合部位としてメラミンを有する OPV 分子は、相補的水素結合素子であるシア ヌル酸の水素結合サイトの数の変化により 1,2,3 量体を作り分けることができ、それによ って蛍光波長が変化した。このうち、メラミン含有 OPV を二量化した分子では、ゲスト分子 の添加や排除によってゲル化能を可逆的に制御することができた。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Yagai S., Kinoshita T., Higashi M., Kishikawa K., Nakanishi T., Karatsu T., Kitamura A. "Diversification of self-organized architectures in supramolecular dye assemblies", Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(43), 13277-13287.
- Yagai S., Seki T., Karatsu T., Kitamura A., Würthner F. "Transformation from H- to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates", Angewandte Chemie - International Edition, 2008, 47(18), 3367-3371.
- [3] Yagai S., Kubota S., Saito H., Unoike K., Karatsu T., Kitamura A., Ajayaghosh A., Kanesato M., Kikkawa Y. "Reversible transformation between rings and coils in a dynamic hydrogen-bonded self-assembly", Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(15), 5408-5410.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費基盤研究(B)「らせん構造を鍵とした超分子色素集合体の新展開」 (2008 年度~2010 年度)を進め、超分子色素集合体のらせん構造を研究した。

研究終了後、科研費若手研究(A)「超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築 と力学的刺激応答材料の創発」(2012 年度~2014 年度)では、力学的刺激により発光色が変 化するメカノクロミック発光材料を研究した。現在、新学術領域研究(研究領域提案型)「複 合アセンブリーπ造形システム」(2014 年度~2018 年度)及び科研費基盤研究(B)「メカノセ ンシティブナノ集積システムの創製」(2015 年度~2017 年度)が進行中である。

なお、下記と合わせて第4章でも詳細について記述する。

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> 光励起・時間分解マイクロ波伝導度測定法(Flash-Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity)

### ①科学技術の進歩への貢献

(i)超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築と力学的刺激応答材料の創発 準安定構造と呼ばれる不安定な集合構造をとる超分子集合体に、力学的刺激を与えるこ とにより、発光色が変化するメカノクロミック発光材料を作製し、相転移の制御作用を利用 したイメージングデバイスへの応用の可能性を示した<sup>[1]</sup>。

オリゴフェニレンの両端に親水基と疎水基を持った分子は準安定液晶を形成するが、この材料に擦るなどの力を加えると結晶相(16<sup>#</sup>)となる。これを基板上に成膜し、部分的に50℃以上の熱を加えると、相転移して液晶相(10)となり、蛍光色が変わる(図 3-19(a))。これを24時間放置すると再び16<sup>#</sup>に戻り元の蛍光色になるが、その一部をCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li/H<sub>2</sub>0:Me<sub>3</sub>CN(2:1) 溶液に浸すと、リチウムが10相を安定化するため、その部分は16<sup>#</sup>に戻ることはできない(図 3-19(b))。これを活用して10を成膜し、インクジェット法でCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li のn-ブタノール 溶液でイメージを描くと(図 3-19(c))、イメージは紫外光照射下でも目視することができないが、16<sup>#</sup>の種を接触させることで描画していない部分が16<sup>#</sup>へと相転移するため、イメージ が浮き出る(図 3-19(d))。



図 3-19 (a) 半田こてによる熱的書き込み、(b) 24 時間後の光による自動消去、リチウム塩溶 液による 10 相の安定化、(c) n-ブタノール溶液 CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li (5 wt%)を使った 10 相の安定化、 'ORANGE' 文字のインクジェット描画、(d) インクジェット描画した部分が安定化し変色しな い。

(ii) 複合アセンブリーπ造形システム

スチルベンダイアド1を用い、「光生成物が導く新たな集合プロセス」という新たな現象 を見いだした(図 3-20)。スチルベンダイアド1のメチルシクロヘキサン加熱溶液を20℃ま で冷却すると右巻きらせんファイバーが得られた。この右巻きらせんに紫外光を照射する と、らせんファイバー構造を維持したまま、スチルベン間における分子内[2+2]光環化反応 が起こった。この光損傷したらせんファイバー溶液を加熱・冷却すると、本来の右巻きらせ んファイバーは形成されず、らせんの巻き方向が反転した左巻きらせんファイバーが再構 築されることが、CD スペクトル及び AFM 観察により明らかになった。さらに、らせん構造 の形成プロセスを、CD スペクトルにより追跡し、タンパク質集合体形成の理論モデルを用 いて解析すると、右巻きと左巻きのらせん集合体はそれぞれ異なる核形成過程を経ること が明らかになった。



(c)1を冷却するとらせん状リボンや右手系(P型)のらせん状線維ができる。 これに光照射すると1cycができ、再加熱後に冷却すると湾曲したナノ構造や 左手系(M型)のらせん状線維ができる。

# ②社会・経済への波及効果

力学的刺激により発光色が変化するメカノクロミック発光材料の設計指針を示した。今後、多様な分子組織体を用いたメカノクロミック発光材料の作製と、その応用例の開拓が期 待される。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Yagai S., Okamura S., Nakano Y., Yamauchi M., Kishikawa K., Karatsu T., Kitamura A., Ueno A., Kuzuhara D., Yamada H., Seki T., Ito H. "Design amphiphilic dipolar π-systems for stimuli-responsive luminescent materials using metastable states", Nature Communications, 2014, 5, 4013.
- [2] Yamauchi M., Ohba T., Karatsu T., Yagai S. "Photoreactive helical nanoaggregates exhibiting morphology transition on thermal reconstruction", Nature Communications, 2015, 6, 8936,
- [3] Yagai S., Usui M., Seki T., Murayama H., Kikkawa Y., Uemura S., Karatsu T., Kitamura A., Asano A., Seki S. "Supramolecularly engineered perylene bisimide assemblies exhibiting thermal transition from columnar to multilamellar structures", Journal of the American Chemical Society, 134(18), 2012, 7983-7994.
- [4] Yagai S. "Supramolecularly engineered functional  $\pi$ -assemblies based on complementary hydrogen-bonding interactions", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(1), 28-58.

# ④その他

2011 年に「水素結合を基盤とした超分子モジュール化による機能性色素集合体の構築」 で平成 22 年度日本化学会進歩賞、「高度に組織化された機能性色素集合体の構造と機能の 研究」で平成 23 年度文部科学大臣表彰 若手科学者賞を受賞した。2012 年には、「高度に組 織化された機能性色素集合体の構築と最先端有機デバイスへの応用」で第 1 回千葉大学先 進科学賞、「超分子色素モジュール化による機能性ソフトマテリアルの創製」で第 14 回花王 研究奨励賞、「エキゾチック色素集合体の構築」で第 3 回丸山記念研究奨励賞、「光合成細菌 に学ぶ単分散色素ナノ構造の化学」で積水化学の自然に学ぶものづくり研究助成プログラ ム奨励賞を受賞した。また、2014 年に「Self-Assembled Metastable Phase for Stimuli-Responsive Organic Materials」でLectureship Award from coordinator of Taiwan 9th ICCEOCA、2016 年に「準安定集積構造のデザインによる刺激応答性ナノ発光体の開発と応用」 でコニカミノルタ画像科学奨励賞 優秀賞、2017 年には Swiss Chemical Society Lectureship Award を受賞した。

なお、さきがけ採択時に千葉大学工学部助教、さきがけ終了時には千葉大学工学部准教授、 今回の追跡調査時には千葉大学グローバルプロミネント研究基幹教授に就任している。

## 3.1.9 有機導電性化合物の光による高効率合成(山田 容子)

#### (1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

有機半導体デバイスの研究開発において、高純度の薄膜形成技術は必須の課題であり、特 に難溶性アセン類の湿式成膜は難度の高い課題である。例えば、ペンタセンは、1.5 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> リ上という高い電荷移動度を持つが、有機溶媒への溶解度が極めて低くコストの高い真空 蒸着を必要とする。2005 年にペンタセンのジケトン前駆体に光照射することで溶液中ある いは薄膜中で定量的にペンタセンへと変換する反応を報告したが、本研究では、このジケト ン前駆体の溶液塗布と光変換による有機薄膜デバイスの作製、及びその特性評価、また本光 反応を様々なアセン類やポルフィリン類の合成へと応用し、新規π共役拡張化合物の合成 や発光材料の開発に展開することを目的とした。

#### ②期間中の研究成果

(i)ペンタセンジケトンの溶液塗布と光反応によるペンタセン有機薄膜トランジスタの作 成と性能評価<sup>[1]</sup>

ペンタセンジケトン溶液をスピンコートした後、120℃に加熱しながら光照射してペンタ センに変換させ、有機薄膜電界効果トランジスタ(OFET)素子を作製し、その電荷移動度を測 定したところ、0.34cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、on/off 比 2.0×10<sup>6</sup>を得た。また、蒸着法では作製しにくいボ トムコンタクト<sup>20</sup>で素子を作製したところ、電荷移動度 1.9×10<sup>-2</sup>cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、on/off 比 2.4×10<sup>5</sup> を得た。いずれの場合もアモルファス性の前駆体薄膜から結晶性薄膜が得られていること を XRD や光学顕微鏡、AFM で観察し確認した。

また、ペンタセンに加え、ナフタセン、アントラセン誘導体においても同様に素子を作製 し、電荷移動度を測定したところ、蒸着法で作製した素子には劣るものの、OFET 特性が観 測された。石英基板上に前駆体法で作製した薄膜について電荷移動度を評価したところ、ペ ンタセンで 9cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>、ナフタセンとアントラセン誘導体でいずれも 0.8cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>以上の電荷 移動度を示した。

(ii)ジケトン前駆体の発光材料への応用

ピレン連結アントラセンのジケトン前駆体が、光変換型の潜在性発光材料として優れて いることを見いだした。ジケトン前駆体ではほとんどピレン由来の発光が見られないのに 対し、ピレンを光励起すると、効率良くジケトン部位へのエネルギー移動が起こり、それに 続いてジケトンの脱離反応が起こった。ピレン連結アントラセンでは、86%以上の高い量子 収率でピレンからの発光が観測された。

<sup>20</sup> 有機半導体層の下面にソース/ドレイン電極を配する場合を「ボトムコンタクト型」と呼ぶ。

(iii)ジケトン前駆体を利用した新規アセン類の合成法の開発<sup>[2]</sup>

ペンタセンは溶解度が低く、ペンタセンの誘導体化は限られた位置に限定されている。そ こで、光変換型前駆体法を利用して、酸化されやすく不安定であり、これまでほとんど報告 例がなかった、1,4,8,11 位に置換基を有するペンタセン置換体を合成した。また熱反応を 利用した前駆体法では、反応温度が高過ぎるためペンタセンが得られないが、光変換法では、 最終段階に室温でペンタセン構造へと変換可能なため、合成が可能になった。

(iv)ポルフィリン類ジケトン前駆体の合成と光反応メカニズムの解明<sup>[3]</sup>

ベンゾポルフィリンは優れた有機半導体として知られている。光変換型前駆体法をポルフィリン類に応用するために、まずモノアンスラポルフィリン(H<sub>2</sub>P-mA)及びそのパラジウム 錯体(PdP-mA)のジケトン前駆体(H<sub>2</sub>P-DK及び PdP-DK)を合成し、光反応の詳細なメカニズム を検討した。

Soret帯(410nm)及びQ帯(540nm)に光を照射したところ、アンスラポルフィリンへ変換した。PdP-DKの光反応の量子収率は、Soret帯励起の場合、トルエン中で0.54%、ベンゾニトリル中で0.027%と大きく異なった。その反応メカニズムを詳細に検討したところ、ベンゾニトリル中ではポルフィリンの励起一重項状態からジケトン部位への電子移動が競争的に起こり、トルエン中に比べ脱離反応が遅くなることを明らかにした。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Masumoto A., Yamashita Y., Go S., Kikuchi T., Yamada H., Okujima T., Ono N., Uno H. "Organic thin-film transistor from a pentacene photoprecursor", Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(5), 0515051-0515055.
- [2] Katsuta S., Yamada H., Okujima T., Uno H. "Photochemical synthesis of tetraaryl-substituted pentacenes" Tetrahedron Letters, 2010, 51(10), 1397-1400.
- [3] Yamada H., Kuzuhara D., Ohkubo K., Takahashi T., Okujima T., Uno H., Ono N., Fukuzumi S. "Synthesis and photochemical properties of  $\alpha$ -diketoporphyrins as precursors for  $\pi$ -expanded porphyrins" Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(15), 3011-3024.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間の最終年度に、JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP「有機 EL 発光材料 の可溶化と塗布型プロセスへの適用」(2009 年度)で、有機 EL 素子の発光材料として、ジケ トン前駆体を合成し、光変換条件を最適化した。

研究終了後、CREST「革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築」(2010 年度~2016 年度)では、さきがけ領域の1期生5名でチームを結成し、山田は研究代表者であるととも に低分子有機半導体材料の開発を担当した。光や熱刺激により in-situ で構造変換可能な 前駆体や自己組織化可能な超分子など、新規塗布型材料を用いた有機薄膜太陽電池の研究 を行った。また、科研費基盤研究(B)「光変換前駆体法を利用したバルクへテロ層の薄膜構 造制御と機能との相関の解明」(2010 年度~2012 年度)では、化合物の構造と溶液プロセス による薄膜構造制御・太陽電池特性の相関についての知見を得た。さらに、科研費基盤研究 (B)「前駆体法を利用したπ共役拡張芳香族化合物の機能開拓」(2013 年度~2015 年度)で は、前駆体法を用いたπ共役拡張化合物を合成した。

新学術領域研究(研究領域提案型)「有機ナノ結晶・有機デバイス界面の 3D 活性サイト科 学の構築」(2014 年度~2018 年度)が進行中である。また、科研費基盤研究(A)「『前駆体法』 による芳香族機能性材料の開発・薄膜構造制御と有機デバイスへの展開」(2016 年度~2018 年度)、CREST「革新的デバイス創製のためのグラフェンナノリボンのテイラーメイド合成」 (代表:佐藤信太郎、主たる共同研究者として参画)(2015 年度~2020 年度)も進行中である。

## ①科学技術の進歩への貢献

(i)革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築<sup>[1],21</sup>

6,13-ペンタセンジケトンは、光照射で定量的にペンタセンに変換することを研究期間中 に明らかにしたが、この反応が溶液中や薄膜中だけでなく固体中でも進行することを確認 した。また、前駆体であるペンタセンジケトンの溶液塗布と、光変換により作製したペンタ センを用いた有機薄膜電界効果トランジスタ(OFET)の最適化を行い、スピンコートに用い る溶媒としてクロロホルムに 1%の *c*ジクロロベンゼンを添加することにより、前駆体法と しては高い正孔移動度 0.86cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>を得た<sup>[2]</sup>。

ペンタセンより大気下で安定な 2,6-ジチエニルアントラセン (DTAnt)を p型材料とし、フ ラーレンの誘導体であるフェニル C<sub>61</sub> 酪酸メチルエステル (PCBM)を n型材料として、p/n型、 バルクヘテロ (BHJ)型、及び BHJ 層を p層と n層で挟んだ p-i-n型の 3 種類の有機薄膜太陽 電池を作製した。これらの太陽電池特性を比較すると、p-i-n型が最も良好であった<sup>[3]</sup>。pi-n型有機薄膜太陽電池の作製方法の模式図を図 3-21 に、J-V 曲線の比較を図 3-22 に示す。 さらに加熱により定量的に π 共役を拡張する熱変換前駆体法を用いたベンゾポルフィリン 類の開発を展開し、バルクヘテロ層の薄膜構造制御と性能向上における置換基効果に関す る知見を得た<sup>[2]</sup>。

(https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-

houkoku/sh\_h27/JST\_1111075\_10101586\_2015\_PER.pdf)

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> CREST 研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」の研究課題「革新的塗布 型材料による有機薄膜太陽電池の構築」(研究代表者:山田容子、2010年10月~2016年3月)研究終了 報告書


図 3-21 塗布型 p-i-n 型有機薄膜太陽電池の作製方法の模式図



図 3-22 p-n 型、バルクヘテロ型、p-i-n 型の有機薄膜太陽電池の J-V 曲線の比較。 実線は AM1.5G 100mW 照射下、点線は光照射無し。

(ii)前駆体法を利用した π 共役拡張芳香族化合物の機能開拓<sup>22</sup>

前駆体を溶液中、薄膜中、あるいは固体中で光照射や加熱などの外部刺激によって構造変化させ、化合物の溶解度や分光特性、半導体特性などを変化させる手法により、π共役芳香族化合物の機能開拓に取り組んだ。スイス Roman Fasel 教授らとの共同研究により、前駆体を利用した高次アセンの超高真空下での合成に成功し、ヘプタセンの1分子観測や金複合体の形成に成功した。

また、ペンタセンの熱変換前駆体を利用して、安定性が低いため通常の方法では合成が困難なペンタセンダイマーを合成した<sup>[4]</sup>。この研究は、CREST研究領域「二次元機能性原子・

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> 科研費「前駆体法を利用した π 共役拡張芳香族化合物の機能開拓」2015 年度の研究成果報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-25288092/25288092seika.pdf)

分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出」(研究総括:黒部篤 東芝 研究開発センタ - 首席技監)における研究課題「革新的デバイス創製のためのグラフェンナノリボンのテ イラーメイド合成」(研究代表者:佐藤信太郎 富士通 アドバンストシステム開発本部 本部 長付)へと発展した。山田は、このプロジェクトに主たる共同研究者として参画し、ナノリ ボンユニット合成の研究を行っている<sup>23</sup>。

# 2社会・経済への波及効果

光による有機導電性化合物の高効率合成技術を活用し、有機 EL 発光材料、有機薄膜太陽 電池材料などの製造法と評価手法など、有機材料のエレクトロニクス応用の開拓に貢献し た。今後も、有機半導体デバイスに利用可能な多くのアセン系新規有機半導体の創製に寄与 することが期待される。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Yamaguchi Y., Suzuki M., Motoyama T., Sugii S., Katagiri C., Takahira K., Ikeda S., Yamada H., Nakayama K.-I. "Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes", Scientific Reports, 2014, 4, 7151.
- [2] Suzuki M., Yamaguchi Y., Takahashi K., Takahira K., Koganezawa T., Masuo S., Nakayama K.-I., Yamada H. "Photoprecursor Approach Enables Preparation of Well-Performing Bulk-Heterojunction Layers Comprising a Highly Aggregating Molecular Semiconductor", ACS Applied Materials and Interfaces, 2016, 8(13), 8644-8651.
- [3] Takahashi, K., Kumagai, D., Yamada, N., Kuzuhara, D., Yamaguchi, Y., Aratani, N., Koganezawa, T., Koshika, S., Yoshimoto, N., Masuo, S., Suzuki, M., Nakayama, K.-I., Yamada, H. "Side-chain engineering in a thermal precursor approach for efficient photocurrent generation", Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(27), 14003-14011.
- [4] Urgel, J.I., Hayashi, H., Di Giovannantonio, M., Pignedoli, C.A., Mishra, S., Deniz, O., Yamashita, M., Dienel, T., Ruffieux, P., Yamada, H., Fasel, R. "On-Surface Synthesis of Heptacene Organometallic Complexes", Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(34), 11658-11661.

# ④その他

2012 年 9 月に「光エネルギー変換材料を指向した π 共役拡張化合物の合成研究」で、第 26 回光化学協会賞を受賞した。

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> 研究領域「二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出」平成 27 年度研究年報、 平成 27 年度採択課題「革新的デバイス創製のためのグラフェンナノリボンのテイラーメイド合成」 (http://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/nenpou/h27/JST\_1111086\_15656358\_2015\_PYR.pdf)

# 3.1.10 テラヘルツ波による有機電子物性の解明と有機デバイス検査法の開発(山本 晃 司)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

### ①研究のねらい

ファンデアワールス力で凝集した固体である有機半導体の物性は分子間振動の影響が大 きいため、テラヘルツ時間領域分光法は電子物性を解析する有用な手法になると期待され る。本研究では、テラヘルツ時間領域分光法を用いて分子間振動による有機低次元伝導体の 電気伝導特性を解明することによる、動的な観察に基づく低次元物性の研究、また、テラヘ ルツ波発生解析による有機半導体の表面電場解析法を確立し有機デバイス検査法を開発す ることを目的とした。

### ②期間中の研究成果

(i)窒化物半導体のテラヘルツ時間分解領域分光測定<sup>[1]</sup>

テラヘルツ領域の応答を観測することによって、電子や原子・分子の低エネルギー集団運動の物性を調べることができる。例えば、無機半導体のテラヘルツ領域の応答から、キャリ ア特性を調べることができる。本研究において、窒化物半導体(AlInN)のテラヘルツ時間領 域分光測定(Terahertz TimeDomain Spactroscopy:THz-TDS)によって、テラヘルツ領域の複 素電導率の虚部が負になることを見いだし、AlInNがドルーデ型伝導特性を示さず、局所的 なポテンシャル揺らぎによるキャリアの後方散乱の寄与が大きいことを示した。

(ii)ジェネリック医薬品の安定性の評価<sup>[2]</sup>

THz-TDS を用いて、セフタジジム及びそのジェネリック医薬品(Modacin、Mosy1、及び Mobenzocin)の吸収スペクトルを測定した。新薬とジェネリック医薬品のテラヘルツ吸収ス ペクトルの間に差異が観察され、セフタジジム水和物の状態が、新薬とジェネリック医薬品 との間で小さな有意差があることが分かった。この結果、THz-TDS は医薬品の安定性を評価 し、その品質管理に使用できると考えられた。

(iii)イオン液体のテラヘルツ時間分解領域分光測定

THz-TDS を用いて 4 種類のイミダゾリウムイオン液体の複素誘電スペクトルを測定した。 テラヘルツ領域におけるイオン液体の誘電率は、短鎖アルコールの誘電率は類似している が、これらの THz 誘電スペクトルは、イオン液体ではマルチデバイ緩和関数では再現できな い構造化線形を示し、短鎖アルコールの場合と大きく異なっていた。これは、イオン性液体 の THz 誘電スペクトルが、イオン振動から支配的に生じることを示唆している。THz-TDS は、 イミダゾリウムイオン液体中の局所構造のダイナミクスを解明するのに有用であることが 分かった。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Kang T.-T., Yamamoto M., Tanaka M., Hashimoto A., Yamamoto A., Sudo R., Noda A., Liu D.W., Yamamoto K. "Terahertz characterization of semiconductor alloy AlInN: Negative imaginary conductivity and its meaning", Optics Letters, 2009, 34(16), 2507-2509.
- [2] Kawase M., Saito T., Ogawa M., Uejima H., Hatsuda Y., Kawanishi S., Hirotani Y., Myotoku M., Ikeda K., Takano K., Hangyo M., Yamamoto K., Tani M. "Terahertz absorption spectra of original and generic ceftazidime", Analytical Sciences, 2009, 25(12), 1483-1485.
- [3] Yamamoto K., Tani M., Hangyo M. "Terahertz time-domain spectroscopy of imidazolium ionic liquids", Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(18), 4854-4859.

### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費若手研究(B)「イオン液体の局所構造に起因する動的特性とマク ロスコピックな物性との相関の解明」(2009 年度~2010 年度)を進め、テラヘルツ領域の誘 電率スペクトルの解析結果から、混合溶液中でもイオン液体と水はミクロ的に見ると一様 に混合しておらず、相分離していることを示した。また、研究終了後、科研費若手研究(B)

「テラヘルツ時間領域分光法による弱い相互作用と分子間振動の動的構造の解明」(2011 年 度~2013 年度)では、THz-TDS と赤外吸収分光法を組み合わせ、溶液中における DMSO の単量 体と二量体の存在を明らかにした。さらに、科研費基盤研究(C)「テラヘルツ波超集束効果 を用いた新規なテラヘルツ時間領域分光法の開拓」(2013 年度~2015 年度)では、超集束効 果によりミリメートルサイズの試料にも THz-TDS が適用できることを示した。

現在、科研費基盤研究(C)「金属導波路を用いたテラヘルツ・遠赤外分光法の高度化と動 的揺らぎの研究展開」(2016 年度~2018 年度)が進行中である。

### ①科学技術の進歩への貢献

(i)ポリ-L-グルタミン酸(polyE)の温度と水和に対する THz スペクトルの依存性<sup>[1]</sup>

THz-TDS による粉末状態のポリーL-グルタミン酸(polyE)の低周波スペクトルを測定した。 温度と水和に対する THz スペクトル形状の変化を調べるために、三つの異なる二次構造( $\alpha$ -ヘリックス、 $\beta$ -シート、及びランダムコイル(RC))と、鎖長の異なるサンプル(L,S)を用意 した。

THz 吸収スペクトルの 190K~240K における温度依存性は、二次構造にかかわらず、polyE が動的転移を受けることを示した(図 3-23)。また、スペクトル分析によって、見かけの活 性化エネルギー及び転移温度を推定したところ、二次構造がランダムコイル構造からα-へ リックス又はβ-シート構造に移行するとき、転移温度がより低いことが分かった。ポリペ プチドが水和されたときだけ非調和が観察されることから、水和は、動的転移が起こるため に不可欠である。サンプル中で、高度に秩序化された構造と考えられるβシート構造におけ る分子間振動モードは、試験された温度及び湿度レベルで非同調性を示さなかった。 この結果から、α-ヘリックス又は秩序化の低いβ-シート構造の短距離又は鎖間水素結合が、ランダムコイル構造のものと比較して低い転移温度及びより小さい活性化エネルギーを生じるためと考えられた。L-グルタミン酸の吸収スペクトルの温度依存性を図 3-23 に示す。



図 3-23 L-グルタミン酸(長鎖、ランダムコイル)の吸収スペクトルの温度依存性(10℃間隔 で 123~273 K)。A は乾燥状態。B~D はΔh がそれぞれ 0.06, 0.12 及び 0.16 である水和状態に 対応する。各スペクトルの色は温度を示す。

(ii)金属導波路による THz 波の超集束効果<sup>24</sup>

THz-TDS は、小さな領域に電磁波を集中させることが難しいため、測定で用いる試料サイズは、通常は 10mm 以上の大きさであった。このため微小試料や粉末試料への適用が難しく、研究対象も限定されてきた。これに対して、波長より狭い間隔でも電磁波の透過(超集束)が可能となる金属導波路構造を利用し、微小試料や少量試料でも測定できる技術を確立した。 作製した THz の導波路は、金属の平行平板型で、テーパー角度を集光角度と一致させた(図 3-24)。

この金属導波路を使用して、アピエゾングリースで希釈した L, L-シスチンの THz 分光の 微量測定、及び定量測定を行った。L-シスチンのテラヘルツ吸収スペクトルを図 3-25 に示 す。これにより、通常の THz-TDS よりも少量(約 1/30)の試料で THz 吸収スペクトルが得ら れることを示した。

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> 科研費「テラヘルツ波超集束効果を用いた新規なテラヘルツ時間領域分光法の開拓」2015 年度の研究成 果報告書(https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-25410006/25410006seika.pdf)



図 3-24 THz 波を集束させる金属導波路の模式図<sup>25</sup>



図 3-25 L-シスチンのテラヘルツ吸収スペクトル(金属導波路を使用)

# ②社会・経済への波及効果

THz-TDS 法は、有機物・無機物を問わず、金属以外の材料に適用でき、非破壊で物質の複素屈折率や複素誘電率などの検出が可能になり、特徴を把握することができる。試料サイズを小さくすることができると、更に応用範囲が広がると期待される。

<sup>25</sup> 特許第 621963 号「電磁波の位相速度制御方法及び位相速度制御構造」の図 1。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Yamamoto N., Kambara O., Yamamoto K., Tamura A., Saito S., Tominaga K. "Temperature and hydration dependence of low-frequency spectra of poly-lglutamic acid with different secondary structures studied by terahertz timedomain spectroscopy", Soft Matter, 2012, 8(6), 1997-2006.
- [2] Tani M., Horita K., Kinoshita T., Que C.T., Estacio E., Yamamoto K., Bakunov M.I. "Efficient electro-optic sampling detection of terahertz radiation via Cherenkov phase matching", Optics Express, 2011, 19(21), 19901-19906.
- [3] Tani M., Kinoshita T., Nagase T., Horita K., Que C.T., Estacio E., Yamamoto K., Bakunov M.I. "Non-ellipsometric detection of terahertz radiation using heterodyne EO sampling in the Cherenkov velocity matching scheme", Optics Express, 2013, 21(8), 9277-9288.
- [4] Tani M., Yamamoto K., Estacio E.S., Que C.T., Nakajima H., Hibi M., Miyamaru F., Nishizawa S., Hangyo M. "Photoconductive emission and detection of terahertz pulsed radiation using semiconductors and semiconductor devices", Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2012, 33(4), 393-404.

# ④その他

2011 年に、International Photonics Conference 2011 (IPC2011), Student Paper Award を受賞した。

### 3.2 2007年度採択研究課題

3.2.1 デザインされた光場によるナノ複合体の力学制御(飯田 琢也)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

光は波長(周波数)・偏光・強度分布・角運動量などの特性を持ち、ナノ物質はサイズ・形 状・内部構造等の幾何学的自由度や相対的空間配置に依存して量子力学的・光学的特性を発 現する。光電磁場を介して多数のナノ物質にわたる集団励起状態は、これら光と物質双方の 性質を反映するため、光励起した場合に個々のナノ物質間に生じる力は様々な性質を示す。 本研究ではこの点に着目し、ナノ物質間の力学的相互作用と揺らぎのバランスを変化させ て、ナノ複合体の集団運動制御の自由度を拡大し、理論的手法に基づいてナノダイナミクス 制御のための新しい指導原理の開拓を目的とした。また、ナノ複合材料の『製造』・『計測』・ 『操作』のための技術群である「光誘起力ナノエンジニアリング」の原理開拓を目指した。

### ②期間中の研究成果

(i)光誘起力の素過程解明:光の特性と光誘起力の性質の相関、新現象の解明<sup>[1]</sup>

ナノ複合体のダイナミクス評価に先立ち、光誘起力の素過程解明を行った。その結果、特 に、複数の光周波数にも対応できる光誘起力の一般的表式を導出し、光電磁場を介した多粒 子間相互作用に起因する「負の散逸力」や「超物質間光誘起力」といった光誘起力に関する 極めて特異な現象を見いだした。また、光の軌道角運動量や円偏光がナノ物質や分子に及ぼ す力の特性も解明し、光の各特性と光誘起力の関係がほぼ全て明らかとなった。さらに、半 導体ナノ粒子だけでなく、金属ナノ粒子やキラル有機分子、及びカーボンナノチューブの常 温での光操作の可能性を示した。

(ii) 製造技術:光誘起力によるナノ粒子集合体の配列制御と光機能のデザイン<sup>[2]</sup>

自己無撞着<sup>26</sup>に決定された物質間光誘起力と自発的な物質間力、及び熱揺らぎによるラン ダムカによるナノ物質集団の動的過程の数値計算手法である「光誘起力ナノダイナミクス 法(LND 法)」のプロトタイプを開発した。この手法を用いた複数の金ナノ粒子の動的過程の 数値計算結果から、光強度が高い焦点付近にナノ粒子を引き寄せるトラップ力と光照射に より変調された物質間力のバランスにより、ナノ粒子複合体が偏光方向に平行に配列する 条件を示した。また、複数の金ナノ粒子中の局在表面プラズモンが協力的に振る舞うことに より、輻射緩和率(光散乱効率)が劇的に増強するプラズモニック超放射の制御可能性を見 いだした。

<sup>26</sup> 矛盾がなく整合している状態になること。自己整合、セルフコンシステントともいう。

(iii)計測技術:光誘起力による新奇計測技術とその揺らぎ制御の検討

近接するナノ物質間に生じる物質間光誘起力を計測して、ナノスケールのサンプル中の 励起状態の波動関数を観測する「光誘起力顕微鏡」の原理開拓を行った。

さらに、原子よりも大きな物体の熱揺らぎを光誘起力で極限まで抑制する、いわゆるマク ロなレーザー冷却の研究にも着手した。プローブを固定化するカンチレバーで微小光共振 器を構成し、その内部で増強された光誘起力を駆動力として含む非線形運動方程式を実時 間領域で数値的に解いた。これにより、レーザー光の条件を適切に設定すれば、周期的外力 や熱揺らぎによる共振器自体の機械的振幅を大幅に減少でき、また、カンチレバーのパラメ ータによっては有効温度数+ mK まで冷却できる可能性を示すことができた。

(iv)操作技術:時空間変動をデザインされた光場と揺らぎによるナノ粒子操作の原理開拓<sup>[3]</sup>

対向して伝播する2本のガウスビームを干渉させ、一方の振幅は固定し(G1)、他方の振幅 は cos[ $\Omega$ t]に比例して変化する(G2)系を設定し、理論研究を行った。このような場に置か れたナノ粒子は、cos[ $\Omega$ t]=0のときはG1による+x方向の散逸力を受け、cos[ $\Omega$ t]≠0のと きは定在波による周期的光トラップに捕捉された。この過程を繰り返しながら階段状の時 間プロファイルに従って+x方向にナノ粒子が輸送され、特に、光強度を変化させて相対的 に揺らぎの大きさを変化させると、特定の光強度で一方向輸送が増強されることが明らか となり、光による物質輸送に揺らぎの効果を有効利用できることを示した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Iida T., Ishihara H. "Theory of resonant radiation force exerted on nanostructures by optical excitation of their quantum states: From microscopic to macroscopic descriptions", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2008, 77(24), 245319.
- [2] Iida T., "Control of Plasmonic Superradiance in Metallic Nanoparticle Assembly by Light-Induced Force and Fluctuations", The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(3), 332.
- [3] Tamura, M., Iida, T. "Fluctuation Mediated Optical Screening of Nanoparticles", Nano Letters, 2012, 12(10), 5337.

### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

科研費基盤研究(B)「光誘起力による動的バイオセンサー及び光熱変換材料の創成」(2011 年度~2013 年度)では、光照射や化学的表面処理によりナノ粒子間に生じる力を変調して、 動的バイオセンサー及び光熱変換材料を検討した。

JST 産学連携・技術移転事業>先端計測分析技術・機器開発プログラム>要素技術タイプの 「生体分子認識の光加速システム開発のための調査研究(調査研究課題)」(2014 年度)では、 レーザー光を照射する簡単操作によった、核酸、タンパク質などの生体分子認識を加速する システムの開発に向けた検討を行った。

キヤノン財団第6回研究助成プログラム「産業基盤の創生」の「ナノ/マイクロ構造の超 高速光集積・検出システムの開発」(2015年度~2016年度)では、DNA、細菌、マイクロ粒子 などを対象とした超高速光集積・検出システムの検討を行った。

さらに、一連の成果を基礎として、光誘起力によりプローブナノ物質と微量のターゲット 生体分子の特異的結合を加速してマクロに高密度集積するための機構解明を目指した科研 費基盤研究(B)「光誘起力による分子認識制御と超高速-高感度バイオセンサの開発」(2014 年度~2017 年度)へと発展した。DNA の二重鎖形成の光制御の原理を解明し、zmol オーダー の極微量の DNA を塩基配列も含め数分で簡便に検出できる革新的バイオセンサの基礎原理 解明に成功し、当初計画のほとんどを達成した。

これらの研究成果が高く評価され、大阪府立大学平成28年度キープロジェクトに認定されたほか、科研費基盤研究(A)「多種生体サンプルを標的としたオンデマンド光誘導加速システムの創成」(2017年度~2020度)に採択され、多種多様なナノ・マイクロスケールの生体関連物質を「光」で誘導濃縮して生化学反応を加速するための原理解明とオンデマンド型の『光誘導加速システム』を創生するための研究を物理・化学・生命化学の異分野研究者のチームを主導して推進している。

### ①科学技術の進歩への貢献

(i) 光誘起力による動的バイオセンサー及び光熱変換材料の創成

様々な形状の銀ナノ粒子の分散液にドーナツ状の強度分布を有するレーザー光を照射す ることで、サイズ・形状を均一化して選択的に集積できることを理論的及び実験的に実証し た。また、高密度金属ナノ粒子集積構造の光応答を高速に計算できる「クラスターDDA<sup>27</sup>法」 という近似手法を開発し、光バイオセンサーの新原理に関する知見を得た<sup>[1,2]</sup>。

さらに、高い光発熱効果を示すプローブ粒子を用いて熱凝固性タンパク質の微量検出を 行った。また、最適化された光発熱性金属ナノ粒子により、病原細胞を局所的に光発熱効果 で破壊することができた<sup>[3]</sup>。

(ii) 生体分子認識の光加速システム開発のための調査研究<sup>[4]</sup>

生体分子認識の制御は、食品検査・環境計測に不可欠な DNA 検出などの迅速・高感度化の 鍵であり、レーザー光を照射するだけの簡単な操作で、核酸、タンパク質などの生体分子認 識を「光加速」して数秒程度でサブミリメートルオーダーのマクロ領域に高密度集積化する システムの要素技術を開発した。その結果、顕微鏡観察及び局所分光法により、アセンブリ ープロセス及びスペクトル変化が DNA 配列に敏感であることが明らかになった。

(iii)DNA、細菌、マイクロ粒子などを対象とした超高速光集積・検出システム

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Discrete Dipole Approximationの略(離散双極子近似)。

DNA、細菌、マイクロ粒子などを対象とした超高速光集積・検出システムの基礎原理を解 明し、小型化への道を拓いた。特に、光集積型 DNA 検出システムの基本原理解明に関する成 果では、ランダム配列の DNA をターゲットとしたマクロな光集積化に塩基配列の差異が明 瞭に表れることも確認し、遺伝子検査への応用可能性を示した。DNA の光集積・検出に関す る成果を図 3-26<sup>28</sup>に示した。また、光集積システムの基礎部分となる光誘導基板の開発に 関して細菌やマクロ粒子を対象とした場合における操作・計測・製造の要素技術の知見を得 た。図 3-27 に示した平坦な光吸収性薄膜へのレーザー照射に基づく迅速細菌数計測に関す る成果に加え、サンプル分散液の気液界面の特性を変調することで集合効率が変化するこ とも解明し、特許出願を行った。



図 3-26 DNA の光集積・検出に関する成果



図 3-27 細菌の光集積・検出に関する成果

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> キヤノン財団 第6回研究助成プログラム「産業基盤の創生」研究成果報告書 (http://www.canon-foundation.jp/common/pdf/aid\_awardees/6/3\_iida\_cfk6.pdf)

## 2社会・経済への波及効果

得られた成果は、ナノ/マイクロ構造の超高速光集積・検出システム開発の基礎となるも のであり、ナノ粒子中の電子系の協力効果をマクロな光誘起流体効果に変換して集積化を 行うための新原理の開拓にもつながり、光科学と熱流体力学の融合へと展開している。また、 多種多様な生化学反応の光誘導加速システム(LAC-SYS)の基盤となる成果も得られており、 DNA の二重鎖形成や微生物の動力学制御など、多種多様な生命現象の光制御に関する生体-非生体共存系の光科学に関する知見を得た。これらは、食品検査、医療応用、環境計測等の 社会的課題におけるイノベーションにもつながるものであり、今後の経済的波及効果が期 待され、実際に複数の企業との共同研究を開始しており、ほかにも多数の企業と共同研究に 向けた準備を進めている。

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Tokonami S., Hidaka S., Nishida K., Yamamoto Y., Nakao H., Iida T. "Multipole superradiance from densely assembled metallic nanoparticles", Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(29), 15247-15252.
- [2] Nishimura Y., Nishida K., Yamamoto Y., Ito S., Tokonami S., Iida T. "Control of submillimeter phase transition by collective photothermal effect", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(32), 18799-18804.
- [3] Kojima C., Oeda N., Ito S., Miyasaka H., Iida T. "Photothermogenic properties of different-sized gold nanoparticles for application to photothermal therapy", Chemistry Letters, 2014, 43(7), 975-976.
- [4] Iida T., Nishimura Y., Tamura M., Nishida K., Ito S., Tokonami S. "Submillimetre network formation by light-induced hybridization of zeptomolelevel DNA", Scientific Reports, 2016, 6, 37768.

# ④その他

企業との共同研究としては、医療機器メーカー、電子部品メーカーとの共同研究契約を締結し、コンソーシアム形成に向けた活動を展開している。さらに現所属の大阪府立大学内に2017年5月に新設されたLAC-SYS研究所の所長に就任し、LAC-SYSの開発を推進している。同年8月31日~9月1日に開催されたJSTイノベーション・ジャパンにも出展し、50社近くが来訪した。現在も複数社が共同研究に向けた準備を進めているところである。特許出願も国内・海外を合わせて19件行っており(うち4件JST海外出願支援申請に受理、7件特許査定)、事業化に向けた準備を進めている。

# 3.2.2 光-分子間の力学作用によるナノ化学反応場の創製(伊都 将司)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

光と分子の力学的相互作用(光放射圧)を用いた光トラッピング(光ピンセット)は、溶液 中での微小物体操作法として有効な手法である。従来から、光放射圧は分子系にも効果的に 作用することが分かっており、光化学反応の反応中間体を光放射圧で局所的に閉じ込める ことで反応性をナノ空間で制御できる。また、分子に働く放射圧は分極率に比例すると考え られ、特に光共鳴(光吸収)の起こる条件下では、Kramers-Kronigの関係式から予測される ように、分子の分極率は共鳴波長近傍で増加するため、非共鳴条件下では無視される程度の 弱い力学作用しか働かない系においても、光放射圧が並進拡散を有効的に抑制することが 期待される。本研究では共焦点レーザー顕微鏡システムを駆使し、共鳴・非共鳴条件下にお いて光放射圧下での分子の挙動を単分子レベルの検出感度で測定し、分子と光との力学的 相互作用の本質的な理解と、同時に、特に高分子の重合反応や金属の光還元反応を対象に光 の力で創る反応場によりその反応性を局所的に制御することによる新たなプロセッシング 法の開拓を目的とした。

## ②期間中の研究成果

(i)光放射圧による光重合反応の空間選択性向上とそのメカニズム<sup>[1]</sup>

ガラス基板と液状光硬化性樹脂の固液界面において、紫外光のみで反応を誘起し硬化さ せた場合に比べ、近赤外レーザー光(波長1,064nm)の放射圧存在下で光硬化させた場合には、 反応性が向上し、同一紫外光強度では硬化体積が大きくなり、また、光硬化反応に対する紫 外光強度の閾値が低下した。また、放射圧により達成される高効率光重合反応は3次元的に も高い空間選択性を有した。中空部分を含むゲート状の構造を作製した場合、紫外光のみで は1μm以下の穴を形成できなかったが、放射圧による高効率反応場ではサブμmの構造が 形成できた。

モノマー溶液が近赤外レーザー光の吸収時に発生する熱の効果を調査したところ、本実 験条件では数~10K程度の温度上昇が起きるものの、ポリマー体積は減少する方向であった。 また、紫外レーザー光と近赤外レーザー光の逐次多光子吸収により高位励起状態に遷移し た重合開始剤の項間交差とラジカル発生効率が変化するかを調べたところ、重合開始剤の 過渡応答スペクトルには波長~1µm の近赤外域に吸収帯はなかった。いずれも高効率重合 反応を説明できず、本研究で実現した局所的な高効率光重合は、放射圧による効果であると 結論した。 (ii)分子系に作用する非共鳴光放射圧ポテンシャル評価法の開発<sup>[2]</sup>

蛍光相関分光法(FCS)とブラウン動力学シミュレーションを組み合わせ、分子系に作用す る放射圧ポテンシャル深さを実験的に決定が可能な方法を開発した。これは、レーザー光集 光スポット(~蛍光の検出領域)を、溶液中でブラウン運動する分子が出入りすることで生 じる蛍光強度の揺らぎの自己相関関数解析により、蛍光検出領域に存在する平均分子数や 分子の並進拡散速度、三重項寿命などを測定する手法である。

ブラウン動力学法を基に、放射圧ポテンシャル中での分子の拡散と蛍光発光をシミュレ ートしたところ、光トラッピング点での分子数は、放射圧ポテンシャル深さに対して線形に 増加し、単位レーザー光強度当たりの分子数増加率(dN/dI)は、分子の分極率に比例した。 この傾向は実験結果とも一致した。また、実験的に dN/dI を計測することで対象分子に作用 する放射圧ポテンシャル深さが求められることを示し、実際に半導体量子ドットや 1 本鎖 DNA 等に作用する放射圧ポテンシャルを見積もった。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Ito S., Tanaka Y., Yoshikawa H., Ishibashi Y., Miyasaka H., Masuhara H. "Confinement of photopolymerization and solidification with radiation pressure", Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(37), 14472-14475.
- [2] Ito S., Toitani N., Yamauchi H., Miyasaka H. "Evaluation of radiation force acting on macromolecules by combination of Brownian dynamics simulation with fluorescence correlation spectroscopy", Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics, 2010, 81(6), 61402.
- [3] Syoji Ito, Hiroaki Yamauchi, Shimpei Hidaka, Mamoru Tamura, Hironori Hattori, Taichi Hamada, Keisuke Nishida, Shiho Tokonami, Tamitake Itoh, Hiroshi Miyasaka, and Takuya Iida, "Selective Optical Assembly of Highly Uniform Nanoparticles by Doughnut-Shaped Beams", 2013, Scientific Reports, Vol. 3, 3047.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

科研費若手研究(A)「超高精度3次元分子追跡法を用いた凝縮系ナノ空間反応ダイナミク スの単一分子解析」(2011 年度~2013 年度)では、高精度3次元単分子追跡装置の構築と、 それらの手法を用いた高分子固体のナノ空間不均一性評価等を目指し研究を行った。

科研費基盤研究(B)「3 次元超解像・超高速発光検出法の開拓と単一共役高分子の超高速 励起移動機構の解明」(2016年度~2018年度)、科研費新学術領域研究「光圧によるナノ物 質操作と秩序の創生」(計画班、2016年度~2020年度)が進行中である。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)超高精度 3 次元分子追跡法を用いた凝縮系ナノ空間反応ダイナミクスの単一分子解析 [1,2,3]

高精度 3 次元単分子追跡装置の構築とその性能評価、それら手法を用いた高分子固体の

ナノ空間不均一性評価等を目指し研究を進めた。シリンドリカルレンズ<sup>29</sup>を結像光学系に挿入することで、蛍光分子の光軸(Z軸)方向の変位に対応して検出される発光スポットの楕円 率が変化する装置を構築し、3次元イメージングを実現した。同時に Z軸方向に周期的光強 度分布を有する構造照明でゲスト分子を励起し、検出される蛍光強度から Z軸変位に関す る情報を得る手法も開発し、Z分解能 20nm を達成した。さらに、構築した装置を用い、高 分子薄膜材料中のゲスト分子が示す不均一な拡散挙動の原因を明らかにし、またナノレベ ルの不均一性を可視化した<sup>30</sup>。励起光学系と Z 位置に依存した蛍光強度の模式図を図 3-28 に、ゲスト蛍光イメージと並進拡散の軌跡の一例を図 3-29 に示す。



図 3-28 光干渉により光軸方向に強度変調された励起光学系と Z 位置に依存した 蛍光強度の模式図



図 3-29 (a) 非点収差を導入した結像光学系で取得したゲスト蛍光イメージと (b) 3 次元単一分子追跡により得られた並進拡散の軌跡の一例(高分子膜厚は約1µm)

(ii)ポリマー薄膜中におけるゲスト分子の拡散挙動<sup>[4]</sup>

ポリマー薄膜中におけるゲスト分子の拡散挙動を共焦点レーザー顕微鏡で検出・評価す るために、蛍光性ジアリールエテンの中で閉環体で強い蛍光を発し、開環体で蛍光を発しな い誘導体を選択した。これを高分子薄膜に添加し、紫外光及び可視光レーザーを照射して同

<sup>29</sup> 円柱の側面の一部を切り出した形をしたレンズ。

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup> 科研費「超高精度 3 次元分子追跡法を用いた凝縮系ナノ空間反応ダイナミクスの単一分子解析」2013 年 度研究成果報告書(https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-23681023/23681023seika.pdf)

時照射時にのみ蛍光を発する条件を決めた。さらに、回折限界スポットまで集光した紫外光 レーザーと可視光レーザーの重なりを変化させて蛍光スポットサイズの変化を検出し、回 折限界を超えた超解像発光スポットを形成した。

# 2社会・経済への波及効果

重合/架橋反応によるネットワーク形成や化学結合の開裂/分解を利用した材料は多岐に わたるが、その中でもレジスト及びその関連材料は、半導体超微細加工には欠かせない非常 に重要な材料系である。また、類似の反応性高分子材料は、ナノインプリントや3次元マイ クロ光造形等の次世代微細加工技術にも応用されており、その重要性はますます高まると 予測されている。得られた成果は、高分子固体内部で起こるネットワーク形成や分解反応の ナノメートルスケールでのダイナミクスを明らかにするものである。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Ito S., Iida A., Yasuda M., Miyasaka H. "Fluorescence behavior of single guest molecules in nonpolar oil droplets covered with stabilizing surfactants", Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(19), 10348-10357.
- [2] Kushida T., Camacho C., Shuto A., Irle S., Muramatsu M., Katayama T., Ito S., Nagasawa Y., Miyasaka H., Sakuda E., Kitamura N., Zhou Z., Wakamiya A., Yamaguchi S. "Constraint-induced structural deformation of planarized triphenylboranes in the excited state", Chemical Science, 2014, 5(4), 1296-1304.
- [3] Kaji T., Yamada T., Ito S., Miyasaka H., Ueda R., Inoue S.-I., Otomo A. "Controlled spontaneous emission of single molecules in a two-dimensional photonic band gap", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(1), 106-109.
- [4] Ito S., Taga Y., Hiratsuka K., Takei S., Kitagawa D., Kobatake S., Miyasaka H. "Restricted diffusion of guest molecules in polymer thin films on solid substrates as revealed by three-dimensional single-molecule tracking", Chemical Communications, 2015, 51(72), 13756-13759.

