

「光の利用と物質材料・生命機能」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成26年度終了研究課題－

研究総括 増原 宏

1. 研究領域の概要

本研究領域は光との相関を新しい光源から探ることにより、情報通信、ナノテクノロジー・材料、ライフサイエンス、環境・エネルギー等の諸分野において、これまでにない革新技術の芽の創出を目指す研究を対象とする。具体的には、光源として高出力、超短パルス、超長波長のレーザー、放射光、極微弱光、単一光子レベルの光も想定し、光の本質に迫る研究、光を使い尽くす研究、光でのみ可能になる合成・物性・機能の研究、光によって実現するプロセス、光が関わる細胞機能、光で初めて解き明かされる生体組織、光でのみ制御できる生命機能、これに加えてリアルな材料や生物を対象とした光計測法、イメージング法の研究などが含まれる

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 2 件(内、大挑戦型 1 件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「光の利用と物質材料・生命機能」領域に設けた選考委員 12 名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。

光科学技術の研究は、光そのものに関わる科学技術を発展させるだけではなく、新しい物質システム、生命機能を生み出すメカニズムに関する概念や発想を与える。この光科学技術の特徴を踏まえた、今までにない斬新なアイデアによる研究を求めた。具体的には、数年から10年で新しい「光の利用」のストリームを作る可能性があるか、その代表者になれるか、実現可能性を示す手がかり、経験、あるいは背景はあるかを問う一方、他の研究費では実現できない研究として差別化出来ているか、個人研究であることを自覚しているかを考慮した。さらに、国際的にもさきがけていること、幅広い科学と技術の分野をカバーすること、年齢的にも地域的にもヘテロな分布とすることを重要と考えた。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ1課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数			
			15 件	内訳	3 年型	14 件(0 件)
対象数	189 件	31 件			15 件	内訳

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

- 1)平成 21 年度採択課題のうち、5 年型課題は次の通りである。
 - ・志賀信泰研究者

- 2)加えて、以下を今年度の事後評価対象とする。

- ・江口研究者(平成 22 年度採択)
- ライフイベントによって研究を一時中断したため。

5. 研究実施期間

平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月(5年型)

平成 22 年 10 月～平成 27 年 1 月(3年型)

6. 領域の活動状況

領域会議:平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月の期間では以下の通り 10 回実施した。

- ・第 3 回領域会議 静岡、平成 22 年 1 月 9 日(土)～1 月 10 日(日)
ホテルアソシア静岡
- ・第 4 回領域会議 神戸、平成 22 年 6 月 25 日(金)～6 月 27 日(日)
台湾国立交通大学
- ・第 5 回領域会議 東京、平成 23 年 1 月 6 日(木)～1 月 8 日(土)
チサンホテル浜松町
- ・第 6 回領域会議 新竹(台湾)、平成 23 年 5 月 28 日(土)
台湾国立交通大学
- ・第 7 回領域会議 東京 平成 24 年 3 月 8 日(木)～10 日(土)
東京大学・山上会館
- ・第 8 回領域会議 博多 平成 24 年 9 月 1 日(土)～2 日(日)
博多エクセル東急ホテル
- ・第 9 回領域会議 東京 平成 25 年 3 月 9 日(土)
東京大学・一条ホール
- ・第 10 回領域会議 奈良 平成 25 年 9 月 2 日(月)～3 日(火)
東大寺総合文化センター・小ホール
- ・第 11 回領域会議 東京 平成 26 年 3 月 6 日(木)
東京大学・一条ホール
- ・第 12 回領域会議 東京、平成 26 年 9 月 5 日(金)～1 月 6 日(土)
JST 東京本部別館

シンポジウム(本研究領域や研究者が直接企画に関わった事例)

- ・AS(Academia Sinica)-JST 合同シンポジウム「Innovative Use of Light/Bio Materials」
台湾中央研究院と科学技術振興機構との合同シンポジウム
平成 23 年 5 月 26、27 日(台湾、台北)
11 名口頭発表(うち二期生 3 名)、全員ポスター発表
- ・光拠点第 4 回合同シンポジウム
平成 23 年 11 月 14 日(キャッスルプラザ、名古屋)
さきがけ「光の利用」からは、増原挨拶、研究者約 30 名がポスター発表
- ・シンポジウム「光学が切り拓く分野横断研究」
平成 23 年 11 月 29 日(大阪大学)日本光学会
JST さきがけ「光の利用と材料・生命機能」領域グループ企画
講演者:小関、佐崎、石坂、スミス、足立、新倉、岩倉、八ツ橋、志賀、増原挨拶
- ・JST さきがけ研究領域合同国際シンポジウム
「持続する社会を先導する光科学:環境・エネルギー・機能材料」
平成 24 年 3 月 26 日(月)、27 日(火)(慶応大学)日本化学会
本領域では、増原挨拶、研究者 3 名の口頭発表、特別講演外国人 AD ヴァイス UCLA 教授
研究者:口頭発表 3 件、ポスター発表が 15 件、計 18 名が発表
- ・第 5 回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム
平成 25 年 1 月 11 日(日本科学未来館)
本領域からは研究者 19 名がポスター発表
- ・CREST・さきがけ光科学光技術合同シンポジウム第 1 回
平成 25 年 6 月 20 日(東京大学 弥生講堂・一条ホール)
本領域からは研究者 3 名が講演発表
- ・CREST・さきがけ光科学光技術合同シンポジウム第 2 回

平成 26 年 6 月 27 日(東京大学 弥生講堂・一条ホール)
本領域からは研究者 3 名が講演発表

研究者自主企画による領域内研究交流会

- ・「レーザーと光利用の夢物語」 奈良先端科学技術大学院大学
平成 23 年 7 月 1 日(金)～2 日(土)
参加者:一期生 4 名、二期生 5 名、三期生 4 名、総括、技術参事、他 1 名
- ・第 1 回三期生研究交流会 東京大学理学部 3 号館
平成 24 年 1 月 21 日(土)～22 日(日)
参加者 三期生 11 名 総括・技術参事、他 1 名
- ・第 2 回三期生研究交流会 山梨大学
平成 24 年 12 月 5 日(水)～6 日(木)
参加者:三期生 9 名、総括、技術参事、他 3 名
- ・第 1 回化学系研究交流会 JST 東京別館 4F 会議室
平成 25 年 1 月 12 日(土)
参加者:一期生 3 名、二期生 2 名、三期生 2 名、総括、技術参事、他 3 名
- ・第 1 回物理系研究交流会 東京大学駒場キャンパス・電気通信大学
平成 25 年 6 月 21 日(金)～22 日(土)
参加者:一期生 3 名、二期生 3 名、三期生 6 名、総括、技術参事、他 3 名

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問などは以下の通りである。

- ・ サイトビジット:3 回 (総括、担当アドバイザー、両参事の研究実施場所訪問)
- ・ 総括面談:2 回(技術参事と共に)
- ・ 技術参事の研究者訪問・面談:14 回

7. 事後評価の手続き

評価は、領域会議での発表内容(6 回実施)、アドバイザー・ミーティング(2 回実施)でのアドバイザーからのコメント、半期ごとの研究者から提出される半期報告書に対する担当アドバイザーからのコメント、さらには終了半年前に実施した「終了検討会」と、その後折りを見て実施した面談、および各研究者より提出された研究課題別評価を参照して研究総括が実施。

(事後評価の流れ)

平成 25 年 9 月 終了検討会を開催、最後の半年間における研究計画について議論、前日に開催したアドバイザー・ミーティングでのコメントを踏まえて、その後必要に応じて個別面談を行った。

平成 26 年 9 月 第 12 回領域会議でのアドバイザー・ミーティングでの担当アドバイザーからのコメント

平成 26 年 12 月 研究者より研究報告書(案)受理

平成 26 年 3 月 研究期間終了

平成 26 年 3 月 領域活動・評価報告書および研究報告書提出

8. 事後評価項目

- (1) 研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2) 研究遂行にあたり示されたさきがけならではの独自性
- (3) 外部発表(学術論文、口頭発表など)、特許など研究成果の発信状況
- (4) 学術賞、学会招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- (5) 得られた研究成果の科学技術への貢献度
- (6) 大挑戦型についてはさらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