# ④その他

特に無し。

## 3.2.3 多重機能性混合原子価集積型金属錯体の開発(大久保 貴志)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

集積型金属錯体は、多様な電子状態を取り得る金属イオンと柔軟な有機骨格から構成さ れる無機・有機複合体であり、ナノスケールの構造を有する金属クラスターや金属イオンと 架橋配位子の繰り返し構造から成る配位高分子など、従来の無機・有機化合物では実現でき ない構造と電子状態を有するユニークな材料である。特に異なる原子価の金属イオンが共 存する混合原子価集積型金属錯体は、原子価間電荷移動など電荷の高い内部自由度に起因 する新しい機能性の発現が期待される。本研究では、含硫黄有機物であるジチオカルバミン 酸誘導体を主に架橋配位子として用いることで、電場や光などの外場に対して特異な応答 を示す多重機能性混合原子価集積型金属錯体の合成を目的とした。また、得られた化合物に 関して、インピーダンス分光測定や電場変調分光測定など交流電場を印加しながら測定す る手法を導入することで、その柔軟な構造や電荷の揺らぎ、あるいはそれらの相互作用に起 因する外場応答性などを詳細に調べ、混合原子価配位高分子の機能性を見いだすことも目 的とした。

### ②期間中の研究成果

(i)ジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした新規混合原子価集積型金属錯体の合成<sup>[1]</sup>

含硫黄有機物であるジチオカルバミン酸誘導体を配位子とした銅二価単核錯体と、ハロ ゲン化銅を有機溶媒中で反応させることで、混合原子価金属クラスターや混合原子価配位 高分子など、種々の集積型金属錯体を合成した。いずれも銅一価と二価もしくは銅一価と三 価が共存する配位高分子であり、銅イオンとジチオカルバミン酸配位子、ハロゲンとが交互 に連結することでポリマー構造を形成している。

(ii)混合原子価配位高分子のキャリア輸送特性<sup>[2]</sup>

得られた配位高分子は、ジチオカルバミン酸単核銅(Ⅱ)錯体をエネルギーレベルの近接 した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋した構造を有しているため、HOMO は配位子の硫 黄原子より更に広がり、不対電子間に強い磁気的相互作用を与える。また、この配位高分子 は、従来の配位高分子とは異なり、キャリアの注入無しに半導体的な挙動を示し、インピー ダンス分光測定とマイクロ波空洞吸収法による過渡伝導度の測定からキャリア輸送特性を 明らかにした。その中で、混合原子価二次元配位高分子[Cu<sup>1</sup>7Cu<sup>Π</sup>Br<sub>6</sub>(n-Bu<sub>2</sub>dtc)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>のキャリ ア移動度は 2cm<sup>2</sup>/Vs と非常に高く、長い光励起キャリア寿命を有した。 (iii)混合原子価配位高分子の太陽電池材料としての応用<sup>[3]</sup>

ジチオカルバミン酸を配位子とした銅(II)錯体は、d 軌道と配位子の HOMO が大きく混成 し、d 電子の非局在化が起こっているため、電子遷移の禁制が弱められ可視領域に非常に強 い吸収を示す。可視領域に強い吸収を有する混合原子価配位高分子を、色素増感太陽電池の 色素として利用した。本研究で用いた配位高分子は、ジチオカルバミン酸単核銅錯体を更に HOMO のエネルギーレベルが近接した臭化銅(I)もしくはヨウ化銅(I)で架橋しているために、 より d 電子の非局在化が起こり、可視領域の吸収は単核錯体に比べて大きくなるため、太陽 電池における短絡電流密度が増大した。

(iv)配位高分子の光電子材料としての新たな可能性の探索

合成した臭化銅の二次元シート間に取り込まれた新規配位高分子 {(TTF)[Cu<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]}の移動 度は 0.4cm<sup>2</sup>/Vs と配位高分子としては高い値を示した。キャリア移動パスとしては臭化銅 (I)から成る二次元レイヤーが考えられる。本来、絶縁体である臭化銅(I)にアクセプター性 分子を導入することでキャリア密度と伝導性の増加、また、導入するアクセプター分子のπ \*軌道のエネルギーレベルを制御することで電荷移動における光吸収波長を制御し、キャリ ア密度も制御することができると考え、アクセプター分子としてテトラシアノキノジメタ ン(TCNQ)を臭化銅二次元シートの層間に取り込んだ混合原子価配位高分子を合成した。こ の配位高分子では、TCNQ の積層によるカラムを形成するため、そのカラム内でのキャリア 輸送が発生し、臭化銅二次元シートがホール輸送層として、TCNQ カラムが電子輸送として 働くことが推測され、一つの材料の中に光電変換に必要な全ての要素を含む、いわゆる単一 光電変換材料として機能する要素技術が確立できた。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Okubo T., Tanaka N., Kim K.H., Yone H., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "Magnetic and conducting properties of new halide-bridged mixed-valence Cu<sup>I</sup>-Cu<sup>II</sup> 1D coordination polymers including a hexamethylene dithiocarbamate ligand", Inorganic Chemistry, 2010, 49(8), 3700-3702.
- [2] Okubo T., Tanaka N., Kim K.H., Anma H., Seki S., Saeki A., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "Crystal structure and carrier transport properties of a new 3D mixedvalence Cu(i)-Cu(ii) coordination polymer including pyrrolidine dithiocarbamate ligand", Dalton Transactions, 2011, 40(10), 2218-2224.
- [3] Kim K.H., Okubo T., Tanaka N., Mimura N., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "Dyesensitized solar cells with halide-bridged mixed-valence Cu(I)-Cu(II) Coordination polymers with hexamethylenedithiocarbamate ligand", Chemistry Letters, 2010, 39(7), 792-793.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

さきがけ研究領域「エネルギー高効率利用と相界面」(研究総括:花村克悟 東京工業大学 工学院 教授)における研究課題「強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への 応用」(2012年度~2015年度)、及び科研費基盤研究(C)「強誘電性配位高分子を用いた低電 圧駆動メモリトランジスタの創製」(2013年度~2015年度)で強誘電性配位高分子の研究を 進めた。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i) 強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用

配位性高分子(金属イオンと有機配位子から成る無機・有機複合型ポリマー材料)を、光電 変換素子などの電子デバイスへ応用する研究を行った。様々な配位高分子を合成、薄膜化し、 その特性評価を行った。世界で初めて配位高分子を薄膜太陽電池へと応用し、その基礎的な 特性を測定した。

高誘電性配位高分子材料の開発として、20種程度の新規配位高分子を合成し、X線構造解 析を行い、直流伝導度、分光特性、過渡伝導度測定などにより、キャリア輸送特性を評価し た<sup>[1,2]</sup>。これらから、太陽電池材料としての有望材料としてへキサアザトリフェニレン(HAT) 誘導体に注目し、HATをp型材料としフラーレン(C<sub>60</sub>)をn型材料とする p-n型薄膜太陽電池 を作製した(図 3-30)<sup>31</sup>。



図 3-30 ヘキサアザトリフェニレン誘導体を用いた薄膜太陽電池の素子構造と光電変換特性。

この結果、配位数を大きくすると短絡電流密度の増加が見られ、光電変換効率はいずれも 0.1%以下であり、高効率化は実現できなかった。

(ii) 強誘電性配位高分子を用いた低電圧駆動メモリトランジスタの創製

新規な強誘電性配位高分子を開発し、トランジスタの作製及び物性評価を行った。合成した強誘電性配位高分子の結晶構造を図 3-31 に示す。

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>「エネルギー高効率利用と相界面」研究領域 領域活動・評価報告書-平成 27 年度終了研究課題-研究課題「強誘電性配位高分子複合界面の創製と光電変換素子への応用」研究報告書 (http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/posteriori/h27/JST\_P04\_soukaimen\_2015.pdf)



図 3-31 合成した強誘電性配位高分子の結晶構造

また、単結晶 FET の出力特性(a)と伝達特性(b)を図 3-32 に示す。キャリア移動度μが 3.3cm<sup>2</sup>/Vs の FET が実現できた。強誘電性配位高分子 CuBrBu2D の薄膜化や多層構造などを 試した結果、分極-電圧特性にヒステリシスが観測された<sup>32</sup>。



# ②社会・経済への波及効果

独自に開発した強誘電性半導体高分子材料を用いた薄膜太陽電池は、変換効率が低かっ たが、定電圧駆動メモリトランジスタを作製した。今後、消費電力が低く、環境に優しく低 コストで製造できるデバイスを提供可能となれば、省エネ社会へ貢献することが期待でき る。

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Okubo T., Anma H., Tanaka N., Himoto K., Seki S., Saeki A., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "Crystal structure and carrier transport properties of a new semiconducting 2D coordination polymer with a 3,5-dimethylpiperidine dithiocarbamate ligand", Chemical Communications, 2013, 49(39), 4316-4318.

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> 科研費「強誘電性配位高分子を用いた低電圧駆動メモリトランジスタの創製」2015 年度研究成果報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-25410077/25410077seika.pdf)

- [2] Okubo T., Anma H., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. Tris( $\mu_4$ -azepane-1-carbodithioato) bis( $\mu_3$ - azepane-1-carbodithioato)- $\mu_9$ -bromido-tetra- $\mu_2$ - bromido-octacopper(I) copper(I), Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2013, 69(5), m275-m276.
- [3] Okubo T., Anma H., Nakahashi Y., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "New onedimensional mixed-valence coordination polymers including an iodine-bridged pentanuclear copper(I) cluster unit", Polyhedron, 2014, 69, 103-109.
- [4] Nakatani K., Himoto K., Kono Y., Nakahashi Y., Anma H., Okubo T., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. "Synthesis, crystal structure, and electroconducting properties of a 1D mixed-valence Cu(I)-Cu(II) coordination polymer with a dicyclohexyl dithiocarbamate ligand", Crystals, 2015, 5(2), 215-225.

# ④その他

特に無し。

## 3.2.4 遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用(勝藤 拓郎)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

遷移金属酸化物には、電子が縮退した複数の d 軌道のうち、どれを占めるかという自由度 (軌道自由度)が存在する。こうした軌道自由度は、結晶構造、誘電性などの様々な物性を支 配することが知られている。この軌道自由度が光とどのような相互作用を持つかを調べる ことは、基底状態としての軌道状態、及びそこからの励起状態の詳細と密接に関連しており、 基礎研究として興味深いのみならず、応用の観点からも重要である。本研究では、このよう な軌道自由度と光の相互作用に関して、「物質開発」と「光学測定」の双方を平行して行う ことによって基礎的な知見を得ることを目指した。特に、(i)軌道自由度に由来する新しい 物性を示す物質の開発、(ii)軌道自由度を持った物質の電子構造の光学的手法による研究、 (iii)軌道自由度を持った物質の光学応答の開拓を 3 本の柱として、遷移金属酸化物におけ る軌道自由度と光の間の相互作用の研究を進めた。

## ②期間中の研究成果

(i)軌道自由度に由来する新しい物性を示す物質の開発<sup>[1]</sup>

Vの三角格子二層を基本構造とする BaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>の単結晶を作製した。粉末 X 線構造回折の結 果、120K 付近の構造相転移で三量体を形成することが分かった。また、共鳴 X 線散乱の結 果、この三量体において Vの t<sub>2g</sub>軌道が軌道整列していた。一方、SrV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>においては、低温 まで三量体構造相転移が起こらなかった。

同様な三量体を形成する物質として、A<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub>(A=Ba, Sr)と SrV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>を見いだした。A<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub> は、本研究によって初めて合成した系であり、V の三角格子三層を基本構造とする。A=Ba で は 290K、A=Sr では 380K 以下で抵抗が増大し、帯磁率が大きく減少する。また X 線回折によ って、この転移温度で V 三量体を形成していた。一方、V 三角格子無限層を基本構造とする SrV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>においては、270K 以下で三量体相転移が生じた。

これらの研究から、V<sup>3+</sup>イオン、すなわち d<sup>2</sup> 電子が三角格子上にある系においては、三量 体を形成する軌道整列が普遍的に起こることが、実験的に明らかになった。こうした三量体 は、「固体中のイオンがつくる分子」と捉えることができ、本研究によって得られた新たな 概念である。

(ii)軌道自由度を持った物質の電子構造の光学的手法による研究

V 三角格子二層系 BaV₁₀0₁₅の単結晶を用いて光学反射率測定を行い、クラマースクローニ ッヒ変換によって光学伝導度スペクトルを求めた。その結果、三量体相転移に伴って不連続 にスペクトルが高エネルギー側にシフトし、電子状態に 0.3eV 程度のギャップが開く様子 を明らかにした。また、57Kで軌道整列とスピン整列が同時に起こるスピネル型 MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に関して同様な測定を行い、電子構造の変化に対応して軌道整列に伴ってスペクトルが異方的に変化することを見いだした。

これらの研究は、軌道整列の電子構造が、ギャップと異方性によって特徴付けられることを示している。

(iii)軌道自由度を持った物質の新奇光学応答の開拓

ポンププローブ時間分解光学反射率測定によって、軌道自由度に関する新奇な光誘起状態の探索を目指した。

120K 以下で三量体相転移を起こす V 三角格子二層系 BaV<sub>10</sub>0<sub>15</sub> に転移温度以下でポンプ光 を照射すると、照射後 1ps 程度で低エネルギー側(hω<1.4eV)では反射率が上昇し、高エネ ルギー側(hω>1.4eV)では反射率が減少することを見いだした。さらに、1ps 以降ではほと んど反射率が変化しないことも分かった。これらの結果は、ポンプ光照射によって系が低温 相(三量体相)から高温相への変化、すなわちポンプ光照射によって 1ps 以内に三量体が壊 れていることを示している。同様の実験を、SrV<sub>10</sub>0<sub>15</sub> に対して行ったところ、1ps 程度で起 こる反射率の変化が、10ps 程度の緩和時間で振動しながら減衰した。この BaV<sub>10</sub>0<sub>15</sub> と SrV<sub>10</sub>0<sub>15</sub> の実験結果の違いは、光誘起によって相転移が起こる場合と、単に光誘起状態が生成する場 合があることを示す。

また、57K で軌道整列とスピン整列が同時に起こるスピネル型 MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に関しても同様な時 間分解ポンププローブ反射率測定を行った。軌道整列相の ac 面にポンプ光を照射したとこ ろ、プローブ光の偏光方向に依存する異方的な反射率変化を見いだした。これは、軌道整列 が解けて、系が等方的になったこと示している。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Kajita T., Kanzaki T., Suzuki T., Kim J.E., Kato K., Takata M., Katsufuji T.
  "Opening of a charge gap with v trimerization in BaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>", Physical Review B
  Condensed Matter and Materials Physics, 2010, 81(6), 60405.
- [2] Suzuki T., Katsufuji T. "Magnetodielectric properties of spin-orbital coupled system Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2008, 77(22), 220402.
- [3] Katsufuji T., Suzuki T., Takei H., Shingu M., Kato K., Osaka K., Takata M., Sagayama H., Arima T.-H. "Structural and magnetic properties of spinel FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with two ions having orbital degrees of freedom", Journal of the Physical Society of Japan, 2008, 77(5), 53708.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費基盤研究(B)「遷移金属酸化物の新奇な軌道状態とドメイン構造 およびその外場制御」(2007 年度~2008 年度)、及び科研費基盤研究(B)「強相関電子系にお ける多自由度の競合とマルチクリティカリティ」(2009 年度~2011 年度)の研究を進めた。 研究終了後は、科研費基盤研究(B)「擬三角格子上の新奇な秩序状態と特異な外場応答の探索」(2013年度~2015年度)にて、遷移金属イオンが疑似三角格子上に配列する酸化物における秩序状態に関する研究を行った。引き続き、科研費基盤研究(B)「非整合な軌道/電荷秩序状態における新奇物性」(2016年度~2018年度)が進行中で、秩序状態に関する研究を継続・発展させている。

さらに、JST-CREST の研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」 (研究総括:谷口研二大阪大学名誉教授)において、研究課題「軌道/電荷の揺らぎを用いた 低熱伝導性-高電気伝導性素子の開発」(2015年12月~2019年3月)が進行中である。

# ①科学技術の進歩への貢献

BaV<sub>13</sub>0<sub>18</sub>の単結晶をフローティングゾーン法で作製し、相転移に関する研究を行った<sup>[1],33</sup>。 この物質はバナジウムの平均価数が 2.38 であり、疑 fcc 格子を形成する六方晶の結晶構造 をとっている。ストイキオメトリーに近い場合は絶縁体であり、三量体相転移の 70K と電荷 整列相転移の 200K に相転移温度がある。ストイキオメトリーから外れた結晶は、大きな有 効質量を持つ金属であった。

電気抵抗率の温度依存性を図 3-33 に示す。なお、左図と右図は、試料による違いである。 三量体相転移温度において、面内の抵抗率ρ。は増加するが、面間の抵抗率ρ。は減少してい る。電荷整列相転移温度においても段差の付いた変化が見られる。



図 3-33 電気抵抗率の温度依存性(0-300K)。ρ<sub>a</sub>は面内方向、ρ<sub>o</sub>は面間方向 相転移温度(70K, 200K)において変化が見られる

軌道/電荷整列物質であることを明らかにした Ba<sub>2</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>22</sub>、Ba<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16+δ</sub>、BaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>、及び BaV<sub>13</sub>O<sub>18</sub> について、幾つかの熱的特性の温度依存性を調べた<sup>[2]</sup>。熱伝導度から電気伝導度と Wiedemann-Frantz 則から求めた電子熱伝導度を引いたものとして定義されるフォノン熱伝 導度( $\kappa$ )の温度依存性を求めたところ、図 3-34 に上記 4 物質のフォノン伝導度と電子熱伝

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> 科研費「擬三角格子上の新奇な秩序状態と特異な外場応答の探索」研究成果報告書

<sup>(</sup>https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25287090/25287090seika.pdf)

導度の温度依存性を示すように、いずれの物質も遷移温度(Tc)より高い温度ではκは温度 の低下とともに減少し、Tcより低い温度では温度の低下とともに増加した。



図 3-34 フォノン熱伝導度の温度依存性<sup>[2]</sup> (a)Ba<sub>2</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>22</sub>, (b)BaV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>, (c)Ba<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, and (d)BaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>

このような現象は、軌道/電荷揺らぎが熱キャリアである音響フォノンを散乱し、その揺 らぎが高温から Tc に向かって増大することによってフォノン熱伝導度が減少すること、ま た、Tc 以下の温度では軌道/電荷が長距離秩序することにより揺らぎが抑制されて音響フォ ノンが散乱されなくなりフォノン熱伝導度が増加することによって説明できた。

# ②社会・経済への波及効果

遷移金属酸化物の相転位について詳細な研究を行ったもので、学術的に興味深い成果が 得られているが、本研究は基礎研究であり、現時点で得られた成果から社会・経済への波及 効果を判断するのは困難である。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Kanzaki T., Fujioka J., Tokura Y., Kuwahara H., Katsufuji T. "Anomalous metallic ground state in BaV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2014, 89(14), 140401.
- [2] Katsufuji T., Okuda T., Murata R., Kanzaki T., Takayama K., Kajita T. "Universal Behaviors of the Phonon Thermal Conductivity Associated with Charge=Orbital Ordering in Transition-Metal Oxides", Journal of the Physical Society of Japan, 2016, 85(1), 13703.
- [3] Omura T., Ishikawa T., Ishitsuka Y., Katsufuji T. "Orbital fluctuations in spinel  $Mn(V_{1-x}A1_x)_2O_4$  studied by thermal conductivity measurements", Physical

Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2012, 86(5), 54436.

[4] Chung J.-H., Lee K.H., Song Y.-S., Suzuki T., Katsufuji T. "Low temperature structural instability of tetragonal spinel Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", Journal of the Physical Society of Japan, 2013, 82(3), 34707.

# ④その他

特に無し。

## 3.2.5 光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発(後藤 敦)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

本研究は、固体物質内の原子核の磁気モーメント「核スピン」を、光により偏極・制御す る技術の開発を目的としている。核スピンは、通常、無偏極状態にあるが、動的核偏極とい う手法を用いると非平衡状態で偏極させることができる。この状態を「超偏極」と呼ぶ。本 研究では、核スピンの偏極源として、半導体の高効率偏極法として知られる「光ポンピング 法」に着目した。これに核磁気共鳴法(NMR)の特徴的な手法を組み合わせることで、半導体 を始めとした多様な固体物質で超偏極を実現する、「汎用性の高い超偏極技術」の開発を目 指した。また、超偏極の本質の解明には超偏極状態での多重核磁気共鳴測定が必要であるが、 これまで、この測定ができる装置はなかった。そこで、本研究では、「固体の超偏極状態に 内在する物理現象の解明」をもう一つの研究課題として取り上げ、必要なシステムの開発と、 それを用いた超偏極状態での多重共鳴測定に取り組んだ。

## ②期間中の研究成果

(i)光ポンピング核磁気二重共鳴システムの開発<sup>[1]</sup>

光ポンピングと核磁気二重共鳴を同時に、あるいは連続して行うことができる新規シス テムを開発した。半導体の光ポンピング現象は、通常数十K以下の温度で生じ、この温度域 において、光を照射した状態で安定に稼働させるため、試料冷却に初めて「真空中での伝導 冷却」を採用した。これにより、従来、ヘリウムガスフローで生じていた高周波放電が完全 になくなり、安定した強い高周波パルスにより共鳴条件が向上し、広幅の試料へも対応可能 となった。また、試料をヒートアンカーに直接接続することで、光照射時の発生熱を速やか に除去し、高光強度による偏極度増強を実現した。

(ii)核スピン偏極器の開発<sup>34</sup>

「核スピン偏極器」は、ナノ界面を用いた核スピン偏極の注入装置である。核スピン偏極 器を作製するためには、半導体表面全体に無数のナノ細孔を生成する必要がある。本研究で は、比較的簡易な装置で大面積に均一なナノ細孔を作製する手法として、アルミ陽極酸化法 に着目し、それにドライエッチングを組み合わせた手法を開発した。各ナノ細孔の大きさや 細孔間隔、アスペクト比などは、陽極酸化の条件(蒸着するアルミニウムの膜厚、使用する 酸の種類、通電時間等)により制御することが可能である。

さらに、ナノ細孔試料に対して、光ポンピング NMR スペクトルを取得することで、光ポン ピング効果を検証した。光ポンピング NMR スペクトルとは、NMR 信号強度を照射光の光子エ

<sup>34</sup> 特開 2011-21249「陽極酸化用治具とナノ加工方法」

ネルギーに対してプロットしたもので、NMR 信号強度は観測核スピンの偏極度に比例してお り、各光子エネルギーにおける超偏極の効率が分かる。測定の結果、ナノ構造体におけるス ペクトル構造はナノ構造の形状に依存することが分かった。特に、今回作製した円錐状のナ ノ細孔の場合には、表面からの深さと照射光子エネルギーとの間に一定の対応が存在する ことから、光ポンピング NMR スペクトルは超偏極の位置制御(マッピング)に応用が可能で あると期待される。

(iii)光照射により発生する核スピン間相互作用の発見<sup>[2]</sup>

超偏極状態の本質解明のため、光照射下での多重共鳴測定により半導体内の相互作用を 調査した。その結果、光を照射することで原子核スピン間の相互作用が変化する現象を発見 した。光照射強度の変化に伴う核スピン偏極の移動時間の変化を図 3-35 に示す。本効果は、 光励起電子が媒介する「光誘起 RKKY 相互作用」に起因するもので、本効果を活用すれば、 固体 NMR 量子コンピューターの新しい制御方法になるものと期待される。

固体 NMR 量子コンピューターは、固体(主として半導体)中の原子核スピンで量子ビット を構成する方式で、現在、最も有望な「大規模」量子コンピューター方式の一つとみなされ ているが、その実現に当たっては、量子ビット間の情報伝達を担う「核スピン間相互作用」 を操作する手法の開発が課題となっていた。本成果は、半導体中の核スピン間相互作用が、 光のオン・オフという単純な方法で操作できることを見いだしたもので、固体 NMR 量子コン ピューターの実現に貢献するものと期待される(2011 年 7 月、NIMS-JST 合同のプレス発表、 論文[2]が同月の Nature Research Journal Highlight に選定。Nature Photonics に解説記 事が掲載)。



図 3-35 光照射強度の変化に伴う核スピン偏極の移動時間の変化。 光による核スピン相互作用の生成過程を反映している。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Goto A., Ohki S., Hashi K., Shimizu T. "Optical-pumping double-nuclearmagnetic-resonance system with a Gifford McMahon cryocooler", Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 50(12), 126701.
- [2] Goto A., Ohki S., Hashi K., Shimizu T. "Optical switching of nuclear spin-

spin couplings in semiconductors", Nature Communications, 2011, 2(1), 378.

### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、科研費基盤研究(B)「光ポンピングと超偏極ラベリングによる表面敏感 NMR 法の開発」(2013 年度~2016 年度)にて、半導体の光ポンピング核磁気共鳴技術と固体界面 での核磁化転写技術の組合せによる「超偏極ラベリング技術」の開発を目指した。

#### 1科学技術の進歩への貢献

(i)表界面敏感 NMR 法の実現に向けた装置開発

表界面敏感な核磁気共鳴法を実現するための技術として、半導体の光ポンピング核磁気 共鳴技術と固体界面での核磁化転写技術の組合せによる「超偏極ラベリング技術」の開発を 目指し、そのために必要となる装置の開発を行った。初めに、本技術の主要部分となる試料 ステージ及びマウント機構を開発した。次に、励起光源システムからプローブに真空ポート を介して複数の波長の偏光励起光を導光する「励起光導光システム」を開発した。これによ り、多重波長光ポンピング NMR システムが実現し、量子井戸構造など、構造内に異なるバン ドギャップを有する系に対して、局所的に複数の超偏極を生成することが可能となった。

(ii)光ポンピングと超偏極ラベリングによる半導体ヘテロ界面の非侵襲分析<sup>[1]</sup>

ヘテロ界面は、半導体ナノ構造の最も重要な特徴の一つであり、多くのデバイスにおいて 本質的な機能が実現される部位である。そのため、界面で生じる現象を正確に捉える分析技 術は極めて重要である。NMR法は材料の強力な分析ツールであるが、その特性上、感度が極 めて低く、空間選択性にも乏しいため、これまではナノ構造解析の分野で十分な威力を発揮 できなかった。本研究では、超偏極をヘテロ接合部に局所的に生成させ、超偏極部分の NMR 信号を大きく増強させることで、界面近傍からの NMR 信号を選択的に検出した(図 3-36)。 さらに、ヘテロ接合付近の微小な格子歪みがヘテロ接合領域からの超偏極の「漏れ」を防止 し、超偏極が界面近傍に安定的に局在化されることを見いだした。これらにより、感度と空 間選択性の問題が克服され、NMR 信号を「界面敏感」に検出することができた。「超偏極ラ ベリング」と呼ばれるこの方式は、通常の表面分析法ではアクセスできない「埋もれた」界 面の微視的分析ツールとして有効である。特に、非破壊で非侵襲的に(すなわち、測定対象 の状態を乱すことなく)実施できるという利点を有していることから、将来、ヘテロ接合の 構造や電子状態についての標準的な分析方法の一つとなると期待される。



図 3-36 界面敏感 NMR の概念図

## ②社会・経済への波及効果

新規の分析手法の開発あるいは改良により、これまで分析できなかった表面や界面の分 析や、効率的な分析が可能になる等により、社会・経済への波及効果の可能性が考えられる が、現時点で得られた研究成果からそれらを判断するのは困難である。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

[1] Goto A., Hashi K., Ohki S., Shimizu T. "Interface-sensitive nuclear magnetic resonance at a semiconductor heterojunction using hyperpolarization", Physical Review Materials, 2017, 1(7), 074601.