9. 評価結果

本研究領域でただ一人の 5 年型大挑戦である志賀研究者は、「原子位相ロック」というアイデアを提案し、実証用の装置を立ち上げ、さらなる新しいアイデアを得て、最終的に実証実験に成功した。その過程で、アイデアや実証用装置、実証実験結果などを順次論文として発表し、大挑戦にふさわしい成果を上げた。



1. 志賀 信泰 研究者「原子位相ロックを用いた究極的時計レーザー安定度の追求」(5年型)(大挑戦型)
通常、原子時計の周波数計測精度は測定時間 τ に対して $\tau^{-1/2}$ に比例する。精度を上げるには長い計測時間が必要となる。これは、測定を繰り返すと平均値の偏差は測定回数 N に対して $N^{-1/2}$ に比例することに対応している。

志賀研究者は、位相を定期的に測定してその情報をフィードバックする「原子位相ロック」を提案した。この手法が実現すれば、周波数の偏差を τ^{-1} のスピードで改善することが可能になる。これは、測定を繰り返すと平均値の偏差は測定回数 N に対して N^{-1} に比例することに対応している。志賀研究者は、さきがけ研究期間中に、着想を論文で発表し、実証実験に用いる装置開発にも成功して論文を発表、さらには実証実験を成功させて論文を発表するとともにプレス発表を行った。実証実験の準備を進めるうちに、当初の提案した「弱い測定」を用いる方式よりも、イオン群の位相を部分毎に測定していく方式の方が優れていることを見出し、この「部分測定」を用いて3回の連続的位相測定に成功した。

一期生を募集した平成20年度に初めて5年型が発足し、二期生を募集した平成21年度から新たに大挑戦という制度が開始された。志賀研究者は、この制度による5年型大挑戦として採用した本研究領域でただ一人の研究者である。研究実施機関が情報通信研究機構で、原子時計に関する情報や技術にアクセスできる環境ではあるが、新しい着想を実験で実証するためには、実証実験を行う装置をゼロから開発する必要がある。着想が正しいかどうか、実証実験装置の開発に成功するかどうか、さらに実証実験に成功するかどうか、という5年型の大挑戦にふさわしい提案であると判断して採用した。我が国の時計研究のレベルは高くJSTも強くサポートしてきたが、本研究課題はその時計研究に新しい方式を持ち込むチャレンジングな仕事である。結果として、装置の開発過程で、新たなアイデアの着想を得て実証実験に成功し、当初の目的を達成したことは高く評価できる。

2. 江口 美陽 研究者「金属ナノ粒子配列におけるプラズモン特性の分子制御」

金属微粒子に光を照射すると局在表面プラズモンが誘起され、電子の集団振動によりナノ粒子表面には増強光電場が発生することにより、表面増強ラマン散乱・蛍光増強など特異な現象が観察されてきた。

江口研究者は、表面が特定の結晶面からなる金属単結晶微粒子に分子を吸着させることにより局在表面プラズモンがどのような影響を受けるかを明らかにし、局在表面プラズモンと吸着した分子内の電子遷移を共鳴的に結合させることに取り組んだ。その結果、層状ケイ酸塩を介した立方体金属ナノ粒子と色素分子の複合化した系において、消失スペクトルの明確な分裂が観察されたため、強結合が形成したと考えられる。単量体の色素を用いた強結合が観察されたことを意味する。さらに、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子-色素複合体においても微弱ながらスペクトル分裂を確認した。

平成23年)3月11日の東日本大震災では、実験室の薬品類が散乱、建物の破損などにより実験室の再立ち上げ、所属研究室の人事異動などによる実験室の移動、さらにはライフイベントによる約9ヶ月の研究活動の中止などを乗り越え、真摯に研究に取り組んだ。共同研究にも積極的に取り組み成果を論文で発表してきたことなどからもその姿勢がうかがわれる。当初の目的であったナノ粒子配列に応用は今後の課題であるが、単結晶の金属微粒子とその表面に吸着させた分子系により強結合系が得られることを示したことは将来の発展につながるものとする。