# ④その他

NMR を使った実用材料の分析を行い、例えばナトリウムイオン電池に関連してカーボン中 のナトリウムの挙動に関する機構の解明に貢献した。また、2015 年には、最先端の NMR 技 術を駆使して、世界最高性能を有する高分解能 NMR 装置を開発した。同成果に対し、2015 年 に「強磁場 NMR 磁石の復旧と世界記録達成に関わる技術開発」として物質・材料研究機構理 事長賞の研究功績賞を受賞した。さらに、Journal of magnetic resonance 誌にて発表した "Achievement of 1020 MHz NMR" (Journal of Magnetic Resonance, 2015, 256, 30-33) が、2015 年と 2016 年に"Most-downloaded Publication Award" (エルゼビア)を受賞した。

## 3.2.6 分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現(瀬高 渉)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## ①研究のねらい

ベンゼンなど有機π電子系化合物の単結晶は、平面状の個々の分子が密に積み重なった 状態であり、一般に結晶には物性の異方性が観察される。結晶内のπ電子系を高速に回転さ せることができれば、分子コマのような機能性、すなわち結晶物性の異方性を等方的な状態 に変化させることができる可能性がある。また、ベンゼン環の配向を電場や磁場で制御でき れば分子コンパスとしての機能が期待される。本研究では、大規模かご型骨格内にベンゼン 環などπ電子系が架橋した分子を、分子ジャイロコマあるいは双極子モーメントを持つπ 電子系を回転子とした系を分子コンパスとして設計し、このような分子の合成法を確立し、 結晶内でのベンゼン環の回転運動や配向制御に伴う光機能性を解明することを目的とした。 さらに、分子ギアにおける回転制御や分子シャトルとしてのロタキサンなど、関連する特異 な分子運動を示す化合物についても研究した。

### ②期間中の研究成果

(i)アルカン鎖をかご骨格とする新規分子ジャイロコマの合成法の確立と構造及び機能<sup>[1]</sup>

かご型アルキル鎖フレーム骨格の内部に回転子としてπ電子系化 合物が架橋した分子 1 を分子ジャイロコマとして設計した。合成し た分子ジャイロコマ1は、容易に結晶化し、回転軸をそろえて配向し た結晶構造を示した。また、結晶内におけるフェニレンユニットの高 速な運動により、フェニレンの配向が乱れて結晶格子が変形し、結晶 の複屈折が連続的に変化した。



(ii)ポリシラアルカン鎖をかご骨格とし、ハロフェニレンを回転子とする分子コンパスの 合成と構造<sup>[2]</sup>

新規な分子コンパスとして、1のベンゼン環の2位と3位にハロゲン(F, C1)を導入した 誘導体を設計し、合成した。溶液中でこれら分子コンパスが、かご骨格に対して高速に回転 運動をしていること、また、-80℃で回転が止まることを NMR スペクトルの解析から明らか にした。

(iii)分子ギアにおけるクラッチ機構の導入<sup>[3]</sup>

ジトリプチシルメタン類は、二つのトリプチセンがギア型にかみ合って運動するため分 子ギアと呼ばれているが、ギアのかみ合いの 0N-0FF を制御する系を設計した(図 3-37)。分 子ギアの架橋元素であるケイ素が4配位の8はトリプチセンが互いにかみ合っているが(ギ ア ON)、5 配位シリカート9 は三方両錘構造をとり、ケイ素分子の上下でトリプチセンが自由に回転する(ギア OFF)ことを各種スペクトルから確認した。



図 3-37 ケイ素配位状態変化によるギアのかみ合いで ON-OFF を制御<sup>[2]</sup>

(iv)分子シャトルとしてのシラ炭化水素ロタキサンの合成と構造

ロタキサンは、環状分子がダンベル型の軸分子にはまり込んだインターロック型分子で ある。ケイ素とベンゼン環の結合を酸により切断する方法で、シラ炭化水素ロタキサンを合 成した。合成したロタキサンは、溶液中で環状分子が軸分子上を高速にシャトリングしてい ることが示された。また、シャトリングによる動的な配座制御が可能であった。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Setaka W., Yamaguchi K. "Thermal modulation of birefringence observed in a crystalline molecular gyrotop", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, 109(24), 9271-9275.
- [2] Setaka W., Ohmizu S., Kira M. "Molecular gyroscope having a halogensubstituted p-phenylene rotator and silaalkane chain stators", Chemistry Letters, 2010, 39(5), 468-469.
- [3] Setaka W., Nirengi T., Kabuto C., Kira M. "Introduction of clutch function into a molecular gear system by silane-silicate interconversion", Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(47), 15762-15763.

### ④その他

さきがけの研究成果のうち、分子ジャイロコマの設計・合成、及びその結晶の複屈折率の 温度変化に伴う干渉色に関する研究<sup>[1]</sup>が、2012 年 5 月 29 日に米国科学アカデミー紀要のオ ンライン版に掲載され、また 2012 年 9 月 9 日の朝日新聞で紹介された。

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、科研費基盤研究(B)「双極子配向を制御した有機結晶の作成と誘電性および 複屈折性」(2013年度~2015年度)において、分子ジャイロコマの回転子の回転運動や配向 変化に伴う複屈折変化や誘電性を検討し、本研究を発展させた。

# ①科学技術の進歩への貢献

かご骨格中のフェニレンを回転子とする分子ジャイロコマの分子材料としての可能性を 探るため、かごの鎖の長さを変えた<sup>[1]</sup>。かごの鎖長は、前駆体のアルキル鎖長を変えること で合成ができ、かごの長さによって、分子ジャイロコマの結晶中のフェニレンの回転の回転 モードとエネルギー障壁が変化した。フェニレン回転の電位曲線の理論計算を行ったとこ ろ、観察結果と定性的によく一致し、フェニレン回転の電位曲線は、分子ジャイロコマのか ご骨格の構造によって決まった。また、かご骨格が大きくなるにつれて回転障壁が小さくな ることを NMR 緩和時間の温度依存性の解析により明らかにした(図 3-38)。また、回転障壁 がかご骨格の大きさに依存することは、理論計算でも検証した。



図 3-38 結晶中の分子ジャイロコマの<sup>2</sup>Hスピン格子緩和時間の温度依存性<sup>[1]</sup>

さらに、回転子をフラン、チオフェン、あるいはセレノフェンに替えた分子ジャイロコマ を合成した(図 3-39)<sup>35</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup> 科研費「双極子配向を制御した有機結晶の作成と誘電性および複屈折性」2015 年度研究成果実績報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-25288042/25288042seika.pdf)



図 3-39 極性を持った回転子を持つ分子ジャイロコマの分子構造



a:X 線結晶解析によって求めた結晶構造の温度依存性 b:偏光させた白色光を照射した際の結晶の写真(温度依存性) c:1-d<sub>2</sub>の<sup>2</sup>HのNMR スペクトルの温度依存性(実線は実験結果、破線はシミュレーション値)

チオフェンを回転子とした結晶(C14S)の実験結果を図 3-40 に示す。X 線結晶構造解析(a) から、200K の低温においては、結晶内の隣接分子間で分極を打ち消すようにチオフェン環 が配向している様子が観察された。一方、300K では、結晶内でチオフェン環の配向が乱れ ている様子が観察され、チオフェン環の配向の秩序-無秩序転移が生じることが分かった。 白色光を照射した際の結晶の干渉色(b)は、200Kから270Kでは青色であるが、285Kで不連 続に変化して黄色になり、無秩序な相に転移した。NMRスペクトル(c)では、200Kで結晶は 静的状態であり、270Kになると、回転軸周りに120度ごとに三つの平衡サイトがあること を示すスペクトルが見られ、一方、300Kになると三つのサイトが高速で入れ替わっている ことを示すスペクトルが得られた。いずれも、実験結果とシミュレーション結果はよく一致 した。

# 2社会・経済への波及効果

分子コンパスや分子ギアを設計し、それらを合成して予測された物性が出現することを 確認する興味深い研究内容であるが、現段階では、社会・経済への波及効果を論じることは 難しいと考えられる。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Setaka W., Inoue K., Higa S., Yoshigai S., Kono H., Yamaguchi K. "Synthesis of crystalline molecular gyrotops and phenylene rotation inside the cage", Journal of Organic Chemistry, 2014, 79(17), 8288-8295.
- [2] Setaka W., Yamaguchi K. "Order-disorder transition of dipolar rotor in a crystalline molecular gyrotop and its optical change", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(39), 14560-14563.
- [3] Marahatta A.B., Kanno M., Hoki K., Setaka W., Irle S., Kono H. "Theoretical investigation of the structures and dynamics of crystalline molecular gyroscopes", Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(46), 24845-24854.
- [4] Nishiyama Y., Inagaki Y., Yamaguchi K., Setaka W. "1,4-Naphthalenediyl-Bridged Molecular Gyrotops: Rotation of the Rotor and Fluorescence in Solution", Journal of Organic Chemistry, 2015, 80(20), 9959-9966.

# ④その他

特に無し。

## 3.2.7 光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製(所 裕子)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

### ①研究のねらい

本研究では、集積型シアノ架橋型金属錯体相転移材料を対象物質とし、光と磁気-電気に よる新規な相転移現象及びその動的挙動の解明を目的とした。シアノ架橋型金属錯体は、構 造の柔軟性を有するという特徴に加え、シアノ基を介した交換相互作用により強磁性が発 現し得るため、温度、光、電場、あるいは磁場といった種々の外場応答性が期待できる。本 研究では、具体的に、以下の項目について検討した。

- 新しいタイプの光誘起相転移である"隠れた安定相への光誘起相転移"の提案
- ・シアノ架橋型金属錯体の光磁性現象及び光磁気効果の観測
- ・光応答性を示す磁性錯体材料を用い、強誘電等の相転移を伴った電気物性の観測
- ・理論に基づく動的相転移挙動の解明
- ・単一粒子で磁化測定できる極小超伝導量子干渉素子型磁束計の開発と改良

### ②期間中の研究成果

(i)新しいタイプの光誘起相転移現象<sup>[1]</sup>

本研究では、RbMnFe シアノ錯体を対象とした理論計算により、熱力学パラメータが特異 な条件下では、温度変化により相転移が起こらないケースがあることを理論的に見いだし た。実際、双安定物質であるにもかかわらず温度変化で相転移しない物質を合理的に作り出 すことができた。この物質に青色光を照射したところ、潜在的に存在していた隠れた安定相 に光誘起相転移した。このような光誘起相転移現象を、光誘起相崩壊と名付けて提案した。

## (ii) 光磁性現象を示すシアノ架橋型金属錯体

a. RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光磁気効果<sup>[2]</sup>

RbMnFe ヘキサシアノ錯体は、電荷移動型の相転移錯体であり、低温相と高温相がある。 この錯体は、低温で波長 532nm の光を照射すると、強磁性体の低温相から反強磁性体の高 温相に転移し、また波長 410nm の光照射では高温相から強磁性体の低温相に転移し、強磁 性と反強磁性の間で可逆的に光スイッチングを示した。

b. CoW オクタシアノ錯体における光磁気効果<sup>[3]</sup>

CoW オクタシアノ錯体 Co<sup>II</sup><sub>3</sub>[W<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(prm)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O(prm= ピリミジン)は Co<sup>II</sup>と W<sup>V</sup> がシア ノ基で架橋された 3 次元構造体である。この物質に低温(3K)で波長 840nm の光を照射す ると、常磁性状態から強磁性状態へ光誘起相転移した。この光強磁性相は、磁気相転移温 度が 40K と高く、保磁力は 12k0e であった。さらに、光で誘起された強磁性相に波長 532nm の光を照射すると元の常磁性状態に戻り、常磁性相と強磁性相の間を可逆的に変化させ
ることができることを見いだした。

c. CuMo オクタシアノ錯体における光磁気効果

CuMo オクタシアノ 錯体 [Cu(cyclam)]<sub>2</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]·10H<sub>2</sub>O(cyclam=1, 4, 8, 11-tetraaza cyclodecane) は、Cu<sup>II</sup>と Mo<sup>IV</sup>がシアノ基で架橋された 2 次元構造体である。この物質は弱い反強磁性相互作用が働く常磁体であるが、低温(3K)で波長 410nm の光を照射すると、強磁性相互作用が働く常磁性状態へ変化し、また、この光誘起相に波長 658nm の光を照射すると、光照射前の状態へ戻る傾向が観測され、異なる波長の光を交互に照射することにより、光可逆な磁気相互作用スイッチングが発現することを見いだした。

(iii) 光磁性錯体における強誘電性

CuMo オクタシアノ錯体 Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>[Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>]・8H<sub>2</sub>O の分極-電場曲線を測定したところ、145K で強誘電ヒステリシスループが観測され、強誘電性を示すことが示唆された。また、IR ス ペクトルの温度依存性を調べると、水の OH 伸縮振動が変化したことに起因する 3,200cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が 150K 付近で増加していた。これらの結果から、この錯体はポーリング 現象によって生じた電気分極が、水素結合やシアノ基の 3 次元ネットワーク構造によって 保持されたアモルファス強誘電体であると考えられた。

(iv)相転移の動的挙動の解明

温度変化や光照射によって発現する相転移現象の動的機構を、理論に基づいて解明した。 磁気相転移と構造相転移のうち、本研究では構造相転移、すなわち格子変形による弾性エネ ルギーの寄与が重要な役割を果たす相転移に関して、理論モデルを構築し計算を行った。そ の結果、短距離相互作用が働くモデルにおいても、長距離相互作用が発現し相転移が起こる という重要な知見を得た。このモデルを用いて光誘起相転移の時間発展的挙動を調べると、 動的現象としてドメイン構造が現れる場合と、ドメインを形成せずに一次の相転移が現れ る場合があることを見いだした。

(v)測定手法の開発

単一粒子で磁化測定できる極小超伝導量子干渉素子型磁束計を開発した。光磁気効果を 示す RbMnFe シアノ錯体の磁気特性について、単一粒子(3µm 程度)で強磁性温度領域での外 部磁場曲線を測定したところ、磁気ヒステリシスを観測した。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Tokoro H., Ohkoshi S. "Phase collapse caused by blue-light irradiation in a cyanobridged coordination polymer", Applied Physics Letters, 2008, 93, 021906/1-3.
- [2] Tokoro H., Matsuda T., Nuida T., Moritomo Y., Ohoyama K., Dangui E.D.L., Boukheddaden K., Ohkoshi S. "Visible-light-induced reversible photomagnetism

in rubidium manganese hexacyanoferrate", Chemistry of Materials, 2008, 20(2), 423-428.

[3] Ohkoshi S., Hamada Y., Matsuda T., Tsunobuchi Y., Tokoro H. "Crystal structure, charge-transfer-induced spin transition, and photoreversible magnetism in a cyano-bridged cobalt - Tungstate bimetallic assembly" Chemistry of Materials, 2008, 20(9), 3048-3054.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了直後から、日本学術振興会の最先端・次世代研究開発支援プログラム(NEXT)「光 と相転移の相関による新しい光変換機構の探索」(2010年度~2013年度)を開始し、強い磁 気異方性を示す光磁性錯体、負熱膨張を示す金属錯体薄膜、スピン転移に基づく光磁性錯体 に関する研究などで成果を上げた。また、科研費若手研究(A)「双安定性を利用した新規機 能性相転移物質の開発」(2014年度~2017年度)で、大きなネットワーク構造を持つ相転移 物質について第一原理・フォノンモード計算を実施し、フォノンモードに関する理論的知見 を得るとともに、実際に遠赤外分光測定を行い、双安定性物質における熱力学的挙動に関す る重要な知見を得た。さらに、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「アシンメトリック 配位磁性化合物の創出」(2016年度~2020年度)の研究が進行中である。

なお、下記と合わせて第4章でも詳細について記述する。

### ①科学技術の進歩への貢献

(i)光と相転移の相関による新しい光変換機構の探索<sup>36</sup>

光誘起相転移に基づく光変換機構を利用した、新奇な物性・先端的な機能等を示す物質の 探索・開発を目的として研究を行い、強い磁気異方性を示す光磁性錯体、光スピン転移強磁 性錯体、超イオン伝導性を示すキラル磁性錯体、高い磁気相転移温度を示す分子磁性錯体、 光と磁気と誘電性の相関現象を示す磁性錯体、また負熱膨張を示す相転移薄膜など、様々な 材料を開発した<sup>[1,2,3]</sup>。また、これらの研究により得た学術的知見を、新たな酸化物系の材料 開発にいかして研究を発展させた<sup>[4]</sup>。

強い磁気異方性を示す光磁性材料については、2 種類の有機配位子(ピリミジンと 4-メチ ルピリジン)を含み、コバルトイオンとタングステンイオンがシアノ基(CN)で架橋した 3 次 元構造体 Co<sub>3</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>(ピリミジン)<sub>2</sub>(4-メチルピリジン)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を新規に合成し(図 3-41)、光 照射による非磁石(常磁性)状態から磁石(強磁性)状態への相転移を観測した<sup>[1]</sup>。

この物質は、低温(3K)で785nmの赤色半導体レーザー光照射により、色彩が薄青色から濃 桃色へ変化するとともに、強磁性相転移温度(T<sub>c</sub>)が48K、保磁力(H<sub>c</sub>)が27,000 0eの強磁性 相に転移することが観測された。図3-41下図に示した磁気ヒステリシス曲線では、強磁性 相を170Kで熱処理すると磁化が消失して元の常磁性相に戻ることから、光熱可逆な現象で あった。

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup> 最先端・次世代研究開発支援プログラム研究成果報告書「光と相転移の相関による新しい光変換機構の 探索」(http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/data/green/jisseki\_seika/GR023.pdf)



図 3-41 強い磁気異方性を示す光磁性体 CoW(ピリミジン)(4-メチルピリジン)オクタシアノ 錯体の結晶構造(上)と光誘起巨大保磁力(下)。

(ii) 双安定性を利用した新規機能性相転移物質の開発

RbMnFe ヘキサシアノ錯体 (Rb<sub>x</sub>Mn[Fe (CN)<sub>6</sub>] (x+2)/3 zH<sub>2</sub>O) に着目して、光誘起相転移を使った 隠れた相の研究を行った。Rb<sup>+</sup>の組成 x > 0.65 の場合では、高温相 (Mn<sup>II</sup>-Fe<sup>II</sup>) と低温相 (Mn<sup>III</sup> -Fe<sup>II</sup>) の間の相転移で温度ヒステリシスループが観察された。一方、Rb<sup>+</sup>の組成が減少すると、 温度ヒステリシスループが観測されなくなった。このことから、光誘起相崩壊の起源となる、 新たな隠れた相を見付けるための指針を得た<sup>37</sup>。

また、RbMnFe ヘキサシアノ錯体の光誘起相転移について、化学的組成の異なる (Rb<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]-zH<sub>2</sub>0)を合成し、その温度誘起相と光誘起相の転移温度を、超伝導量子干 渉磁束計を使って磁化率の温度依存性を詳細に測定し、高温相と低温相と光誘起相のフェ ーズ・ダイアグラムを作成した。これにより、準安定相から最安定相への転移である光誘起 相崩壊の理解を深め、今後の物質設計にとって重要な知見を得た<sup>38,39</sup>。

<sup>37</sup> Tokoro H., Ohkoshi S. "Multifunctional material: Bistable metal-cyanide polymer of rubidium manganese hexacyanoferrate", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2015, 88(2), 227-239.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup> Létard J-F., Chastanet G., Tokoro H., Ohkoshi S. "Rubidium Manganese Hexacyanoferrate Solid Solutions: Towards Hidden Phases", Current Inorganic Chemistry, 2016, 6(1), 34-39.

<sup>39</sup> 科研費「双安定性を利用した新規機能性相転移物質の開発」2015 年度実績報告書

<sup>(</sup>https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PR0JECT-26708008/267080082015jisseki/)

## 2社会・経済への波及効果

強い磁気異方性を示す光磁性材料は、これまでに報告されている光磁性体の中で最も高 い磁気相転移温度、また最も大きな保磁力を示す光磁性材料であり、磁場フリーの光磁気記 録方式の実現に向けた材料設計の指針という観点から注目される。また、高い磁気相転移温 度を示す磁性錯体は、多機能型磁性体の室温化を目指すという社会の要請に対して新たな 材料設計指針を提案した。

新聞及び一般雑誌等掲載が70件、Nature Materials などの科学系雑誌やテレビ局による 取材や紹介が4件、科学系論文誌の表紙等で取り上げられた件数が7件あり、その注目度 の高さがうかがえる。

また、特許出願件数(ファミリー件数)が研究期間中に 10 件、研究終了後に 9 件と多く、 開発した技術の権利化にも注力している。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Ozaki N., Tokoro H., Hamada Y., Namai A., Matsuda T., Kaneko S., Ohkoshi S. "Photoinduced magnetization with a high curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly", Advanced Functional Materials, 2012, 22(10), 2089-2093.
- [2] Ohkoshi S., Tokoro H. "Photomagnetism in cyano-bridged bimetal assemblies", Accounts of Chemical Research, 2012, 45(10), 1749-1758.
- [3] Ohkoshi S., Takano S., Imoto K., Yoshikiyo M., Namai A., Tokoro H. "90-degree optical switching of output second-harmonic light in chiral photomagnet", Nature Photonics, 2014, 8(1), 65-71.
- [4] Tokoro H., Yoshikiyo M., Imoto K., Namai A., Nasu T., Nakagawa K., Ozaki N., Hakoe F., Tanaka K., Chiba K., Makiura R., Prassides K., Ohkoshi S. "External stimulation-controllable heat-storage ceramics", Nature Communications, 2015, 6, 7037.

#### ④その他

2011 年に「特殊な双安定性を示す相転移物質の創製と光誘起相崩壊の発見」で日本化学 会進歩賞を、2012 年に「新規な相転移現象を示す物質創製に関する研究」で文部科学大臣 表彰若手科学者賞を、2016 年に「新しい金属錯体系および金属酸化物系相転移物質の合成 と機能材料への展開」で丸文研究奨励賞及び「双安定性を利用した圧力応答型蓄熱材料の開 発」でドイツ・イノベーション・アワードのゴットフリード・ワグネル賞をそれぞれ受賞し た。また、2017 年に「黒色酸化チタンのナノ微粒子化に関する研究」が文部科学省 ナノテ クノロジープラットフォーム「秀でた利用6大成果」に選出された。

## 3.2.8 超分子集合体に基づく太陽電池の創製(羽曾部 卓)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### ①研究のねらい

有機色素はエレクトロニクス分野における半導体材料としての利用に大きな期待が高ま っているが、元来、ナノメートルサイズ程度の個々に特有な化学構造を有している。したが って、超分子化学的手法により、単一又は複数の構成分子による集合体を分子レベルで精密 に構造制御したり、巨視的な積み上げも可能となる。このような超分子的戦略は、太陽光発 電等の光電変換に必須な機能である光吸収・電荷分離・キャリア電荷移動に適した集合体作 製にも応用できると考えられる。本研究ではこれら光電変換機能を効果的に機能発現する 分子集合体を新たに合成し、その特性評価を行った。

#### ②期間中の研究成果

(i) 有機色素ナノ粒子のサイズ制御と励起子拡散特性<sup>[1]</sup>

同一の結晶性でありながらサイズのみ異なる直径数十~数百 nm のポルフィリンナノ粒子 を、界面活性剤含有の良/貧溶媒中で選択的に作製し、その光消滅過程(一重項-一重項: γ S 及び三重項-三重項消滅過程: γ T)について時間分解分光法により速度論的な解析を行った。 その結果、励起子消滅過程の粒子サイズ依存性を、初めて定量的に示した(γT:3.9-6.5 x10<sup>10</sup>mol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>)。この励起子拡散挙動のサイズ依存性に関する知見は、有機系デバイス構 築に向けた基礎物性として重要である。

#### (ii) 超音波照射法を用いたポルフィリンナノロッドの構築

新しい分子結晶の作製方法として、超音波照射を用いた手法を開発した。超音波照射法は、 結晶核を形成しやすく、短時間で均一な分散結晶ができるといった特徴がある。ポルフィリ ン環における置換基配置が結晶形成に与える影響を検討するために、対角の位置に2個の 置換基を導入したものと、対称に4個の置換基を導入した2種類のポルフィリンを合成し た。このうち、対角の位置に置換基を導入したものでは、ロッド状の結晶を形成した。また、 ポルフィリンナノロッドは、単量体と比較して幅広い可視光吸収スペクトルを示し、これは ポルフィリンプ同士の強い相互作用が原因と考えられた。

(iii)ドナー層とアクセプター層が層分離・共役した棒状ナノロッドの構築<sup>[2]</sup>

フラーレン分子集合体層が内層、ポルフィリン集合体層が外層というフラーレン内包型 ポルフィリンナノロッドを作製した。フラーレン内包型ポルフィリンナノロッドの光電変 換特性を評価するために、電気泳動法により酸化スズ透明電極基板上(OTE/SnO<sub>2</sub>)に薄膜化さ せ、湿式2極系による光電変換セルを作製した。光電流発生の外部量子効率(IPCE)の波長依 存性を測定したところ、フラーレン内包ナノロッドは、フラーレンの内包していないものと 比較して高い IPCE 値と幅広い光応答が観測された。光電変換効率は、それぞれの 0.6%と 0.03%となり、フラーレンの内包により約 20 倍の特性改善を達成した。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Sandanayaka A.S.D., Araki Y., Wada T., Hasobe T. "Structural and photophysical properties of self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives", Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(49), 19209-19216.
- [2] Hasobe T., Sandanayaka A.S.D., Wada T., Araki Y. "Fullerene-encapsulated porphyrin hexagonal nanorods. An anisotropic donor-acceptor composite for efficient photoinduced electron transfer and light energy conversion", Chemical Communications, 2008, (29), 3372-3374.
- [3] Maligaspe E., Sandanayaka A.S.D., Hasobe T., Ito O., Dsouza F. "Sensitive efficiency of photoinduced electron transfer to band gaps of semiconductive single-walled carbon nanotubes with supramolecularly attached zinc porphyrin bearing pyrene glues", Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(23), 8158-8164.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、科研費若手研究(A)「積層機能と光電変換機能を併せ持つ分子集積体の創製 と特性評価」(2011年度~2013年度)において、電子アクセプターのコロネン骨格に電子求 引性置換基であるイミド基を導入したコロネンイミド誘導体に注目し、光電変換に関する 研究を展開した。また、科研費基盤研究(B)「特異な光触媒能を有する超分子型ナノ細孔体 の創製」(2014年度~2016年度)において、フラーレンを内包したポルフィリンナノチュー ブ分子集合体を作製し、分光特性及び光電変換特性を系統的に研究した。

#### ①科学技術の進歩への貢献

カーボンナノホーンとポルフィリン二量体のハイブリッド材料を形成した<sup>[1]</sup>。この材料は、 幾つかの有機溶媒に可溶し又は分散性があった。また、透過型電子顕微鏡観察によって表面 モホロジーを明らにかにした。

カーボンナノホーンとポルフィリンのハイブリッド材料で、ポルフィリンからの蛍光が 弱められることから、ポルフィリンからカーボンナノホーンへの光誘起現象が起こること が示唆された。また、ナノ秒過渡吸収分光分析により、光によって電荷が分離し、(H<sub>2</sub>P)<sub>2</sub><sup>++</sup> と CNH<sup>--</sup>のような過渡種ができていることが分かった。

ナノ構造の SnO<sub>2</sub> 電極の上にカーボンナノホーンとポルフィリンのハイブリッド材料を吸着させ、光活性電極を形成して光電変換素子を作製した(図 3-42)。この光電変換素子は、 バイアス電圧無しで、入射フォトンー電流変換効率が 9.6%と高い光電流応答と光電圧応答 特性を示した。



図 3-42 カーボンナノホーンとポルフィリン二量体を用いた光電変換素子のイメージ図[1]

また、[7] ヘリセン([7]H1)、さらにキノサリン単位に二つのアルキル鎖を非対称に導入した 1,2-ジアルキルキノキサリン縮環[7] カルボヘリセン([7]H1-NAIQx)を合成した<sup>[2]</sup>(図 3-43)。なお、[7]H1-(NAI)<sub>2</sub>Qx は、比較のために合成した。[7]H1-NAIQx の定常状態の吸収、 蛍光、円偏光二色性(CD)スペクトルは、[7]H1 やキノサリン縮環[7] カルボヘリセン([7]H1-Qx)と比較して顕著にレッドシフトしていた。また、[7]H1-NAIQx の絶対蛍光量子効率は 0.25 で、これは、[7]H1 の 0.02 と比較して 10 倍以上に大きく、さらに円偏光発光が観測された。 [7]H1-NAIQx の円偏光性を利用して、有機 EL 発光を確認した。



図 3-43 キノキサリンを縮環した各種のカルボ[7]ヘリセン誘導体[2]

# ②社会・経済への波及効果

超分子を使って、太陽光発電を行うことを目標として研究を進めている。低コスト化が期 待されている有機物を使って、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料を開発 することによって、再生可能エネルギーの利用に貢献する研究が行われている。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Pagona G., Zervaki G.E., Sandanayaka A.S.D., Ito O., Charalambidis G., Hasobe T., Coutsolelos A.G. Tagmatarchis N. "Carbon nanohorn-porphyrin dimer hybrid material for enhancing light-energy conversion", Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(17), 9439-9449.
- [2] Sakai H., Shinto S., Kumar J., Araki Y., Sakanoue T., Takenobu T., Wada T., Kawai T., Hasobe T. "Highly fluorescent [7]carbohelicene fused by asymmetric 1,2-dialkyl-substituted quinoxaline for circularly polarized luminescence and electroluminescence", Journal of Physical Chemistry C, 119(24), 2015, 13937-13947.
- [3] Hasobe T. "Porphyrin-based supramolecular nanoarchitectures for solar energy conversion", Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(11), 1771-1780.
- [4] Hasobe T. "Photo- and electro-functional self-assembled architectures of porphyrins", Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(46), 15975-15987.

# ④その他

2010 年に「光電変換機能を有する分子集合体の創製と応用についての研究」で、文部科 学大臣表彰若手科学者賞を受賞した。また、2014 年に国際ポルフィリン/フタロシアニン学 会から「2014 SPP/JPP Young Investigator Awards、Society of Porphyrins and Phthalocyanines」を受賞した。

## 3.2.9 ランダム構造内の欠陥領域を利用した光局在モード制御(藤原 英樹)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

### ①研究のねらい

光の波長オーダーの不規則な屈折率分布を持つランダム構造では、光の多重散乱とその 干渉効果により光局在現象が誘起され、この光局在に起因したレーザー発振や増強自然放 出、光双安定、ホールバーニング等に関する研究が多く報告されている。この構造は、比較 的簡単に作製することができ、光触媒反応や光電変換、面発光素子、センサー等の大面積化 や高機能化を必要とする光デバイスや表面構造向けの簡便な光反応場として注目されてい る。しかし、特徴であるランダムさのため、光反応場として使用する上で重要となる局在位 置や局在周波数あるいは入出力の制御が困難であるといった応用上の問題がある。本研究 では、無秩序な構造のため光局在モードの制御が困難なランダム構造において、構造中に散 乱体を配置せずに欠陥領域を設けるだけの簡便な局在モード制御方法を提案し、ランダム 構造を用いた光デバイス・光反応場の実現に向けた指針の確立によって、簡便・安価に作製 可能な新規な光反応場の実現を目的とした。

#### ②期間中の研究成果

(i)ランダム構造内局在モードの空間・周波数制御条件に関する数値解析<sup>[1]</sup>

レート方程式を導入した 2 次元時間領域差分法を用い、数値解析的に欠陥領域に束縛さ れる局在モード特性の定性的な解明を試みた。解析結果から、欠陥に束縛される局在モード の共鳴周波数や強度分布、入出力特性が、散乱体サイズや屈折率によって制御可能であるこ と、及び欠陥領域に空間的に束縛された局在モードを実現できることを明らかにした。また、 光反応の代表例としてレーザー発振特性の解析を行った結果、ランダム構造内の欠陥領域 による局在モード特性の制御が可能であることが分かり、局在モードを制御するために重 要な構造パラメータの設定指針を得た。

(ii)実験的アプローチによるランダム構造内局在モード制御手法の評価<sup>[2]</sup>

加熱延伸して作製したテーパファイバに半導体ナノ粒子を塗布したモデルを使って、ラ ンダム構造内局在モード制御を実験的に検証した。白色光を用い透過スペクトルを得る実 験から、散乱体薄膜の透過率ディップに対応する周波数帯の光のみがランダム構造内のテ ーパファイバを透過しており、実験的に局在モード制御の可能性を示唆する結果を得た。ま た、テーパファイバに ZnO 微粒子を塗布したモデルを使った実験では、ZnO 微粒子に起因し た、ほぼ単一モードのレーザー発振を確認し、導波路欠陥を介した入出力制御及び局在モー ド制御の可能性を示唆した結果を得た。 (iii)金属ランダム構造への本手法の拡張

金属ナノ構造解析のためのプログラムを作成し、欠陥におけるスペクトルとプラズモン 共鳴周波数における強度分布の計算を行った。その結果、TE 励振(紙面平行)で、スペクト ル中にプラズモン吸収によるブロードなピークを確認した。また、2次元ランダム構造の中 心に欠陥を配置した場合と配置しない場合で解析を行った。円柱のプラズモンを強く励起 すると、期待される TE 励振において局在モードが確認でき、プラズモン共鳴効果とランダ ム構造の光閉じ込め効果の相乗効果が考えられた。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Fujiwara H., Hamabata Y., Sasaki K. "Numerical analysis of resonant and lasing properties at a defect region within a random structure", Optics Express, 2009, 17(5), 3970-3977.
- [2] Fujiwara H., Hamabata Y., Sasaki K. "Numerical analysis of resonant properties of a waveguide structure within a random medium", Optics Express, 2009, 17(13), 10522-10528.
- [3] Tanaka Y., Ishiguro H., Fujiwara H., Yokota Y., Ueno K., Misawa H., Sasaki K.
  "Direct imaging of nanogap-mode plasmon-resonant fields", Optics Express, 2011, 19(8), 7726-7733.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、科研費若手研究(A)「金属表面ラフネス内の欠陥領域を利用したプラズモン 制御技術の開発」(2010 年度~2012 年度)にて、プラズモン共振器の創成を目指し、2 次元 金円柱群の数値解析による条件探索と実験的な検証を行った。また、科研費挑戦的萌芽研究 「不規則構造を利用した高効率光捕集構造の開発」(2012 年度~2013 年度)にて、ダイヤモ ンドナノ粒子を用いた新規な UV ランダムレーザーを実現し、不規則な媒質中においても任 意に局在モード等の光学特性を制御できることを示した。

## ①科学技術の進歩への貢献

酸化亜鉛の直径のそろった微粒子で、ランダムレーザーを作製した<sup>[1],40</sup>。点欠陥としてポ リマー微粒子(平均粒径 900nm のポリスチレン球)を酸化亜鉛微粒子(平均粒径 212nm)から 成るランダム構造に意識的に導入した。粒径がそろっていない酸化亜鉛粒子のランダム構 造の場合は、欠陥の有無によってランダムレーザーの発振特性はほとんど変わらなかった が、粒径をそろえることにより、点欠陥がある場所とない場所で、レーザー発振の様子は顕 著に変化し、欠陥のある場所では明るくなった(図 3-44)。これらの結果から、均一な酸化 亜鉛微粒子でできた膜に導入したポリマー微粒子により、レーザー発振位置の制限、レーザ 一発振モードの数の抑制、閾値の低下といった、ユニークなランダムレーザー発振特性を示

<sup>&</sup>lt;sup>40</sup> 産業技術総合研究所研究成果「酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発」 2013年2月12日(http://www.aist.go.jp/aist\_j/press\_release/pr2013/pr20130212/pr20130212.html)



図 3-44 酸化亜鉛微粒子膜に点欠陥としてポリマー微粒子を導入した試料の写真<sup>[1]</sup> (a)酸化亜鉛微粒子(粒径がそろう前)、(b)粒径がそろった酸化亜鉛微粒子、 (c)点欠陥として導入されたポリマー粒子の蛍光画像、(d)同部位のレーザー発振強度分布 矢印はポリマー微粒子の位置、(d)の2は酸化亜鉛微粒子

さらに、ダイヤモンドナノ粒子を使って、紫外光ランダムレーザー発振を初めて観測した <sup>[2]</sup>。平均粒径が25nmの市販のダイヤモンドナノ粒子を用い、表面のグラファイト層を除去 するために熱処理を行った後、溶媒に分散させカバーガラス上に広げ乾燥させ、ダイヤモン ドナノ粒子フィルムを作製した。これに波長355nmの励起光を照射し、励起強度が閾値を超 えたときにランダムレーザー発振が見られた。発光スペクトルは、ブロードなピークに重な って、鋭いディスクリートな発光ピークが見られた。発光スペクトルの変化を図3-45に示 す。ピーク波長は、観測する位置によって変化し、スペクトル解析からレーザー発振のため の励起強度の閾値は、おおむね数+ MW/cm<sup>2</sup>と見積もられた。

# 2社会・経済への波及効果

レーザー光は、加工、通信、医療など様々な産業で応用されているが、これまでのレーザ ー素子は発振させるためのキャビティが必要など、大型装置が必要であった。一方、ランダ ムレーザーの場合は、キャビティを必要とせず、比較的安価な材料で、安価に作製できると いう特徴があるが、波長が一定しない、また発振するための閾値が大きいなどの問題があっ た。これに対して、今回は、意識的に欠陥を導入することによって、一定の波長で発振し、 発振するための閾値を低くすることが可能となり、レーザー光の分野で、今後、利用される ことが期待される。

した。



図 3-45 ダイヤモンドナノ粒子フィルムによるランダムレーザー発振の発光スペクトル<sup>[2]</sup> (スペクトルの差異は測定する位置の差によるもの)

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Fujiwara H., Niyuki R., Ishikawa Y., Koshizaki N., Tsuji T., Sasaki K. "Lowthreshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film", Applied Physics Letters, 2013, 102(6), 61110.
- [2] Nakamura T., Fujiwara H., Niyuki R., Sasaki K., Ishikawa Y., Koshizaki N., Tsuji T., Adachi S. "Origins of lasing emission in a resonance-controlled ZnO random laser", New Journal of Physics, 2014, 16, 93054.
- [3] Fujiwara H., Suzuki T., Niyuki R., Sasaki K. "ZnO nanorod array random lasers fabricated by a laser-induced hydrothermal growth", New Journal of Physics, 2016, 8, 103046.
- [4] Niyuki R., Fujiwara H., Nakamura T., Ishikawa Y., Koshizaki N., Tsuji T., Sasaki K. "Double threshold behavior from a resonance-controlled ZnO random laser", APL Photonics, 2017, 2, 036101.

# ④その他

特に無し。

## 3.2.10 光機能性有機強誘電結晶の創製(森本 正和)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

# ①研究のねらい

電気物性、磁気物性、光学物性などの固体物性を光により制御できる物質は、フォトニクス、エレクトロニクスなどの分野で期待される。本研究では、固体物性を分子の光化学反応により制御できる光機能性分子結晶へ向けての基礎として、フォトクロミック分子の光異性化反応により、強誘電性が変化する有機分子結晶の創製を目的とした。また、フォトクロミック分子の光異性化反応に伴う変化を、結晶の物性変化へと反映させることにより、結晶中において光反応と物性が共存し、かつそれらが連動する新しい物質群の開拓も目指した。

# ②期間中の研究成果

(i)アニール酸とフォトクロミック分子から成る酸・塩基型水素結合2成分結晶[1]

ピリジン環を有するジアリールエテン系フォトクロミック分子を塩基、アニール酸誘導体を酸として用いた水素結合2成分結晶を合成した。これらの結晶においては、フォトクロ ミック分子とアニール酸が分子間水素結合により交互に配置した水素結合一次元鎖を形成 した。塩素もしくは臭素原子で置換したアニール酸(クロラニル酸H2ca、ブロマニル酸H2ba) を含む結晶については、強誘電性を示す兆候が見られた。ジアリールエテンは結晶相におい て高い量子収率で光反応を示す(光閉環反応量子収率約100%)ことが報告されていたが、異 種分子との2成分結晶では光反応が抑制された。

(ii)イミダゾリンの水素結合を含むフォトクロミック分子結晶<sup>[2]</sup>

イミダゾリン環を有する様々なジアリールエテン系フォトクロミック分子を合成し、そ れらの結晶構造や電気物性、光反応について検討した結果、両末端にイミダゾリン環を有す る分子が、プロトン移動に起因する物性とフォトクロミック反応性を示すことが分かった。 また、イミダゾリンとフォトクロミック分子とを組み合わせた結晶構造を作製することに より、プロトン移動に起因する電気物性とフォトクロミック反応性を示し、またフォトクロ ミック反応により物性が変化する分子結晶を合成した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Morimoto M., Kobatake S., Irie M. "Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene", Chemical Communications, 2008, (3), 335-337.
- [2] Morimoto M., Takashio N., Irie M. "Crystal structures and dielectric properties of 2-imidazoline derivatives having intermolecular hydrogen-bonded networks", Chemistry Letters, 2012, 41(5), 525-527.
- [3] Morimoto M., Irie M. "A diarylethene cocrystal that converts light into

mechanical work", Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(40), 14172-14178.

# (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、いずれも1,000万円以下の案件であるが、研究代表者として科研費若手研究 (B)「水素結合性フォトクロミック分子を用いた有機強誘電体結晶の光制御」(2012 年度~ 2013 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「光応答性分子結晶の構造変化による 固体物性制御」(2014 年度~2015 年度)、科研費基盤研究(C)「光により変形するフォトクロ ミック圧電結晶を用いた光電変換」(2014 年度~2016 年度)、科研費新学術領域研究(研究領 域提案型)「フォトクロミズムを用いた複合応答蛍光スイッチング分子システムの創出」 (2015 年度~2016 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「プロトン移動現象と光 異性化反応の融合による光応答性有機強誘電体の創出」(2016 年度~2017 年度)、科研費新 学術領域研究(研究領域提案型)「複合応答蛍光スイッチング分子システムを用いた超解像 機能イメージング」(2017 年度~2018 年度)を獲得しており、フォトクロミック関連の研究 を継続・発展させている。

# ①科学技術の進歩への貢献

(i)ジアリールエテン系フォトクロミック分子の光誘起蛍光スイッチング

反応点の炭素上に、種々の短いアルキル鎖置換基を持った 1,2-ビス(2-アルキル-6-フェ ニル-1-ベンゾチオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテンのスルホン誘導体を合成 し、閉環異性体の蛍光特性のアルキル置換基の影響を調べた<sup>[1]</sup>(図 3-46)。なお、アルキル 基は、メチル基(1b)、エチル基(2b)、n-プロピル基(3b)、及び n-ブチル基(4b)である。



図 3-46 実験で用いたフォトクロミック分子<sup>[1]</sup>

サンプル 1b に光照射したときの蛍光の変化を図 3-47 に示す。紫外(UV)光(365nm)を照射 すると緑色の蛍光を発し(右図の左)、ここに可視光(450nm)を照射すると更に明るい緑色の 蛍光を発した(右図の右)。照射光が可視光のみの場合、いずれも蛍光は観測されなかった (左図)。



図 3-47 サンプル 1b の光照射による蛍光の変化<sup>[1]</sup>

メチル基置換の誘導体(1b)の蛍光の量子効率は、溶媒をヘキサンからアセトニトリルに すると 0.84 から 0.15 に大きく減少した。しかし、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基に 置換した誘導体(2b)~(4b)は、溶媒による量子効率の変化は小さく、極性溶媒のアセトニト リル中で量子効率は、0.7 に近い値であった。

(ii)ジアリールエテン系フォトクロミック分子結晶の光誘起蛍光スイッチング<sup>[2]</sup>

ベンゾ[b] チオフェン S, S-ジオキシド基を有する二つのジアリールエテン誘導体のフォ トクロミック及び蛍光特性を単結晶相で調べた。誘導体は、単結晶相において、可逆的なフ ォトクロミック反応と蛍光のターンオンモードの光スイッチングを示した。UV 光を照射す ると、結晶中の開環異性体が環化反応を起こして蛍光閉環異性体を生成した。UV 光照射さ れた結晶は緑色または黄緑色の蛍光を発し、直線偏光下でその吸収及び蛍光スペクトルの 二色性を示した。可視光を照射すると、閉環異性体が開環異性体に戻り、結晶の蛍光が消失 した(図 3-48)。



図 3-48 蛍光スイッチングを示すジアリールエテン単結晶<sup>[2]</sup>。上図は明視野像、 下図は暗視野像。UV 光(365nm)を照射すると蛍光を発するようになり、 可視光(>460nm)を照射すると蛍光が消えている。

スイッチングサイクルは、検出できる劣化無しに 50 回以上繰り返すことができた。単結 晶中の蛍光の領域選択的スイッチングは、パターン化された光照射により実証され、光スイ ッチ可能な蛍光分子結晶が、光メモリや表示デバイスに応用される可能性があることを示 唆している。

# 2社会・経済への波及効果

2011年6月にお茶の水女子大学理学部で開催された第2回イブニングセミナーにて講演 を行った。セミナーは毎年6月に開催されており、2014年の第5回まで毎回参加している。 なお、このセミナーは、2015年の第6回から「工学系女性研究者比率向上の好循環モデル」 の構築を目指して、と題する活動へと広がりを見せている。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Takagi Y., Kunishi T., Katayama T., Ishibashi Y., Miyasaka H., Morimoto M., Irie M. "Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives with short alkyl chain substituents", Photochemical and Photobiological Sciences, 2012, 11(11), 1661-1665.
- [2] Morimoto M., Kashihara R., Mutoh K., Kobayashi Y., Abe J., Sotome H., Ito S., Miyasaka H., Irie M. "Turn-on mode fluorescence photoswitching of diarylethene single crystals", CrystEngComm, 2016, 18(38), 7241-7248.
- [3] Terao F., Morimoto M., Irie M. "Light-driven molecular-crystal actuators: Rapid and reversible bending of rodlike mixed crystals of diarylethene derivatives", Angewandte Chemie - International Edition, 2012, 51(4), 901-904.
- [4] Sumi T., Takagi Y., Yagi A., Morimoto M., Irie M. "Photoirradiation wavelength dependence of cycloreversion quantum yields of diarylethenes", Chemical Communications, 2014, 50(30), 3928-3930.

# ④その他

採択時は立教大学理学部化学科助教であったが、終了時には准教授、そして追跡調査時に は教授に昇進している。

#### 3.3 2008 年度採択研究課題

## 3.3.1 単一不純物を利用した光機能性半導体量子素子の創出(池沢 道男)

### (1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## 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。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、その量子性の新しい応用が期待される。不純物による発光中心は、1~3 個程度の不純物原子から成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考えられる。この特性により、例えば、発光エネルギーのそろった単一光子発生や、離れた二つの発光中心からの2光子干渉のような、量子情報分野への展開が可能である。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期間中の研究成果

(i)発光中心の原子配置の解明<sup>[1]</sup>

リン化ガリウム(GaP)に、希薄に窒素をドープした試料のPL発光スペクトルから、N-Nペアの鋭い発光ピークがあり、N-Nペアのエネルギーがよくそろっていることが分かった。また、これらの原子配置を単一発光中心の偏光PLを使って解析した。その結果、孤立した窒素には見られない偏光分裂を示し、N-Nペアの並んだ方向だけでなく、その間隔を特定した。

(ii)N-Nペア発光中心の励起子微細分裂

N-Nペアに束縛された励起子は、電子正孔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八つの準位に微細分裂する。単一 N-N ペアに対して様々な方向から磁場を印加し、理論モデルと比較検討することにより、微細分裂を詳しく理解することができ、 N-N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。

(iii)より高いレートでの単一光子発生<sup>[2]</sup>

GaPは、間接遷移型半導体であるため、束縛された励起子の発光寿命が長い。応用上で重要な短い発光寿命を持つ直接遷移型半導体のヒ化ガリウム(GaAs)に、希薄に窒素をドープして光学評価したところ、明るい発光中心を発見した。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ており、輻射再結合中心であった。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Ikezawa M., Sakuma Y., Watanabe M., Masumoto Y. "Observation of new isoelectronic trap luminescence in nitrogen  $\delta$ -doped GaP", Japanese Journal of Applied Physics, 2009, 48(4 PART 2), 04C158.
- [2] Ikezawa M., Sakuma Y., Zhang L., Sone Y., Mori T., Hamano T., Watanabe M., Sakoda K., Masumoto Y. "Single-photon generation from a nitrogen impurity center in GaAs", Applied Physics Letters, 2012, 100(4), 42106.
- [3] Masumoto Y., Yoshida S., Ikezawa M., Tomimoto S., Sakuma Y. "The enhanced binding energy for biexcitons in InAs quantum dots", Applied Physics Letters, 2011, 98(6), 61905.

### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、共同研究者として、科研費基盤研究(B)「人工原子の新機能性の開拓」(2011 年度~2013 年度)、及び物質・材料機構との共同研究として、科研費基盤研究(B)「高性能 量子光源のための新たな等電子トラップの探索と特性制御に関する研究」(2013 年度~2015 年度)により研究を進めている。2017 年度から科研費基盤研究(B)「0 次元および 2 次元的 に閉じ込められた励起子の共鳴励起による区別のつかない光子発生」(2017 年度~2019 年 度)で、研究代表者として物質・材料研究機構と共同で研究活動を発展的に継続している。

## ①科学技術の進歩への貢献

(i)単一不純物による発光現象に関する研究<sup>[1,2]</sup>

GaAs 中の窒素等電子トラップに束縛された励起子が、低温において量子ドットに閉じ込 められた励起子と同程度の 300ps を超える長い位相緩和時間を示し、区別のつかない光子 の発生に有用であることを1次の相関関数測定によって示した。次に、一つの等電子トラッ プから引き続いて発生させた二つの光子を干渉させ、光子の不可弁別性を初めて評価した。 図 3-49 上のように、単一 NX センターを 2ns だけ離れたピコ秒パルス対で非共鳴励起し、 発光は非対称マイケルソン干渉計に送られた。2ns 間隔で連続して発生した2光子は、ある 確率でビームスプリッター上に同時入射する。この際、2 光子の区別がつく場合と区別がつ かない場合を比較できるように、干渉計の一方のアームに半波長板を挿入した。実験の結果、 偏光を平行にしてどちらのパスを通ったか分からなくした場合のみ、遅延時間ゼロに明瞭 な凹みが観測された。この凹みの大きさから光子の不可弁別性を求めると、0.24 ほどであ った。これは非共鳴励起された量子ドットから得られる光子の典型的な値と同程度である。 また、励起パルスの時間間隔を 2ns から 3ns、4ns と伸ばしても、不可弁別性にはほとんど 変化が見られなかった。これは、スペクトル拡散が数ナノ秒の時間領域で起こっているとい う量子ドットでの結果と異なっており、非共鳴励起のため自由キャリアが生成され、それら による位相緩和メカニズムが早い時間領域で顕著に起こっているためではないかと考えら れた。



図 3-49 上: 窒素不純物を含む GaAs-PCC 構造の SEM 像。下: PCC 中の NNA 類似の単一窒素 トラップと、典型的な NNA トラップの発光寿命比較。



図 3-50 上:単一の不純物から発生させた2光子の干渉実験の概略図。下:実験結果。2光 子が偏光で区別できない場合にのみ Hong-Ou-Mandel 干渉が起こり、凹みが観測される。

(ii)フォトニック結晶による単一窒素等電子トラップの発光寿命制御

2次元フォトニック結晶を用いた微小共振器(Photonic Crystal Cavity, PCC)を単一の等 電子トラップの周囲に作製し、パーセル効果を利用した発光寿命の短縮を試みた。図 3-50 上に示すような L3 欠陥を有する PCC 構造を、窒素をデルタドープした GaAs 上に作製した ところ、欠陥部分に存在する数個程度の窒素トラップによるシャープなスペクトルを観測 することができた。これらのピークーつーつが単一の窒素トラップに対応していることを、 光子相関測定から明らかにした。このようなピーク群について、時間相関単一光子計数法に よって発光寿命を調べたところ、波長が共振器モードの中心に近い発光ピークほど寿命が 短く、離調の増大とともに発光寿命が長くなっている傾向があった。これは、パーセル効果 による寿命短縮が起こっているという解釈と矛盾しない。図 3-50 下に、PCC と結合した窒 素トラップの代表的な発光寿命を示したが、最も短い発光寿命は 400ps 程度であり、共振器 構造を持たない希薄な NN<sub>A</sub> 窒素等電子トラップについて観測されていた 5~6ns という発光 寿命に比べて大幅に短縮されていた。

量子情報技術の中でも光子の果たす役割は極めて重要であるが、量子中継や線形光学量 子計算を始めとする多くの用途で、お互いに区別のつかない、干渉性の高い光子を一つずつ 発生させる技術が必要とされている。単一の量子ドットからそのような区別のつかない光 子を発生させる研究が盛んに行われているが、ドットサイズの揺らぎのため、別々の量子ド ットからの光子の干渉については2個程度にとどまっている。得られた研究成果は、半導体 中の不純物発光中心がそのような区別のつかない光子源の候補として有望であることを示 しており、今後、エネルギーがそろえやすいという不純物発光中心の特長をいかせれば、可 干渉性を持つ多数の単一光子源を半導体チップ上に集積できる可能性もある。

# ②社会・経済への波及効果

本研究は、単一不純物及び量子ドットによる発光現象に関する基礎的な研究であるが、現 時点で得られた研究成果から社会・経済への波及効果を判断するのは困難である。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Ikezawa, M., Zhang, L., Sakuma, Y., Masumoto, Y. "Quantum interference of two photons emitted from a luminescence center in GaAs:N", Applied Physics Letters, 2017, 110, 152102.
- [2] Sakuma, Y. Ikezawa, M., Zhang, L. "Single-Photon Generation from Nitrogen Isoelectronic Traps in III - V semiconductors", Micro- and Nanophotonic Technologies edited by P. Meyrueis, K. Sakoda, M. Van de Voorde, Wiley-VCH, 2017, 125-138.

# ④その他

特に無し。

## 3.3.2 高純度ダイヤモンドの高分解分光と光機能の探索(中 暢子)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

### 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。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いかした光機能性を引き出すことを目指した。

## ②期間中の研究成果

(i)単結晶ダイヤモンドにおける励起子と欠陥の相互作用

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 結晶では、高温強励起の下で励起子寿命が長くなり、一方、0.1~0.3ppm のホウ素を含む結 晶では、励起子は10ns以下と速く減衰した。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 決まることが分かった。また、従来の積分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した。

(ii)高純度ダイヤモンドにおける間接励起子の微細構造<sup>[1]</sup>

ダイヤモンドは間接遷移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。本研究では、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 子を選択的に生成させ、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。結晶温 度 1.8K では、3.6meV の分裂幅を持つ二つの準位からの発光線が明瞭に分離された。また、 励起光子エネルギーがフォノン吸収端に近づくと、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 の混合が生じていることを見いだした。

(iii)ダイヤモンドナノチップの3次元ラマンイメージ

共焦点ラマン顕微鏡を用いて 3 次元ラマン分光を行い、ダイヤモンドナノチップの光学

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 1,332cm<sup>-1</sup> 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。 ラマン線の 3 次元スキャンにより、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。これは、結晶内部に歪みが生じているためと考えられ、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研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Naka N., Omachi J., Sumiya H., Tamasaku K., Ishikawa T., Kuwata-Gonokami M.
  "Density-dependent exciton kinetics in synthetic diamond crystals", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2009, 80(3), 35201.
- [2] Stolz H., Schwartz R., Kieseling F., Som S., Kaupsch M., Sobkowiak S., Semkat D., Naka N., Koch T., Fehske H. "Condensation of excitons in Cu<sub>2</sub>O at ultracold temperatures: Experiment and theory", New Journal of Physics, 2012, 14, 105007.
- [3] Sandfort C., Brandt J., Finke C., Fröhlich D., Bayer M., Stolz H., Naka N. "Paraexcitons of Cu<sub>2</sub>O confined by a strain trap and high magnetic fields", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2011, 84(16), 165215.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から科研費若手研究(B)「高密度電子正孔系のオージェ再結合と熱化ダイナミ クス」(2009 年度~2011 年度)にて、レーザー分光法を使用して、オージェ再結合に伴う自 由キャリアの発生と励起子の熱化過程のダイナミクスを実験的に追跡し、励起子寿命と欠 陥発光の減衰時間に相補的な温度依存性があることを見いだし、励起子と自由キャリアが 関係する多体効果について定量的な議論を行った。

その後、科研費基盤研究(C)「間接遷移型半導体におけるスピン偏極キャリアの光注入」 (2014 年度~2016 年度)では、シリコンやダイヤモンドなど間接遷移型半導体の光注入キャ リアのスピン緩和時間や輸送現象の測定を行い、スピン物性測定法の開発を行った。

また、2017 年度からは科研費基盤研究(B)「光初期化したデルタバレー偏極の空間輸送制 御」(2017 年度~2020 年度)が始まっている。

#### ①科学技術の進歩への貢献

(i)高純度ダイヤモンドの時間分解サイクロトロン共鳴測定<sup>[1]</sup>

超高純度ダイヤモンド結晶の時間分解サイクロトロン共鳴測定をT = 7.3-40Kの温度範囲で行い、光学的に生成した電子と正孔の共鳴幅に基づいて、温度に依存するモーメントの緩和時間を求めた。低温域における緩和時間の温度依存性を図 3-51 に示す。緩和時間は、12Kまでは T<sup>-3/2</sup> 則に従って短くなり、高純度サンプルで不純物の影響がない音響フォノン散乱が生じていた。さらに低い温度での法則からのずれは、不純物散乱とフォノン散乱の高温近似が成立しなくなったと考えられた。



図 3-51 (a) 遅延時間 600ns における電子と正孔の緩和時間の温度依存性 (b) 電子と正孔のドリフト移動度の温度依存性<sup>[1]</sup>

また、直接計測された有効質量<sup>[2]</sup>と緩和時間を用いて、キャリアドリフト移動度を求めた。 光注入後の 600ns の遅延時間で 10K における移動度は、電子移動度が $\mu e=1.5 \times 10^6 cm^2/Vs$ 、 軽い正孔と重い正孔の移動度がそれぞれ $\mu$  1h=2. 3×10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup>/Vs と $\mu$  hh=2. 4×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs であっ た。これらの高い値は、高純度試料中の不純物散乱が抑えられるとともに、低い濃度のキャ リアを検出する高感度検出技術によって初めて得られた。

(ii)間接遷移型半導体におけるスピン偏極キャリアの光注入

シリコンやダイヤモンドなど軽元素から成るIV族半導体は、小さなスピン軌道相互作用 や結晶の反転対称性に起因して長いスピンコヒーレンス時間が期待される。しかし、間接遷 移型ギャップを持つために光学遷移にはフォノンが関与し、遷移確率の定量評価や伝導キ ャリアのスピン配向の実験的検証が困難であった。そこで、光注入キャリアのスピン緩和時 間や輸送現象の測定を行うことによって、これまで測定困難であった物質のスピン物性測 定法を確立するための検討を行った<sup>41</sup>。

a) 拡散定数の温度依存性に基づく運動量緩和機構の解明<sup>[3]</sup>

時間分解発光イメージングの手法による励起子拡散の測定を行った。特に、不純物濃度 の異なるダイヤモンド試料を用いて、中性不純物散乱が励起子の運動量緩和に与える影 響を精査した。中性不純物散乱の影響は極低温で顕著になり、大きな励起子拡散定数 (9,200cm<sup>2</sup>/s)は、不純物濃度が極めて低い高純度ダイヤモンド単結晶でのみ実現されるこ とが分かった。これらの試料において、ダイヤモンドの光電デバイス応用に欠かせない物 質パラメータである励起子ライフタイムと励起子拡散長の温度依存性を実験的に明らか にし、室温でのライフタイム 350ns、拡散長 34μm を得た。

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup> 科研費「間接遷移型半導体におけるスピン偏極キャリアの光注入」研究実績の概要 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/grant/KAKENHI-PR0JECT-26400317/)

b) 圧力印加による励起子移動度の測定

数 mm 角の単結晶ダイヤモンドに空間的に不均一な圧力を印加するための試料ホルダー を製作し、極低温において光キャリアの注入と空間分解検出を行った。圧力印加の下での 励起子輸送を実験的に調査し、圧力勾配の大きさと励起子の移動時間から角運動量状態 が J = 2の励起子の移動度を見積もった。

# ②社会・経済への波及効果

本研究は、ダイヤモンドをワイドギャップ半導体として電子材料など様々な分野に応用 するための基礎的な研究であるが、現時点で得られた研究成果から社会・経済への波及効果 を判断するのは困難である。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Akimoto I., Handa Y., Fukai K., Naka N. "High carrier mobility in ultrapure diamond measured by time-resolved cyclotron resonance", Applied Physics Letters, 2014, 105(3), 32102.
- [2] Naka N., Fukai K., Handa Y., Akimoto I. "Direct measurement via cyclotron resonance of the carrier effective masses in pristine diamond", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2013, 88(3), 35205.
- [3] Naka N., Morimoto H., Akimoto I. "Excitons and fundamental transport properties of diamond under photo-injection", Physica Status Solidi (A), 2016, 213, 2551-2563 (Feature Article, selected for Front Cover).
- [4] Omachi J., Suzuki T., Kato K., Naka N., Yoshioka K., Kuwata-Gonokami M. "Observation of excitonic N-body bound states: Polyexcitons in diamond", Physical Review Letters, 2013, 111(2), 26402.

### ④その他

特に無し。

## 3.3.3 クリック型反応による有機光電子機能材料の創製(道信 剛志)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

### 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」という概念で総称される。これまで、銅触媒存在下でのアルキンとアジドの付加環化反応が代表 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が あり、iii)生成物のトリアゾール環には光電子機能性はない、などの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、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。

#### ②期間中の研究成果

(i)高分子主鎖のポスト機能化<sup>[1]</sup>

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 有するドナーーアクセプター交互型高分子へ変換することができた。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 一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た。

(ii)高分子側鎖のポスト機能化<sup>[2]</sup>

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導入された。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 準位が大幅に低下し、 吸収端は近赤外域まで到達した。この方法はアクセプター分子の種類と添加量によって、高 分子のエネルギー状態を自在に制御できる技術である。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した。

(iii)高分子合成<sup>[3]</sup>

電子豊富なアルキン部位を二つ有するモノマーと TCNQ 部位を二つ有するモノマーを等モ ル比で仕込み、50℃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。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。反応進行とともに生成物は強く着色する ため、吸収スペクトルを追跡することにより重合の初期速度を算出した。

(iv)光電子機能の探索<sup>42</sup>

従来型のクリックケミストリー反応と組み合わせて、汎用高分子のポスト機能化を行った。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、銅触媒存 在下での末端アルキンとの付加環化反応と、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形成した。

# ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- Washino Y., Michinobu T. "Application of alkyne-TCNQ addition reaction to polymerization", Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(8), 644-648.
- [2] Yuan Y., Michinobu T. "Energy level tuning of polythiophene derivative by click chemistry-type postfunctionalization of side-chain alkynes", Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(1), 225-233.
- [3] Michinobu T., Kumazawa H., Noguchi K., Shigehara K. "One-step synthesis of donor - Acceptor type conjugated polymers from ferrocene-containing poly(aryleneethynylene)s", Macromolecules, 2009, 42(16), 5903-5905.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究期間中から、科研費若手研究(A)「多重クリック反応によるマルチカラー高分子アー キテクチャー」(2010年度~2013年度)を進め、クリック反応について並行して研究を行っ た。ここでは、ドナーーアクセプター型色素を生成するアルキンとアクセプター分子のクリ ックケミストリー反応に着目し、様々な色素構造を高収率で高分子に導入する方法を研究 した。

研究終了後は、科研費基盤研究(B)「金属触媒を使用しないクリック反応の開発と高分子 材料への応用」(2015年度~2018年度)を実行しており、一貫してクリック反応をテーマと する研究を行っている。

## ①科学技術の進歩への貢献

TCNEやTCNQを用いた付加反応を様々な分野に応用している。一つは太陽電池への応用である。

色素増感型太陽電池の増感剤(色素)として利用される化合物の合成に、クリックケミストリーを利用した<sup>[1]</sup>。合成した4種類の色素増感型太陽電池用増感剤の構造を図 3-52 に示す。

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup> Li Y., Ashizawa M., Uchida S., Michinobu T. "A novel polymeric chemosensor: Dual colorimetric detection of metal ions through click synthesis", Macromolecular Rapid Communications, 2011, 32(22), 1804-1808.



図 3-52 クリックケミストリーで合成した色素増感型太陽電池用増感剤の構造[1]

これらの化合物を酸化チタンに吸着させ、色素増感型太陽電池を作製した。それぞれの化 合物を用いた太陽電池の特性を表 3-2 に示す。化合物 2 と 4 が、短絡電流密度と開放電圧 が共に大きく、変換効率が比較的大きくなった。

| 化合物 | 短絡電流密度<br>Jsc(mAcm <sup>-2</sup> ) | 開放電圧 Voc(V) | 曲線因子(FF) | 変換効率(%) |
|-----|------------------------------------|-------------|----------|---------|
| 1   | 0.12                               | 0.12        | 0.42     | 0.0058  |
| 2   | 1.41                               | 0.24        | 0.61     | 0.20    |
| 3   | 0.65                               | 0.19        | 0.52     | 0.063   |
| 4   | 1.71                               | 0.24        | 0.61     | 0.25    |

表 3-2 色素増感型太陽電池の性能のまとめ

また、デジタルメモリポリマーの実現につながる研究を行った。すなわち、アルミニウム の上部及び下部電極を持つデバイスでは、フルオレンートリフェニルアミンポリマーは、高 い信頼性を持って安定したユニポーラー永久メモリ(保持時間の長い不揮発メモリ)として 振る舞うことが分かった。また、フルオレンートリフェニルアミン-TCNE 及びフルオレン ートリフェニルアミン-TCNQ のデバイスは、高信頼性ダイナミックランダムアクセスメモ リ(DRAM)のように、安定したユニポーラー永久メモリとして動作した<sup>[2]</sup>。

さらには、有機薄膜トランジスタに応用する研究も行った。すなわち、異なる  $\pi$  共役スペーサーを持つベンゾビスチアジアゾール(BBT)から成る 3 種類のドナーアクセプター型のコポリマー、PBBT-FT、PBBT-T-FT、及び PBBT-Tz-FT を作製し、高分子薄膜トランジスタとしての特性を調べた。ポリマー主鎖に異なる  $\pi$  共役スペーサーを挿入すると、光電特性、自己組織化構造が変わり、その結果として薄膜トランジスタが両極性輸送特性を示した。プロトタイプ PBBT-FT で、主に p型で作動する ambipolar 薄膜トランジスタの正孔移動度は 0.13 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>であった。一方、チオフェンスペーサーで連結した PBBT-T-FT をベースにしたデバイスの正孔と電子の移動度は、それぞれ 6.5 と 1.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>であった。また、チアゾールユニットを持つ PBBT-Tz-FT をベースにしたデバイスは、正孔と電子の移動度がより均一 ( $\mu_h/\mu_e=0.45$ )になった。これらの異なる半導体の性質は、広角 X 線散乱(WAXS)及び原子間力顕微鏡(AFM)によって、異なる分子配向とフィルムのモホロジーによることが明らかと

なった<sup>[3]</sup>。

## 2社会・経済への波及効果

クリックケミストリーは、温和な条件下で定量的に目的物へ変換できる化学反応で、副生 成物がなく、環境負荷が少ないという特徴がある。基礎的研究ではあるが、色素増感型太陽 電池への応用へ向けた研究もあり、ブレークスルー的な成果が出ればその波及効果は大き い。メモリやトラジスタを従来の無機物から有機物にすることにより、製造コストの低減も 期待される。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- Michinobu T., Satoh N., Cai J., Li Y., Han L. "Novel design of organic donoracceptor dyes without carboxylic acid anchoring groups for dye-sensitized solar cells", Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(17), 3367-3372.
- [2] Ko Y.-G., Kim D.M., Kim K., Jung S., Wi D., Michinobu T., Ree M. "Digital memory versatility of fully  $\pi$ -Conjugated Donor-Acceptor Hybrid Polymers", ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(11), 8415-8425.
- [3] Wang Y., Kadoya T., Wang L., Hayakawa T., Tokita M., Mori T., Michinobu T. "Benzobisthiadiazole-based conjugated donor-acceptor polymers for organic thin film transistors: Effects of π-conjugated bridges on ambipolar transport", Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(6), 1196-1207.
- [4] Michinobu T., Okoshi K., Murakami Y., Shigehara K., Ariga K., Nakanishi T. "Structural requirements for producing solvent-free room temperature liquid fullerenes", Langmuir, 2013, 29(17), 5337-5344.

# ④その他

2012 年度に「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」 でコニカミノルタ画像科学進歩賞(コニカミノルタ)、2016 年度に「クリック反応を利用し た新しい高窒素含有エネルギーポリマーの合成研究」で火薬学会奨励賞(火薬学会)、また 2016 年度に「アジア・オセアニア地域との相互交流による工系大学院生の国際化」で東工 大工系教育賞(東京工業大学)をそれぞれ受賞した。

## 3.3.4 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(宮島 顕祐)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

#### 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 した。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、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、一つの孤立した量子系とみなすことができる半導体量子ドットも、超蛍光が発 生可能な系である。本研究では、以下の三つを目標に掲げた。

- (a) 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
- (b) 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
- (c)集団的コヒーレンス状態の制御とその光機能性の探求

#### ②期間中の研究成果

(i) 高密度 CuCl 量子ドット集合系の作製

NaCl 単結晶中に埋め込んだ CuCl 量子ドット集合系を作製した。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、820℃のセラ ミック電気炉中を約 2cm/day の速度で移動させた。これまでに作製した試料は、CuCl の濃 度が 1mo1%であったが、より高密度な CuCl 量子ドット(5mo1%)を作製できた。

(ii)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。励起子分子二光子共鳴励起下において、励起密度が 十分に低く、誘導放出が起こらな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。

(ⅲ)自然放出又は増幅自然放出から超蛍光への移行過程[1]

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って、励起 子分子発光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。また、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。

(iv) 超短パルス発光の観測<sup>[2]</sup>

短パルスレーザー光励起下では、励起子分子発光の超蛍光への移行過程のほか、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が発生することを観測した。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。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Miyajima K., Kagotani Y., Saito S., Ashida M., Itoh T. "Superfluorescent pulsed emission from biexcitons in an ensemble of semiconductor quantum dots", Journal of Physics Condensed Matter, 2009, 21(19), 195802.
- [2] Miyajima K., Maeno K., Saito S., Ashida M., Itoh T. "Biexcitonic superfluorescence from CuCl quantum dots under resonant two-photon excitation", Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 2011, 8(1), 209-212.

## (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、大阪大学大学院から東京理科大学へ異動し、超蛍光に関する研究は、科研費 基盤研究(C)「半導体量子ドット集合系における超短パルス超蛍光の発生メカニズム」(2014 年度~2016年度)へと展開している。この研究は、半導体量子ドット集合系での超蛍光にお いて「超高速コヒーレンス生成」に起因する量子ドット特有の発生メカニズムを探求するも のである。

## ①科学技術の進歩への貢献

(i) 超蛍光の理論的研究<sup>[1]</sup>

超蛍光は、量子コヒーレンスによるものであり、一般にシステムの均一性が不可欠である が、近年、不均一性が大きな固体物質においても超蛍光が実現されている。これについて、 固体物質中の強い光-物質カップリングによるコヒーレンスの発生と、システムの不均一 性によって引き起こされたデコヒーレンスの間の競争による、高度に不均一化されたシス テムにおける超蛍光を二つの領域に分類する理論的基準を提案した。一つの領域では、超蛍 光は均一な場でのみ実現され、不均一性から生じるデコヒーレンスは全体のシステムのコ ヒーレンス性を妨げる。もう一つの領域では、全システムで生じるコヒーレンス性が、シス テムの不均一性によるデコヒーレンスを克服するため、不均一な場と均一な場が超蛍光に 寄与する。これらの領域の違いの重要なポイントは、均一なシステムと不均一なシステムの 寄与のバランスであるとした。

(ii) 超蛍光の実験的解明

半導体量子ドット集合系での超蛍光における「超高速コヒーレンス生成」に起因する量子

ドット特有の発生メカニズムを探求した43。

NaCl 単結晶中の CuCl 量子ドットについて、精密なサイズと濃度制御を目指して様々な作 製条件で実験した。アニール前の試料処理について工夫を行い、より再現性のある試料作製 を行うことができるようになった。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)により、多角形状の量 子ドットが存在することを見いだし、平均サイズやサイズ分布を正確に評価した。また、 X線回折(XRD)の実験から母体の NaCl と CuCl が格子面をそろえて成長していることを明ら かにした。母体結晶内でのナノ結晶微粒子の生成の例は非常に少なく、その生成過程の解析 において直接観察や構造解析は大きな意義がある。

光学測定では、CuCl 量子ドットの超蛍光の発光準位である励起子分子準位への二光子吸 収過程について詳細な実験を行った<sup>[2]</sup>。二光子吸収スペクトルや励起子分子サイズ選択励起 過程を明らかにし、束縛励起子や束縛励起子分子への緩和過程を明確に捉えた。特に、励起 子分子束縛エネルギーのサイズ依存性から、高効率で超蛍光を発生させ得る励起条件やド ットサイズ分布を明らかにした。また、この試料の超蛍光は、固体中の分子系と比較して高 い温度でも超蛍光が発生することを明らかにした(図 3-53)<sup>[3]</sup>。



図 3-53 CuCl 量子ドット集合系からの励起子分子超蛍光の時間波形

これは、コヒーレンス生成時間が非常に早くなる、半導体量子ドット集合体の超蛍光の特 徴であると結論付けた。また、超蛍光のスペクトル幅と時間幅の関係性から、ドット間のコ

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup> 科研費「半導体量子ドット集合系における超短パルス超蛍光の発生メカニズム」2015 年度実施状況報告 書(https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PR0JECT-26400320/264003202015hokoku/)

ヒーレント結合による輻射幅の増大を明らかにした。現在は、超蛍光について1ショットご との発光スペクトルを測定し、特徴の一つである量子揺らぎの解析を行っている。また、理 論計算においても、不均一幅を持つ量子ドット集合系が、その広い不均一幅を利用して超短 パルスの超蛍光を発生させ得ることが分かった。これらは、半導体量子ドット集合系からの 超蛍光発生に関する大きな成果である。

(iii)励起子及び励起子分子励起状態<sup>[4]</sup>

本研究において、超蛍光には励起子や励起子分子の詳細なエネルギー準位や緩和ダイナ ミクスを捉えることが明らかになっている。そこで、CuCl 単結晶において、励起子及び励 起子分子の励起状態を pump-pobe 分光で明らかにした。半導体バルク結晶での励起子分子 励起状態の報告はこの研究が初めてである。また、量子ドット中での励起子及び励起子分子 での結果と比較し、その量子サイズ効果を明らかにした。今後は、超蛍光発生時のドット間 コヒーレンスの形成過程を、この励起準位を利用して観察する予定である。

# 2社会・経済への波及効果

基礎的な研究であり、直接、社会・経済に波及効果を与えるものではないと考えられる。 なお、研究期間及び終了後の論文で、国内外の研究機関(情報通信研究機構(未来 ICT 研究 所:神戸)、東京大学、東京工業大学、大阪府立大学、山梨大学、量子科学技術研究開発機 構、ベトナム科学アカデミー)と共著になっているものが多くあり、幅広く共同研究を行っ ていることがうかがえる。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Ishikawa A., Miyajima K., Ashida M., Itoh T., Ishihara H. "Theory of superfluorescence in highly inhomogeneous quantum systems", Journal of the Physical Society of Japan, 2016, 85(3), 34703.
- [2] Sato G., Akatsu T., Miyajima K. "Biexciton generation processes for CuCl quantum dot ensembles", Materials Research Express, 2016, 3(2), 25002.
- [3] Miyajima K., Kumagai Y., Ishikawa A. "Ultrashort Radiation of Biexcitonic Superfluorescence from High-Density Assembly of Semiconductor Quantum Dots", Jouranl of Physical Chemistry C, 2017, 121, 27751-27757.
- [4] Miyajima K., Sakaniwa K., Sugawara M. "Optical transitions from the lowest to higher exciton and biexciton Rydberg states in CuCl", Physical Review B, 2016, 94(19), 195209.