10. 評価者

研究総括 増原 宏 台湾・国立交通大学応用化学系及び分子科学研究所講座教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成25年3月末現在)

石原 一 大阪府立大学大学院工学研究科 教授

伊藤 繁*1 名古屋大学 名誉教授

小原 實 慶應義塾大学理工学部 名誉教授

熊野 勝文 東北大学マイクロシステム融合研究開発センター 研究員

小杉 信博 自然科学研究機構分子科学研究所 研究総主幹

佐々木 政子 東海大学 名誉教授

七田 芳則 京都大学大学院理学研究科 教授

中島 信昭 大阪市立大学 名誉教授

三澤 弘明 北海道大学電子科学研究所 教授



美濃島 薫 電気通信大学大学院情報理工学研究科 教授
 三室 守*2 京都大学大学院人間・環境学研究科
 宮脇 敦史 脳科学総合研究センター 副センター長
 吉原 経太郎 自然科学研究機構分子科学研究所 名誉教授
 Frans Carl De Schryver*3 Katholieke Universiteit Leuven, Emeritus Professor
 Din Ping Tsai*4 台湾中央研究院應用科學研究中心 センター長
 Shimon Weiss*5 University of California, Los Angeles, The Dean Willard Chair
 Johan Hofkens*6 Katholieke Universiteit Leuven, Department of Chemistry, Professor

- *1 平成 22 年 6 月～現在
- *2 平成 20 年 6 月～平成 23 年 2 月 まで参画
- *3 平成 21 年 12 月～現在
- *4 平成 23 年 4 月～現在
- *5 平成 22 年 4 月～現在
- *6 平成 24 年 2 月～現在

(参考)

件数はいずれも、平成27年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	2	14	16
口頭	18	5	23
その他	0	0	0
合計	20	19	39

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
2	0	2

(3) 受賞等
該当なし

(4) 招待講演
国際 2 件
国内 0 件

別紙

「光の利用と物質材料・生命機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年1月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
江口 美陽 (兼任)	金属ナノ粒子配列におけるプラズモン 特性の分子制御 (物質材料研究機構)	物質材料研究機構・主任研究員 (筑波大学・研究員)	40

(5年型)(大挑戦)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
志賀 信泰 (兼任)	原子位相ロックを用いた究極的時計レ ーザー安定度の追求 (情報通信研究機構)	情報通信研究機構・研究員 (同上)	120

研究報告書

「原子位相ロックを用いた究極的時計レーザー安定度の追求」

研究タイプ: 大挑戦型(※延長無/増額有)

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 志賀 信泰

1. 研究のねらい

本研究の狙いは、原子の位相にローカル発振器の位相を合わせる(原子位相ロック)ことにより、原子時計の安定度を飛躍的に高めることである。これまでの手法では、原子の位相は測定するたびにリセットされており、結果として周波数ロックと全く同等な計測となっていた。本研究では弱い測定を用いて原子の位相を測定しつつも原子全体の位相を保持することにより、原子時計の精度を高めることを提案し、実証実験を行った。

通常原子時計の周波数安定度は測定時間 τ に対して $\tau^{-1/2}$ のスピードで改善していく。これは、測定を繰り返すと平均値の偏差は測定回数 N に対して $N^{-1/2}$ のスピードで改善することと対応している。これに対して、原子の周波数の時間積分値である、位相を壊さずに測定し続けることができれば周波数の偏差を N^{-1} のスピードで改善することが可能になる。測定時間に対しては τ^{-1} のスピードで改善することになり、必要な精度に到達するための時間が飛躍的に短くなる。