# ④その他

特に無し。

### 3.3.5 キラル光化学反応の励起波長制御(楊 成)

(1)研究のねらいと研究期間中の達成状況

## 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 高効率で作ることができる。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り、研究者は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。本研究の目的は、キラル光化学 反応において、従来、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、適用範囲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期間中の研究成果

(i)波長効果の実証<sup>[1]</sup>

シクロデキストリン(CyD)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(*2*-シクロオクテン(*72*)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いだした。例えば、254nmの光照射では、二 量体の収率は 33%であったが、照射波長を長波長に変えると、二量体の収率は徐々に低下し、 440nm 照射では 31%まで減少した。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℃では、励起波 長を 254nm から 313nm に変えると、過剰率が 20%向上した。

(ii)機構解明<sup>[2]</sup>

この励起波長依存性は、反応の基底状態において2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。すなわち、AC の超分子光二量化反応については、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ためである。この機 構に基づいて、前駆錯体間の励起過剰率を提案し、波長効果を定量的に評価した。また72 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ホマーが存在 し、これらは吸収スペクトルが大きく異なっていた。

#### (iii)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。二量体の収率については、ジアミノ $\gamma$ -CyD 誘導体が天然 $\gamma$ -CyD と同様の波 長依存性を示すことが認められた。7*Z*の光増感異性化反応では、波長効果が低温ほど顕著 に観測された。さらに、増感剤で修飾した $\beta$ -CyD による超分子増感剤における波長効果に ついても検討したところ、50%メタノール水溶液中-40°Cにおいて、254nmの光照射では-30%、 313nmの光照射では-26%と、過剰率に顕著な波長依存性が観測された。

## ③研究成果に関連した主な成果論文リスト3報以内

- [1] Wang Q., Yang C., Ke C., Fukuhara G., Mori T., Liu Y., Inoue Y. "Wavelengthcontrolled supramolecular photocyclodimerization of anthracenecarboxylate mediated by  $\gamma$ -cyclodextrins", Chemical Communications, 2011, 47(24), 6849-6851.
- [2] Liang W., Zhang H.-H., Wang J.-J., Peng Y., Chen B., Yang C., Tung C.-H., Wu L.-Z., Fukuhara G., Mori T., Inoue Y. "Supramolecular complexation and photocyclodimerization of methyl 3-methoxy-2-naphthoate with modified γcyclodextrins", Pure and Applied Chemistry, 2011, 83(4), 769-778.
- [3] Moghaddam S., Yang C., Rekharsky M., Ko Y.H., Kim K., Inoue Y., Gilson M.K. "New ultrahigh affinity host-guest complexes of cucurbit[7]uril with bicyclo[2.2.2]octane and adamantane guests: Thermodynamic analysis and evaluation of M2 affinity calculations", Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(10), 3570-3581.

#### (2)研究領域終了後の継続と発展状況

研究終了後、研究代表者となっている日本での研究助成金は、科研費若手研究(B)「アッ プコンバージョン FRET による超分子不斉光増感法の開発」(2012 年度~2013 年度、2012 年 度廃止)がある。キラル光化学は、従来法を補完不斉合成法として注目を浴び急速に発展し つつある新領域であるが、励起分子の寿命が短く、相互作用が弱いなどの原因で、反応の制 御が難しい。この研究テーマでは、アップコンバージョンナノ粒子を利用することで、FRET による新規キラル増感法を確立することを目的として研究を行った。

## ①科学技術の進歩への貢献

(i)エナンチオ選択性について

キラル水素結合テンプレートを使って、アントラセン(AN)及び AC の競合的クロス/ホモのフォトシクロ二量化反応を種々の条件で検討した<sup>[1]</sup>。

アントラセン類の最初のエナンチオ性が異なるクロスフォトシクロ二量化に関するこの 研究で、キラル水素結合テンプレートを媒介とした AC と AN のエナンチオ性が異なるクロ スとホモフォトシクロ二量化について、基底状態と励起状態におけるキラル種の振る舞い を解析するための理論的及び実験的ツールセットを開発し、詳細なメカニズムを検討した。

ホモとクロスフォトシクロ二量化の比較試験は、基底状態の錯体化及び励起状態のシク ロ二量化に基づく固有のエナンチオ選択性のより直接的で一貫した解析であり、また、この エナンチオ性が異なるフォトシクロ二量化における基底状態の熱力学と励起状態の動力学 を制御する電子的及び立体効果の詳細な評価であった。

また、基底状態の熱力学(re/si 錯体比)が、このキラルなテンプレートを媒介としたフォトキロジェネシスにおいて主要な役割を果たすのではなく、寿命と速度定数が互いに相乗的に、励起状態の動力学がより優位に支配することが分かった。その反応の概念図を図 3-54 に示す。



図 3-54 2-アントラセンカルボン酸(AC)とキラル水素結合テンプレート 'TKS159' を 1:1= AC-TKS で反応させ、si 錯体と re 錯体を生成させる概念図。それに続いて 光選択的に立体異性体のエナンチオ二量体を合成する。

(ii)CyD で修飾したナノ粒子の合成

CyD で修飾したアップコンバージョンナノ粒子の合成を行った。ナノ粒子の表面を化学修飾するため、一級側及び二級側にアミノ基やカルボン酸基を導入したγ-CyD 誘導体を合成した。これらの CyD 誘導体の構造を NMR 法(1 次元、2 次元パルス法)と、その他の分析手法(MS、IR スペクトル法など)の組合せによって決定した。また、アップコンバージョンナノ粒子の合成及び性質を評価した。さらに、ゾルーゲル法による希土類をドープしたナノ粒子を生産する技術を確立した。

得られたナノ粒子の微細構造を走査型電子顕微鏡や透過電子顕微鏡を用いて解析し、ナ ノ粒子によるアップコンバージョン発光性質については、蛍光分光法により評価を行った。 その結果、高圧法により合成されたナノ粒子は、直径が最も小さく(240nm)、高温法により 合成されたナノ粒子とほぼ同じサイズであることが分かった。また、共沈法により得られた 複合微結晶のほとんどが直径 360nm の球状微結晶であることが分かり、ナノ粒子の直径が 合成法によって変化した<sup>44</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>44</sup> 科研費「アップコンバージョン FRET による超分子不斉光増感法の開発」2012 年度実績報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/report/KAKENHI-PROJECT-24750040/247500402012jisseki/)

# 2社会・経済への波及効果

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 高効率で作ることができるため、キラル光化学反応の励起波長制御が実現すると、新たな合 成手法を提供可能となる。しかし、本研究は基礎研究であり、現時点では、得られた研究成 果から社会・経済への波及効果について判断するのは困難である。

# ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト4報以内

- [1] Fan C., Wu W., Chruma J., Zhao J., Yang C. "Enhanced Triplet-Triplet Energy Transfer and Upconversion Fluorescence through Host-Guest Complexation", Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(47), 15405-15412.
- [2] Yang C., Inoue Y. "Supramolecular photochirogenesis", Chemical Society Reviews, 2014, 43(12), 4123-4143.
- [3] Yao J., Wu W., Liang W., Feng Y., Zhou D., Chruma J., Fukuhara G., Mori T., Inoue Y., Yang C. "Temperature-Driven Planar Chirality Switching of a Pillar[5]arene-Based Molecular Universal Joint", Angewandte Chemistry International Edition, 2017, 56, 6869-6873.
- [4] Yao J., Yan Z., Ji J., Wu W., Yang C., Nishijima M., Fukuhara G., Mori T., Inoue Y. "Ammonia-driven chirality inversion and enhancement in enantiodifferentiating photocyclodimerization of 2-anthracenecarboxylate mediated by diguanidino- $\gamma$ -cyclodextrin", Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(19), 6916-6919.

# ④その他

楊は、2008 年 10 月~2012 年 3 月のさきがけ研究終了後、中国へ戻り 2012 年 10 月に四 川大学化学学院の教授に就任している。
## 第4章 科学技術イノベーションの創出に資する研究成果

#### 4.1 カーボンナノチューブの電界発光(加藤 雄一郎)

### 4.1.1 研究の概要

#### (1)研究テーマの状況(国内)

さきがけ研究期間中に単一の単層カーボンナノチューブを電界発光させ、発光機構の理 解を深めた。研究終了後、単一単層カーボンナノチューブに関する研究は、科研費「カーボ ンナノチューブにおける電子スピンダイナミクスの光検出」(2009 年度~2011 年度)、「単層 カーボンナノチューブデバイスにおける励起子の電界制御」(2012 年度~2015 年度)、「ゲー ト誘起キャリアを利用した単一カーボンナノチューブの光物性制御と光電変換」(2016 年度 ~2018 年度)と切れ目なく継続されている。さらに、総務省の戦略的情報通信研究開発推進 事業(SCOPE)「カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器の光結合」(2010 年度~2012 年度)、キヤノン財団第5回研究助成プログラム「カーボンナノチューブ単一光子源」(2014 年度~2015 年度)などの助成金を得て、研究を継続・発展させている。

## ①カーボンナノチューブにおける電子スピンダイナミクスの光検出45

スピントロニクス素子への展開を見据えて、磁性の基となる電子スピンをナノスケール で制御するのにカーボンナノチューブを利用することが注目されている。カーボンナノチ ューブ内のスピン物性の測定は、電気測定により行われているが、本研究ではより高感度な 光学的スピン検出を行った。

単一のカーボンナノチューブの発光を検出するために、レーザー走査型共焦点分光顕微 鏡を作製し、シリコン基板に溝を作製して架橋させたカーボンナノチューブのフォトルミ ネッセンス像と発光スペクトルを図 4-1 に示す。その結果、シリコン基板ではなくカーボン ナノチューブからの光励起発光を 1,370nm 付近に確認した。

<sup>&</sup>lt;sup>45</sup> 科研費「カーボンナノチューブにおける電子スピンダイナミクスの光検出」研究成果報告書 (https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-21684016/21684016seika.pdf)



図 4-1 レーザー走査型共焦点分光顕微鏡によるシリコン基板と単一カーボンナノチューブの (a) フォトルミネセンス像と(b) 発光スペクトル。

# ②単層カーボンナノチューブデバイスにおける励起子の電界制御46

①で発光スペクトルを測定した系において、カーボンナノチューブに電界をかけて発光 波長変化を測定した。その結果、10V/μm程度以上の電界で長波長シフトを確認した。種々 のカイラリティーを持ったカーボンナノチューブで同様の測定を行ったところ、長波長シ フトは理論的に予測されたシュタルク効果<sup>47</sup>とよく一致した。

シリコン・オン・インシュレータ基板のトップシリコン層を熱酸化して局所ゲートとした デバイスを作製し、交流電圧印加時のフォトルミネセンスを測定した。その結果、低周波の 交流電圧では発光強度が減衰し、周波数が増加すると発光強度は回復した。また、交流電圧 の符号が変わるときにのみ発光し、飽和周波数は励起光強度に比例して増加した。これらの 現象は、光励起されたキャリアが非発光緩和を起こし、電圧反転時にキャリアが電極に押し 出されることによって生じるというモデルを提案した。交流電圧による光パルス列の生成 を図 4-2 に示す<sup>[1]</sup>。



図 4-2 交流電圧による光パルス列の生成。a:印加した交流電圧。Va=+1.2V、Vb=-1.8V、 周波数は 5,011Hz、b:PL 強度。1,440~1,490nmの範囲の発光を測定。

<sup>46</sup> 科研費「単層カーボンナノチューブデバイスにおける励起子の電界制御」研究成果報告書

<sup>(</sup>https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PROJECT-24340066/24340066seika.pdf)

<sup>&</sup>lt;sup>47</sup> 原子や分子に一様な外部電場をかけた時に、スペクトルが変化する現象のこと。

同様の測定系において、ゲート電圧によりトリオン<sup>48</sup>が生成した。ゲート電圧を変化させたときのフォトルミネセンスの変化を図 4-3 に示す<sup>[2]</sup>。図 4-3(a)で1.02eV 付近の強い発光は励起子の発光で、ゲート電圧が±0.8V 以上では減衰している。0.9eV 付近の弱い発光は、 K 点励起子による発光であり、0.85eV 付近に見られ、ゲート電圧が 0V では発光せず、±0.5V 以上のゲート電圧を印加することによって生じている弱い発光(図 4-3(a)では上下に分かれている)がトリオンによる発光と考えられた。



図 4-3 ゲート電圧によるフォトルミネセンス強度の変化。(a)励起エネルギーは 1.60eV で、300 μ W を使用。ゲート電圧は 40mV/sec で走査した。(b)はピーク面積のゲート電圧依存 性、(c)はゲート電圧によるブルーシフトの大きさを示す。

# ③単ーカーボンナノチューブの円二色性49

カーボンナノチューブには右巻きと左巻きがあり、それらは鏡像異性体で直径、密度、単 位格子中の原子数、バンドギャップエネルギーなどほとんどの物性が同じであるが、光物性 においては旋光性や円二色性の出ることが理論的に指摘されている。ところが、種々のカー ボンナノチューブが混在する状況では、これらの現象を確認することができなかった。そこ で、単一架橋カーボンナノチューブを用いて、フォトルミネセンスの波長依存性、角度依存 性、カイラル角依存性などを調査した。右円偏光と左円偏光で励起した際のスペクトルを図 4-4に示す<sup>[3]</sup>。その結果、強度比が約 2.5 倍となっており、大きな円二色性が見られた。

<sup>&</sup>lt;sup>48</sup>トリオン(trion)は、荷電励起子と訳され、電子と正孔が強く束縛された励起子、あるいは励起子と電子 (又は正孔)が束縛されたもののこと。室温でも安定して形成される。 (参考:http://katogroup.riken.jp/ja/trions.html)

<sup>49</sup> 科研費「単一の単層カーボンナノチューブにおける円二色性」研究成果報告書



図 4-4 単一カーボンナノチューブのフォトルミネセンススペクトル。赤線は右円偏光で励 起、青線は左円偏光で励起した際のスペクトル。励起波長は 782nm、励起強度 26mW、入射角度 +20 度、カーボンナノチューブのカイラリティーは(9,7)。

さらに、励起光の入射角度依存性を図 4-5 に示す<sup>[3]</sup>。円二色性は、励起光の入射角度によって右円偏光、左円偏光それぞれ様々に変化した。



図 4-5 円二色性の励起光入射角度依存性。(a)と(b)は、入射角度±40度でのフォトルミネセンススペクトル。赤線が右円偏光、青線が左円偏光で励起。グラフ内の図はそれらの画像を示す。(c)と(d)は、フォトルミネセンススペクトルの入射角度依存性。(e)は右円偏光(赤線)と左円偏光(青線)で励起した際の積算強度の入射角度依存性。(f)は(e)から計算した偏極度。励起波長は780nm、励起強度 2mW。

# ④カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器の光結合<sup>50</sup>

カーボンナノチューブとフォトニック結晶を組み合わせたナノスケール光集積回路への 第一歩として、単層カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器の光結合に取り組ん だ。

フォトニック結晶として、シリコン・オン・インシュレータ基板に周期的に穴を開けたものを使用し、共振器として光を閉じ込めるため、中央部に未加工部(欠陥に相当)を設けた。 これに界面活性剤でカーボンナノチューブを分散した溶液をスピンコート法で塗布した。 この試料のフォトルミネセンススペクトル、フォトニック結晶共振器の電子顕微鏡写真と フォトルミネセンス強度の面内分布を図 4-6 に示す<sup>[4]</sup>。フォトニック結晶を加工する際に 設計したとおり、1,400nm付近に発光ピークが見られ、カーボンナノチューブとフォトニッ ク結晶共振器が相互作用していることが示された。また、フォトニック結晶共振器による発 光強度増強率は、約 50 倍と見積もられた。



図 4-6 カーボンナノチューブとフォトニック結晶共振器の光結合。(a)フォトルミネセンス スペクトル。赤線は共振器有り、青線は共振器無し。(b)フォトニック結晶共振器の電子顕微鏡 写真。穴の間隔は 382nm、深さ 104nm、中央部に穴がない箇所(=欠陥。3 個分)がある。 (c)フォトルミネセンス強度の面内分布。欠陥に対応して強度が大きくなっている。

シリコン微小ディスク共振器と単一カーボンナノチューブの光結合を試みた。電子ビー ムリソグラフィーとフォトリソグラフ法にて図 4-7(a)に示すシリコン微小ディスク共振器 を作製した。ドーナツ状の溝の外側に微小な触媒領域を形成し、これを起点として化学気相 成長法にて単層カーボンナノチューブを合成した。ドーナツ状の溝の上を架橋したカーボ ンナノチューブの SEM 像を図 4-7(b)に示す。架橋したカーボンナノチューブに波長 771nm 励起のフォトルミネセンスイメージを図 4-7(c)に示す<sup>[5]</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup> 総務省 ICT イノベーションフォーラム 2013 (2013/10/1) 予稿集 C-21 カーボンナノチューブとフォトニ ック結晶共振器の光結合 (http://www.soumu.go.jp/main\_content/000256573.pdf)



図 4-7 シリコン微小ディスク共振器と単一カーボンナノチューブの光結合。 (a)シリコン微小ディスク共振器の SEM 画像。ドーナツ状の溝が形成されている。(b)単一架橋 カーボンナノチューブの SEM 画像。左方の触媒から成長したカーボンナノチューブが溝の上を 架橋している。(c)微小ディスク共振器による WGM 波長におけるフォトルミネセンスイメージ。

カーボンナノチューブからの発光が、共振器内を周回し伝搬するウィスパリングギャラ リーモード(WGM)に結合し、共振器の端部から光が漏れてリング状に発光していることから、 カーボンナノチューブからの光がシリコン微小ディスク共振器と光結合していることが示 された。

# ⑤カーボンナノチューブ単一光子源51

単一の架橋カーボンナノチューブにおける単一光子発生の可能性の検証に取り組んだ。 カイラリティーが分かっているカーボンナノチューブの励起子拡散と励起子ー励起子消滅 過程の定量的な評価を行った。励起強度とフォトルミネセンス強度の関係を図 4-8 に示す

この結果、高励起強度領域では励起子緩和は、励起子一励起子消滅過程が支配的になって おり、そのレートは励起子密度の3乗に比例していることが明らかになった。通常、2粒子 の散乱過程は密度の2乗に比例するが、カーボンナノチューブで三乗に比例することは、単 一光子発生に有利な系であるといえる。

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup> キヤノン財団第 5 回研究助成プログラム「産業基盤の創生」の「カーボンナノチューブ単一光子源」研 究成果報告書 (http://www.canon-foundation.jp/common/pdf/aid\_awardees/5/2\_katou\_cfk5.pdf)





## ⑥ナノビーム<sup>52</sup>共振器<sup>[7]</sup>

フォトニック結晶ナノビーム共振器を作製し、単一の架橋カーボンナノチューブと高効率な光結合を実現させた。

ビーム部分に形成した一定の周期の穴による導波路を伝搬する光は、Bragg 反射を起こし て進行するが、部分的に周期を変えると Bragg 反射が乱れて光が閉じ込められ、共振器が形 成される。穴の周期と変調の程度を調整し、空気中で単一の架橋カーボンナノチューブから の発光を閉じ込めるナノビーム共振器を設計した。作製したフォトニック結晶ナノビーム 共振器の電子顕微鏡写真と空気モードの電界分布を図 4-9 に示す。



図 4-9 フォトニック結晶ナノビーム共振器の電子顕微鏡写真。(a)ビーム幅は 670nm、穴の 周期は 430nm で、中央部分の周期が 1.16 倍になっている。穴の大きさは 550nm×220nm。 (b)空気モードの電界分布。

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup> ビーム (beam) は、梁(はり) のことである。シリコン基板に穴を開け、そこに梁を渡すようにシリコン結晶 を残した構造で、梁の幅が 1 µ m 以下のためナノビームと呼ばれる。

図 4-9 のフォトニック結晶ナノビーム共振器に、1 本のカーボンナノチューブを架橋させ、顕微フォトルミネセンスのスペクトルにより光結合効率を評価した。得られたフォトル ミネセンススペクトルを図 4-10 に示す。



図 4-10 カーボンナノチューブのフォトルミネセンススペクトルとナノビーム共振器と光結合 により増強されたフォトルミネセンススペクトル。a は共振により増強されたスペクトル。b は 強度の低い部分の拡大図。赤の破線がカーボンナノチューブのフォトルミネセンススペクト ル。

これによると、ナノビーム共振器により鋭く共振していることが分かり、共振の鋭さを示す Q 値は約 2,000 となった。また、カーボンナノチューブからの発光のほぼ全てが共振器 モードに結合したことを示しており、結合効率は 85%以上と推定された。

### (2) 海外での共同研究の状況

カーボンナノチューブを使ったフォトエレクトロニクスの研究は、国際的には、ドイツで 盛んに行われている。米国ではロスアラモス研究所などで実施している。

ロスアラモス研究所と共同研究を行っており、ロスアラモス研究所でドーピングしたカ ーボンナノチューブを準備し、加藤研究室でフォトニック結晶と結合させるといった研究 分担をしている。

### 4.1.2 研究成果の波及と展望

## (1)科学技術への波及と展望

電子ビームリソグラフィーやドライエッチング、フォトリソグラフィーなどの微細加工

技術を用いて、マイクロメーターレベルの光構造を形成する技術と、微細な触媒領域の作製 と化学気相成長法により単独のカーボンナノチューブを合成する技術、及び微小領域でフ ォトルミネセンスを発生させ検知するレーザー走査型共焦点分光顕微鏡測定技術で、微小 デバイスの作製から測定・解析までを一貫して行った。

カーボンナノチューブは、化合物半導体と比較して結晶シリコンとの相性が良く、結晶シ リコン上で合成したカーボンナノチューブを光源とする光集積回路の作製など、シリコン フォトニクスでの応用の可能性を示した。単一光子発生に重要な現象である励起子ー励起 子消滅過程が、一次元系であるカーボンナノチューブでは特に効率良く生じ、2粒子の散乱 過程は密度の2乗に比例するのに対し、カーボンナノチューブでは3乗に比例するため、 単一光子発生に有利な系である。また、清浄なカーボンナノチューブの架橋構造に対する光 子相関測定により、室温で単一光子が発生していることを実証した。

シリコン微小ディスク共振器を作製し、カーボンナノチューブと光結合できることを示 したことは、カーボンナノチューブ光素子とフォトニック結晶光回路を組み合わせたナノ スケール光集積回路への第一歩といえる。さらに、荷電励起子トリオンの生成を実験的に示 し、励起子やトリオンのスピンを活用したスピントロニクスへの応用にも取り組んだ。

基礎的物性の理論値を実証する研究であり、研究成果の実用化には更に時間が掛かると考えられるが、将来が有望な研究分野を切り開いている。

#### (2) 社会・経済への波及と展望

単一の単層カーボンナノチューブを応用した電子デバイスや発光デバイスの研究から、 室温で単一光子の発生を実証し、量子通信、量子暗号、量子コンピューターなどの単一光子 光源としての応用や、オンチップ光回路などのオプトエレクトロニクス集積回路への応用 が考えられる。これにより、高速・低ノイズのデバイスとして応用され、コンピューターや 通信機器の分野の高速化・大容量化が図られる。

#### (3) その他特筆すべき事項

加藤は、さきがけ研究開始時はスタンフォード大学、終了時は東京大学、そして追跡調査 時点では理化学研究所と研究拠点を移している。その都度、研究環境の整備が必要になり、 時間的ロスもあったと推察するが、特徴的で先鋭的な研究を積み重ねている。

企業からの研究助成金はキヤノン財団(1,000万円以上)のほかに、のべ17の企業や公益 財団から研究助成を受けており、産業界からも注目されている研究であることがうかがえ る。

#### 引用文献

[1] Jiang M., Kumamoto Y., Ishii A., Yoshida M., Shimada T., Kato Y.K. "Gatecontrolled generation of optical pulse trains using individual carbon nanotubes", Nature Communications, 2015, 6, 6335.

- [2] Yoshida M., Popert A., Kato Y.K. "Gate-voltage induced trions in suspended carbon nanotubes", Physical Review B, 2016, 93(4), 041402.
- [3] Yokoyama A., Yoshida M., Ishii A., Kato Y.K. "Giant circular dichroism in individual carbon nanotubes induced by extrinsic chirality", Physical Review X, 2014, 4(1), 011005.
- [4] Watahiki R., Shimada T., Zhao P., Chiashi S., Iwamoto S., Arakawa Y., Maruyama S., Kato Y.K. "Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities", Applied Physics Letters, 2012, 101(14), 141124.
- [5] Imamura S., Watahiki R., Miura R., Shimada T., Kato Y.K. "Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators" Applied Physics Letters, 2013, 102(16), 161102.
- [6] Ishii A., Yoshida M., Kato Y.K. "Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes", Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2015, 91(12), 125427.
- [7] Miura R., Imamura S., Ohta R., Ishii A., Liu X., Shimada T., Iwamoto S., Arakawa Y., Kato Y.K. "Ultralow mode-volume photonic crystal nanobeam cavities for high-efficiency coupling to individual carbon nanotube emitters", Nature Communications, 2014, 5, 5580.