1回の測定が1秒毎だとすると、従来法では1日の積分が必要だった測定も、5分弱で終わるようになる。この短縮が実現できれば、従来法では測定できないほど微小に1日周期で変動している変動も、この短縮が実現できれば5分毎に微小な変動を測定することができるようになり、測定が可能になる。この手法を(レーザーを基準周波数発振器としている)光原子時計に応用することで、究極的に安定度の高い時計レーザーを実現することができる。

2. 研究成果

(1)概要

原子位相ロックの実証実験のために、イッテルビウムイオンを周波数の基準原子として用いたイオントラップ型マイクロ波原子時計をまず開発した。そしてラムゼー法を用いて原子の重ねあわせ状態の位相を測定できることを確認した。原子位相ロックを実現するためには、さらに位相を測定しつつ原子の重ね合わせ状態を保持するという問題をクリアする必要がある。その解決のために、1回に位相を測定する原子数を全体の6分の1程度に限定し、原子全体の位相の破壊を部分的にすることで、3回までの位相の連続測定を可能にした。この結果、3回の位相測定の間、周波数の分散が τ^{-1} のスピードで改善していることが実証できた。これにより、原子位相ロック方式で原子時計の精度を短時間に高めることができることの実証実験に成功した。

(2)詳細

研究テーマA「原子位相ロック方式の提案」

時計の進みを、原子の持つ安定な周波数(位相発展)に合わせることで正確な時間を刻むのが原子時計である。原子の位相は、原子の重ね合わせ状態という非常に繊細な状態に現れるため、これまでの原子時計では、時計と原子の位相を比較測定するたびに原子の位相を

壊してしまっていた。そのため、測定を繰り返すと測定誤差が積み上がってしまっていた(この誤差は原子時計の安定度に直結している)。その結果、周波数の誤差の改善スピードは測定時間 τ に対して $\tau^{-1/2}$ のスピードで改善するにとどまっていた。

本研究ではこの点に注目して、位相を測定しつつ壊さないように工夫することで誤差がより早い τ^{-1} のスピードで改善することを示した。その方策として、原子群に対して「弱い測定」を行うことで原子の位相を保持しつつ測定を繰り返すことができることを提案し、「原子位相ロック」と名づけた。さらに実験的提案として、イオントラップに捕捉した百万個のイオンに対して「ファラデー回転」効果を用いた測定を行うことで、100 回連続で位相差を測定でき、その間誤差が τ^{-1} のスピードで改善することをシミュレーション計算により示した(論文発表3)。

研究テーマ B「原子位相ロックのマイクロ波実証実験」

原子位相ロックの実証を行うために、まずイオントラップ型のマイクロ波原子時計を作製した(図1)。

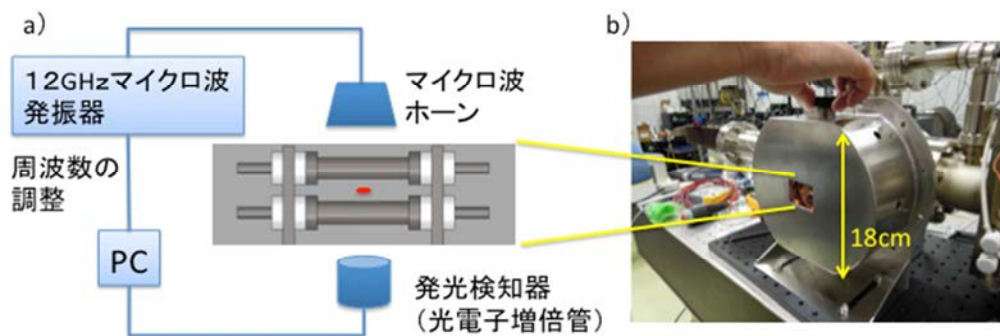


図1 a)イオントラップ型マイクロ波原子時計概略図 b)イオントラップ部写真

我々が開発したイオントラップ型マイクロ波原子時計はイッテルビウムイオンを基準原子として用いており、レーザー冷却と定期的に磁場の測定を行うことで、イッテルビウムイオンを用いるマイクロ波原子時計としては世界最高の精度を達成した(論文発表2、プレスリリース)。

実証実験の準備を進めるうちに、「弱い測定」を現実装置で実現するには時間がかかることが明らかになった。そこで、元々の提案である「弱い測定」を用いる方式ではなく、イオン群の位相を部分毎に測定していく「部分発光」方式を新たに考案した(図2)。

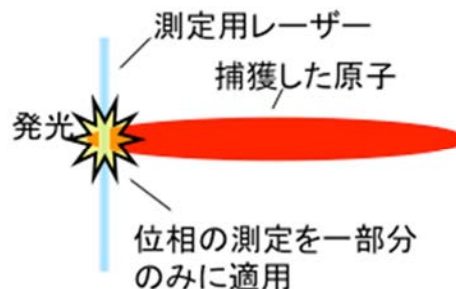


図2 部分発光方式の概念図。1回に位相を測定する原子を部分に限定する。

この方式は、実験装置に大幅な変更を加えることなく直ぐに適用可能であり、全体で 2000 個捕捉したイオンを 350 個ずつ(全体の 1/6 程度)位相測定に用いることで、位相を初期化し直すことなく3回連続的に位相を測定することに成功した。この方式を用いて誤差の測定時間

に対する改善スピードを測定し、3回の連続測定の間 τ^{-1} のスピードで改善していることを示した。その結果を図3に示す。従来の、測定毎に位相を初期化する方法と比べると、原子位相ロック方式を用いることで $\sqrt{3}$ 倍精度が向上していることが分かる。

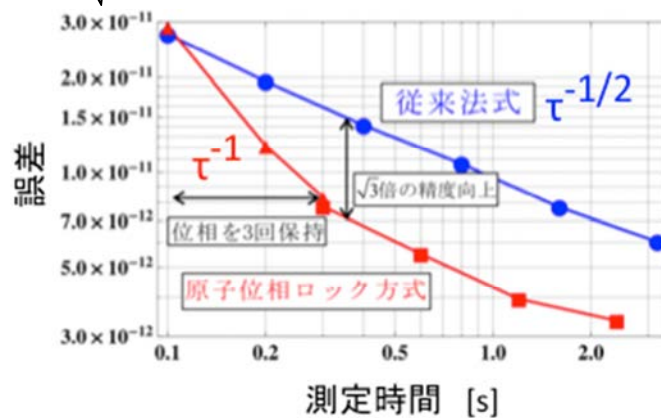


図3 誤差(周波数偏差)の測定時間に対する改善スピード

「弱い測定」は、位相を壊すスピードが遅いメリットはあるが、その分測定のス/N比が悪い。一方部分測定は「電子棚上げ法」というS/N比の非常に高い発光測定を用い、イオン全体の位相を保持するために測定するイオンを一部分に限るという方式である。位相を連続測定できる回数はS/N比と位相を壊すスピードとの兼ね合いで決まる。この部分を検討し、「部分測定」方式はS/N比が非常に高いために、位相を保持する「弱い測定」方式よりも位相の連続測定回数が多くなり、より優れた方式であることを見出した。

今後、原子位相ロックの実証実験を実用レベルに高めるためには、位相を保持しながら連続測定できる回数を増やす必要がある。そのために、より多くのイオンを捕捉できるイオントラップおよび真空チャンバーを再設計し、製作した。現在このイオントラップを用いた実験を進めている。

研究テーマC「原子位相ロックの光原子時計への応用」

一般的に原子時計は基準周波数の周波数が高い方が精度が良い。マイクロ波原子時計における原子位相ロック技術の実証実験の成功を受けて、この技術の光原子時計への応用を目指すための増額が認められた。現在イオン群に対して光時計遷移に対応したレーザー光を照射して、原子状態の遷移を確認する実験を進めている。

3. 今後の展開

今後、原子位相ロック技術を搭載した実用型イオントラップマイクロ波原子時計の開発を行い、次のさきがけテーマである時計同期の技術と組み合わせて情報通信基盤技術へと展開する予定である。ローカルエリアの時刻精度の保持のために、本研究で開発した原子時計が活用される予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