# 4.2 超分子色素モジュールによる高機能光学材料の創製(矢貝 史樹)

# 4.2.1 研究の概要

## (1)研究テーマの状況(国内)

さきがけ期間中に得られた様々な「分子の集め方で機能が変わる」という事象をベースと して、研究終了後は、主に以下の三つの活動を柱として超分子に関する研究を継続している。 ①CREST の研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」(研 究総括:豊田工業大学特任教授山口真史)の研究課題「革新的塗布型材料による有機薄 膜太陽電池の構築」(研究代表者:奈良先端科学技術大学院大学教授山田容子、2010年 度~2015年度)の分担者としての活動(代表者と分担者4名はいずれも、本研究領域「物 質と光作用」の第一期(2006年度~2009年度)卒業生である。)

- ②科研費若手研究(A)「超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築と力学的刺激応答材料の創発」及び同基盤研究(B)「メカノセンシティブナノ集積システムの創製」などの研究代表者としての活動
- ③科研費新学術領域研究(研究領域提案型)の研究領域「π造形科学:電子と構造のダイナ ミズム制御による新機能創出」(領域代表者:東京工業大学・資源化学研究所教授 福島 孝典)における、研究項目 A02(πシステム造形)の研究課題「複合アセンブリーπ造形 システム」の研究代表者として、及び総括班のメンバーとしての活動

# ①CREST「革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築」<sup>[1,2],53,54</sup>

超分子を用いた塗布型有機薄膜太陽電池を開発した。超分子を構成する単位分子は、有機 半導体であるアルキル鎖置換オリゴチオフェンに水素結合部位を持つバルビツール酸を結 合させたものである(図 4-11 a)の2)。この化合物は、ハロゲン系有機溶媒中でロゼットを 形成し、さらにナノ構造化してロッド状になる(図 4-11 a)の右)。この化合物をフラーレン 誘導体(PC<sub>61</sub>BM や PC<sub>71</sub>BM)と有機溶媒中で混合し、スピンコートすることによってバルクヘテ ロ型有機薄膜太陽電池を作製した。化合物の構造や薄膜形成条件を検討した結果、チオフェ ンの数が5個の2と PC<sub>71</sub>BM の組合せで、薄膜形成後に80℃で10分アニールしたもので変換 効率が3.01%を示した。この太陽電池の内部量子効率を見積もったところ96.9%となり、吸 収したフォトンのほぼ全てが光電流に変換されていることが分かった。さらに、2にベンゾ チオフェンを結合させた化合物と PC<sub>61</sub>BM の組合せでは、アニールしないもので変換効率

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup> CREST 研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」の研究課題「革新的塗布 型材料による有機薄膜太陽電池の構築」(研究代表者:山田容子、2010年10月~2016年3月)研究終了 報告書

<sup>(</sup>https://www.jst.go.jp/kisoken/crest/research/s-

houkoku/sh\_h27/JST\_1111075\_10101586\_2015\_PER.pdf)

<sup>&</sup>lt;sup>54</sup>千葉大学ニュースリリース「分子の集まり方をコントロール 低コストの太陽電池実現へ前進」 2017/02/21 (http://www.chiba-u.ac.jp/others/topics/publicity/press/files/20160223bunshi.pdf)

3.12%となった。



図 4-11 a)チオフェンにアルキル基を結合させたバルビツール酸置換オリゴチオフェンの 自己組織化。b)溶液中で形成されたカラム状集合体。c)アニールによるナノロッドの成長。 d)アニールによる太陽電池特性の改善。

# ②超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築と力学的刺激応答材料の創発<sup>[3],55</sup>

不安定な準安定構造を集合した分子に取らせることで、力学的刺激により発光色が変化 するメカノクロミック発光材料の設計指針を示し、イメージングデバイスへの応用の可能 性を示した。

オリゴフェニレンビニレンの片端にアミノ基を介して疎水性の長鎖アルキル基を、他端 にカルボキシル基を介して親水性のオリゴエーテル鎖を結合させた分子は、両親溶媒性の 双極子発光分子である(図 4-12b の 1)。この分子の充填構造は、双極子モーメントの向きが そろった準安定状態となっている(図 4-12a)。これをガラス板に塗布し、薄膜に UV 光を当 てると黄色に発光した(図 4-12d の一番左)。この薄膜にカバーガラスを当て上から軽く押 しつぶすとオレンジ色に変化した(図 4-12d の左から二番目)。この物質は、偏光顕微鏡観察 によりスメクチック液晶であることが分かった。さらに、強くこすると黄緑色に変化した (図 4-12d の左から三番目)。この物質は流動性がなく、結晶化していた。この物質を 50℃ でアニールすると青緑色に変化した(図 4-12d の一番右)。

<sup>&</sup>lt;sup>55</sup> 科研費助成事業 研究成果報告書「超分子エンジニアリングによる準安定集積構造の構築と力学的刺激応 答材料の創発」(https://kaken.nii.ac.jp/ja/file/KAKENHI-PR0JECT-24685022/24685022seika.pdf)



d:UV(365nm)照射下での1の薄膜の刺激応答による発光色の変化の写真(8mm角)。

液晶相の一部を強くこするとその部分のみが結晶化し、結晶化部分はゆっくりと広がった。同様に結晶片を接触させても結晶化が促進された。しかし、液晶相にリチウム塩を作用 させると液晶相が安定化するため、結晶片を接触させても結晶化しないことが分かった。す なわち、リチウム塩が相転移を制御し、特定の分子を接触させることで情報の読み出しがで きる「分子デコーダー」をキーとするセキュリティデバイスへの応用の可能性が提案され、 実験的に実証された。

# ③複合アセンブリーπ造形システム<sup>[4, 5], 56, 57</sup>

水素結合と芳香環相互作用による自己組織化によって、ナノロッドとナノリングを作製 した。これらを構成する単位分子は、ナフタレンに多重水素結合するバルビツール酸と長鎖

<sup>&</sup>lt;sup>56</sup>千葉大学ニュースリリース「光でほどけるらせん状人口ナノ線維の開発に成功」(2017/05/08) (http://www.chiba-u.ac.jp/general/publicity/press/files/2017/20170510fiber.pdf)

<sup>57</sup> 矢貝史樹「光でらせん構造が解ける超分子線維」化学, 2017, 72(11), 39-44.

アルキル基を結合させた2種類の分子(図4-13の1と2)である。どちらの分子もバルビツ ール酸を内側に向けて、水素結合により6分子が集まって花びらのようなロゼット(図4-13 のHomomeric rosette)を形成する。1の場合は、少しずつずれながら積層し、次第に湾曲し て多くがリング状になった。リングの直径が30nmのナノリングである。2の場合は、ずれ ることなく face to face で積層して、ナノロッドを形成した。



図 4-13 自己組織化によるナノロッドとナノリングの生成の概念図

1のナフタレンと長鎖アルキル基の間にアゾベンゼンを導入した分子3は、自己集合によ りらせん状の構造体を形成した。この構造体に紫外線を照射すると、分子中のアゾベンゼン がシス体からトランス体に構造が変化することより、らせん状の構造体の湾曲が失われ線 状の構造体へと変化した(図 4-14)。





図 4-14 紫外線照射による線維構造の変化(原子間力顕微鏡による観察)

## (2) 海外での共同研究の状況

スマートナノ線維<sup>58</sup>の研究は、海外では欧州で盛んに行われている。特に、オランダ、ド イツ、イギリス、スイスで盛んである。その他、米国やインドでも行われている。

海外での共同研究機関としては、ヴュルツブルク大学(ドイツ)、マックスプランク/コロ イド・界面科学研究所(ドイツ)、キール大学(ドイツ)、原子力・代替エネルギー庁(フラン ス)、インド科学・工業研究評議会-学際的科学技術国立研究所(インド)などがある。

## 4.2.2 研究成果の波及と展望

#### (1)科学技術への波及と展望

塗布法による有機薄膜太陽電池に関する研究では、水素結合などの方向性を持つ分子間 相互作用を利用して有機半導体材料のナノ構造を制御し、バルクヘテロ型太陽電池の性能 向上のための材料設計の指針を与える研究を行った。π-πスタッキング相互作用やファン デルワールス相互作用により自発的に積層してできた一次元カラム構造は、長鎖アルキル 鎖を排除することにより、優れた電荷分離・キャリア輸送媒体となる、といった新たな概念 を提案した。

機械的刺激に応答する多色発光材料の開発については、熱力学的に非平衡な準安定状態 を意図的に作り出し、「押す」や「こする」といった外部からの機械的刺激によって多様な

<sup>58</sup>線維は、医学分野及び生物学分野で使われる用語。生体内の組織を表す際に使用される。

色に発色するメカノクロミック発光材料の研究を進めた。これまで報告されているメカノ クロミック発光材料のほとんどが、偶然見いだされたものであったが、矢貝は「準安定状態 の利用」という合理的な設計指針によってメカノクロミック材料を提示した。また、ある特 定の分子を「鍵」とするセキュリティシステムへの応用も実証された。

超分子ポリマーは、水素結合やファンデルワールス力などの弱い結合によって形成され ており、モノマー同士の結合の可逆性や内部構造の秩序性によって、豊かな刺激応答性や構 造特異性を示すことから、注目を集めているナノ材料である。今回、明確な高次構造を持つ 超分子ポリマーの構築に成功し、さらに外部刺激によってナノレベルで構造変化させるこ とに初めて成功しており、当該領域の進展に大きな影響を及ぼすと予想される。

### (2) 社会・経済への波及と展望

有機薄膜太陽電池の研究に関しては、変換効率は結晶シリコンなどと比較すると低いが、 塗布法という点で注目される。

また、メカノクロミック発光材料の研究に関しては、同様の分子デザインを様々な発光材 料に適用可能と考えられる。

らせん状人工ナノ線維については、紫外線照射によってらせんを解くことができること から、らせんに内包した物質を必要なタイミングで放出することができ、ドラッグデリバリ ーへの応用が考えられる。また、人工ナノ線維の製造技術は、生体に見られる精緻な構造を 持つ微小材料を人工的に構築することにつながる可能性を持っている。

## (3) その他特筆すべき事項

矢貝は研究終了後、2011 年から 2017 年(調査時点)の間に、国内外の国際学会における招 待講演実績が 19回と多く、特に 2016 年には 7回を数えている。

引用文献

- [1] Yagai S., Suzuki M., Lin X., Gushiken M., Noguchi T., Karatsu T., Kitamura A., Saeki A., Seki S., Kikkawa Y., Tani Y., Nakayama K.-I. "Supramolecular engineering of oligothiophene nanorods without insulators: Hierarchical association of rosettes and photovoltaic properties", Chemistry - A European Journal, 2014, 20(49), 16128-16137.
- [2] Lin X., Suzuki M., Gushiken M., Yamauchi M., Karatsu T., Kizaki T., Tani Y., Nakayama K.-I., Suzuki M., Yamada H., Kajitani T., Fukushima T., Kikkawa Y., Yagai S. "High-fidelity self-assembly pathways for hydrogen-bonding molecular semiconductors", Scientific Reports, 2017, 7, 43098.
- [3] Yagai S., Okamura S., Nakano Y., Yamauchi M., Kishikawa K., Karatsu T., Kitamura A., Ueno A., Kuzuhara D., Yamada H., Seki T., Ito H. "Design amphiphilic dipolar  $\pi$ -systems for stimuli-responsive luminescent materials using metastable states", 2014, Nature Communications, 2014, 5, 4013.
- [4] Aratsu K., Prabhu D.D., Iwawaki H., Lin X., Yamauchi M., Karatsu T., Yagai S. "Self-sorting regioisomers through the hierarchical organization of hydrogen-

bonded rosettes", Chemical Communications, 2016, 52(53), 8211-8214.

[5] Adhikari, B., Yamada, Y., Yamauchi, M., Wakita, K., Lin, X., Aratsu, K., Ohba, T., Karatsu, T., Hollamby, M., Shimizu, N., Takagi, H., Haruki, R., Adachi, S., Yagai S. "Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibers", Nature Communications, 2017, 8, 15254.

# 4.3 光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製(所 裕子)

### 4.3.1 研究の概要

#### (1)研究テーマの状況(国内)

さきがけでは、光、磁場、電場といった外場によって誘起される金属錯体の相転移につい て研究し、新たな光誘起相転移現象を見いだした。その後、この研究は最先端・次世代研究 開発支援プログラム(NEXT)「光と相転移の相関による新しい光変換機構の検索」(2010 年度 ~2013 年度)に引き継がれた。さらに、2014 年度からは科研費若手研究(A)「双安定性を利 用した新規機能性相転移物質の開発」及び 2016 年度からは科研費新学術領域研究(研究領 域提案型)「アシンメトリック配位磁性化合物の創出」へと継続されている。

所の研究の強みとしては、理論・計算による物質の設計、合成、また物性測定及び解析といった一連の研究を実施している点にある。

#### ①負の熱膨張を示すシアノ金属錯体薄膜の作製[1]

界面活性剤(ポリエチレングリコールモノラウレート)を用いた合成法により、サブミク ロンサイズのルビジウム・マンガン・鉄・ヘキサシアノ金属錯体 Rb<sub>0.97</sub>Mn [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>0.99</sub>・0.3H<sub>2</sub>O を新規合成し、この錯体の揮発溶液分散液を石英ガラス上にスピンコートすることにより 厚さ 1µm 以下の薄膜を作製した。得られた RbMnFe シアノ錯体薄膜は、温度によって高温 相(Mn<sup>II</sup>-NC-Fe<sup>III</sup>)と低温相(Mn<sup>III</sup>-NC-Fe<sup>III</sup>)の間で電荷移動誘起相転移を示した。X 線回折によ り高温相(立方晶系)と低温相(正方晶系)の格子定数の温度変化を調べた結果、低温相が 15-300K という広い温度範囲で、温度を上げると体積が収縮する負の熱膨張を示すことを見い だした(図 4-15)。負の熱膨張を示す薄膜錯体材料は、本例が初めてである。さらに、RbMnFe シアノ錯体のフォノンモードという観点から検討を進めたところ、シアノ基の秤動モード 及び並進モードが負の熱膨張の起源となる可能性を提案した。



図 4-15 負熱膨張を示す RbMnFe シアノ錯体の結晶イメージとサブミクロン結晶写真と分散 液(左)。低温相の c 軸格子定数の温度依存性(右)。

# ②室温近傍で光誘起電荷移動転移を示すオクタシアノ錯体<sup>[2]</sup>

CuMo オクタシアノ錯体[Cu<sup>II</sup> (cyclam)]<sub>2</sub>[Mo<sup>IV</sup> (CN)<sub>8</sub>]・10H<sub>2</sub>O (cyclam= 1, 4, 8, 11tetraazacyclodecane)は、Cu<sup>II</sup> (S=1/2)と Mo<sup>IV</sup> (S=0)がシアノ基で架橋された 2 次元ネットワーク構造 体である。この錯体に室温近傍で青色光(410nm)を照射すると、Mo<sup>IV</sup>から Cu<sup>II</sup>への光誘起電荷 移動転移が生じ、[Cu<sup>II</sup> (cyclam)]<sub>2-x</sub>[Cu<sup>II</sup> (cyclam)]<sub>x</sub>[Mo<sup>IV</sup> (CN)<sub>8</sub>]<sub>1-x</sub>[Mo<sup>V</sup> (CN)8]<sub>x</sub>・10H<sub>2</sub>O (x=0. 4)と なることを見いだした。また、この錯体の光誘起状態は、温度によって異なり、分オーダー の長い緩和時間で初期状態に戻る、特徴的な振る舞いを明らかにした(図 4-16)。この緩和 現象の活性化エネルギー(*Ea*)を求めたところ 4,002±188cm<sup>-1</sup>となり、典型的な光誘起スピ ンクロスオーバ効果(*Ea*~1,000cm<sup>-1</sup>)に対して4倍程度大きく、そのため室温近傍で光誘起電 荷移動転移が発現したと考えられる。



図 4-16 CuMo オクタシアノ錯体の結晶構造(上)と室温近傍における光誘起相の緩和挙動(下)

### ③高い磁気相転移温度を示すオクタシアノ磁性錯体<sup>[3]</sup>

8 配位のシアノ錯体[Nb<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sup>4</sup>とバナジウムイオン(V<sup>II</sup>)を組み合わせた三次元ネットワ ーク構造体が、210K という高い磁気相転移を示した。210K という温度は、オクタシアノ磁 性錯体の磁気相転移温度としてはこれまでで最も高い温度である。高い磁気相転移温度と なった要因として、オクタシアノニオブが 8 配位と高い配位数を有していること、広がった 4d 軌道を持つ Nb と 3d 軌道のエネルギー準位が高い V<sup>II</sup>との間に、強い超交換相互作用が働 いたことによると考えられる。

## ④光と磁気と誘電性の共存による相関現象を示す金属錯体

3次元ネットワーク構造体であるオクタシアノ鉄系シアノ系スピン転移錯体において、光 誘起スピン転移現象に基づく強磁性を世界で初めて観測することに貢献した<sup>[4]</sup>。また、FeNb シアノ錯体系にキラル構造を組み込み、光磁性スイッチング機構としては光誘起スピン転 移現象を利用し、第2高調波の偏光面を光で制御する、光と磁気と誘電性による相関現象の 初観測に貢献した<sup>[5]</sup>。具体的には、三次元ネットワーク構造を有するオクタシアノ鉄系シア ノ錯体に、低温で 473nm と 785nm のレーザー光を交互に照射することにより光誘起スピン 転移現象を誘起し、二つの光強磁性状態間での可逆的な光スイッチングを発現させた。

### ⑤湿度で相転移挙動が変化する金属錯体<sup>[6]</sup>

コバルト(Co)とタングステン(W)がシアノ基(CN)で架橋した 3 次元ネットワーク構造体で ある CoW シアノ錯体材料において、化学的外部刺激である湿度を用いてスイッチング挙動 を制御することを試みた(図 4-17)。具体的には、相対湿度を 5%-100%の間で変化させた雰 囲気下で温度を変化させて相転移挙動を調べると、湿度が低いほど温度ヒステリシスが大 きくなるという系統的な振る舞いが観測された。この現象は、湿度変化によって CoW シアノ 錯体結晶内の水分子の数が変わることにより内部圧力が変化し、転移エンタルピー及び転 移エントロピーなどの熱力学的パラメータが変化したためと考えられる。



図 4-17 CoW オクタシアノ錯体の結晶構造(左)と格子定数の湿度依存性(左)

### ⑥ラムダ型五酸化三チタンの合成法及び粒径制御法の開発

ラムダ型五酸化三チタンは、金属酸化物として唯一室温で光誘起金属-半導体転移を示し、 環境に優しい次世代光記録材料として期待を集めているが、ナノ微粒子形状(約 20nm)のラ ムダ型五酸化三チタンの合成にはコストがかかる問題があった。また、記録材料としては粒 子サイズが小さいほど記録密度が高くなることから、より小さなサイズのラムダ型五酸化 三チタンが求められていた。これに対して安価で簡易的なゾルゲル法を用いて、最小サイズ 8±2nm というラムダ型五酸化三チタンのナノ微粒子を合成した(図 4-18)<sup>59</sup>。さらに、粒子 サイズに焼成温度が大きく依存することを明らかにした。

<sup>&</sup>lt;sup>59</sup> Nasu T., Tokoro H., Tanaka K., Hakoe F., Namai A., Ohkoshi S. "Sol-gel synthesis of nanosized λ-Ti<sub>3</sub>0<sub>5</sub> crystals", Materials Science and Engineering, 2014, 54, 012008.



図 4-18 焼成温度を変えて合成した試料の粉末 X 線回折パターンとリートベルト解析。 焼成温度 (a) 1, 123℃、(b) 1, 133℃、(c) 1, 143℃、(d) 1, 153℃、(e) 1, 163℃、(f) 1, 173℃。

# ⑦外場による制御可能な双安定性酸化物<sup>[7]</sup>

ルチル型二酸化チタン酸化物を水素雰囲気下にて高温焼成することにより、ストライプ 型ラムダ五酸化三チタンを合成した。このストライプ型ラムダ五酸化三チタンにおいて室 温で 60 MPa (約 590 気圧)という低い圧力を印加すると、ラムダ相からベータ相への圧力誘 起相転移を観測した。圧力で生成されたベータ相は、500K に加熱すると再びラムダ相に転 移し、室温に戻しても安定に存在することを確認した。この物質では、ベータ相からラムダ 相への転移の際には 230 kJ/L という大きな熱エネルギーを吸収し、ラムダ相からベータ相 への圧力による転移では吸収した熱エネルギーを放出することから、蓄熱材として応用が 期待される。また、ベータ相からラムダ相への相転移は、加熱だけでなく、0.4A/mm<sup>2</sup>の電流 を流すことでも誘起され(図 4-19)、また、410nm のレーザー光を照射することでも相転移す ることを確認した(図 4-20)。多様な外部刺激により可逆的にスイッチング特性を示すマル チ外場応答材料である。



図 4-19 ラムダ相とベータ相の電流-圧力による可逆的スイッチング。(左)電流印加前の Xray diffraction pattern (XRD) パターン。圧力で生成されたベータ相のピークが観測され た。(右)電流印加後の XRD パターン。電流により誘起されたラムダ相のピークが観測された。



図 4-20 ラムダ相とベータ相の間の圧力と光誘起相転移。(a)合成直後のラムダ相の写真、 (b)圧力印加によるベータ相の写真、(c)410nm レーザー照射後の写真。様々な条件で光照射を 行った(光照射時間:エリア1に3秒、2に5秒、3に20秒、4に15秒)。

### (2) 海外での共同研究の状況

主として、欧州の大学・研究機関と連携し、自らが合成した試料の提供や、共同研究先が 合成した物質の物性測定を行っている。測定方法の指導のために渡欧することもあるとの ことである。連携先としては、レンヌ大学(フランス)、ボルドー大学(フランス)、ベルサイ ユ大学(フランス)、グルノーブル大学(フランス)、バレンシア大学(スペイン)、ヤゲロニア 大学(ポーランド)、及びフロリダ大学(米国)がある。

# 4.3.2 研究成果の波及と展望

#### (1)科学技術への波及と展望

相転移現象を利用したゼロ熱膨張(ZTE)材料及び負の熱膨張(NTE)材料は、宇宙材料、精密 機械、電気回路など、微細な形状管理が必要な分野、及び熱膨張による形状変化が問題とな る分野に活用される可能性がある。また、室温で生じる緩和時間の長い光誘起電荷移動転移 は、光学機能材料の分野において重要な高温光スイッチング材料としての実用化に向けた 科学的知見を提供する。

ゾルゲル法で作製した粒径 8±2nm のラムダ型五酸化三チタンナノ粒子は、次世代光記録

材料として期待され、企業からの問合せも受けている。これまで 20nm 程度であった記録材 料粒子のサイズが 8nm と小さくなると、記録密度を高くすることができるためである。ま た、ラムダ型五酸化三チタンは金属導体であり、ベータ型五酸化三チタンは半導体であるた め、感圧導電率センサや感圧式光センサとしての応用の可能性も考えられる。

### (2) 社会・経済への波及と展望

ストライプ型ラムダ型五酸化三チタンの蓄熱材料については、固体材料であるため取扱 いがしやすく、可逆的に蓄熱と放熱ができるため、蓄エネルギー材料として有望である。

また、酸化チタンは、環境に優しく、埋蔵量も豊富で資源的にも恵まれた材料であり、原 価材料コストも低いことから、今後の展開が期待される材料である。

#### (3) その他特筆すべき事項

研究終了後、研究成果に関して日本経済新聞(電子版を含む)や化学工業日報などに掲載 された回数が 70 件と多く、注目されている。

## 引用文献

- [1] Tokoro H., Nakagawa K., Imoto K., Hakoe F., Ohkoshi S. "Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer", Chemistry of Materials, 2012, 24(7), 1324-1330.
- [2] Umeta Y., Tokoro H., Ozaki N., Ohkoshi S. "Room-temperature thermally induced relaxation effect in a two-dimensional cyano-bridged Cu-Mo bimetal assembly and thermodynamic analysis of the relaxation process", AIP Advances, 2013, 3(4), 42133.
- [3] Imoto K., Takemura M., Tokoro H., Ohkoshi S. "A cyano-bridged vanadium-niobium bimetal assembly exhibiting a high curie temperature of 210 K", European Journal of Inorganic Chemistry, 2012, (16), 2649-2652.
- [4] Ohkoshi S., Imoto K., Tsunobuchi Y., Takano S., Tokoro H. "Light-induced spincrossover magnet", Nature Chemistry, 2011, 3(7), 564-569.
- [5] Ohkoshi S., Takano S., Imoto K., Yoshikiyo M., Namai A., Tokoro H. "90-degree optical switching of output second-harmonic light in chiral photomagnet", Nature Photonics, 2014, 8(1), 65-71.
- [6] Ozaki N., Tokoro H., Miyamoto Y., Ohkoshi S. "Humidity dependency of the thermal phase transition of a cyano-bridged Co-W bimetal assembly", New J. Chem., 2014, 38, 1950.
- [7] Tokoro H., Yoshikiyo M., Imoto K., Namai A., Nasu T., Nakagawa K., Ozaki N., Hakoe F., Tanaka K., Chiba K., Makiura R., Prassides K., Ohkoshi S. "External stimulation-controllable heat-storage ceramics", Nature Communications, 2015, 6, 7037.