本研究は、当初の目的であった「原子位相ロック」の実証に成功した。実験を進めるうちに当初提案していた「弱い測定」を用いる方式は、実現に時間がかかることが明らかになった。そこで、簡単に実装可能な「部分発光」という方式を思いつき、実証実験に成功した。しかも、「部分発光」の方式はその高い S/N 比により、「弱い測定」を用いる方式よりも位相の連続測定を行える回数が多いことが後に判明したため、当初の提案よりも優れた方式を作り出すことができた。

原子位相ロックを光時計に適用するために研究費を増額して装置を増やし、現在時計遷移を確認するための準備を進めているところである。光時計遷移に対して原子位相ロックの技術の応用を示すことで応用範囲を大きく広げることができる。

マイクロ波原子時計の実用化にも取り組んでいる。その第一歩として、容易に移動可能な可搬型のイオントラップ型マイクロ波原子時計への改良を進めているところである。既に新たなレーザーとイオントラップを作製し、可搬型のラックに載せた。プロトタイプ完成まであと一歩の所まで来た。

また、今年度から新たに「時計を活用して社会実装する」さががけに採択されたので、これまでの「最新鋭の原子時計を作る」さががけを社会実装へと導く助けにもなるはずである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

通常、原子時計の周波数計測精度は測定時間 τ に対して $\tau^{-1/2}$ に比例する。精度を上げるには長い計測時間が必要となる。これは、測定を繰り返すと平均値の偏差は測定回数 N に対して $N^{-1/2}$ に比例することに対応している。

志賀研究者は、位相を定期的に測定してその情報をフィードバックする「原子位相ロック」を提案した。この手法が実現すれば、周波数の偏差を τ^{-1} のスピードで改善することが可能になる。これは、測定を繰り返すと平均値の偏差は測定回数 N に対して N^{-1} に比例することに対応している。志賀研究者は、さががけ研究期間中に、着想を論文で発表し、実証実験に用いる装置開発にも成功して論文を発表、さらには実証実験を成功させて論文を発表するとともにプレス発表を行った。実証実験の準備を進めるうちに、当初の提案した「弱い測定」を用いる方式よりも、イオン群の位相を部分毎に測定していく方式の方が優れていることを見出し、この「部分測定」を用いて3回の連続的位相測定に成功した。

一期生を募集した平成 20 年度に初めて 5 年型が発足し、二期生を募集した平成 21 年度から新たに大挑戦という制度が開始された。志賀研究者は、この制度による 5 年型大挑戦として採用した本研究領域でただ一人の研究者である。研究実施機関が情報通信研究機構で、原子時計に関する情報や技術にアクセスできる環境ではあるが、新しい着想を実験で実証するためには、実証実験を行う装置をゼロから開発する必要がある。着想が正しいかどうか、実証実験装置の開発に成功するかどうか、さらに実証実験に成功するかどうか、という 5 年型の大挑戦にふさわしい提案であると判断して採用した。我が国の時計研究のレベルは高くJSTも強くサポートしてきたが、本研究課題はその時計研究に新しい方式を持ち込むチャレンジングな仕事である。結果として、装置の開発過程で、新たなアイデアの着想を得て実証実験に成

功し、当初の目的を達成したことは高く評価できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. N. Shiga, M. Mizuno, K. Kido, P. Phoonthong and K. Okada, "Accelerating the averaging rate of atomic ensemble clock stability using atomic phase lock," <i>New Journal of Physics</i> 16 , 073029 (2014) |
| 2. P. Phoonthong, M. Mizuno, K. Kido and N. Shiga, "Determination of the absolute microwave frequency of laser-cooled $^{171}\text{Yb}^+$," <i>Applied Physics B</i> , (2014) |
| 3. N. Shiga, M. Takeuchi, "Locking the local oscillator phase to the atomic phase via weak measurement," <i>New Journal of Physics</i> , 14 , 023034 (2012) |
| 4. N. Shiga, M. Takeuchi, "Overcoming the quantum projection noise (QPN) limit without preparation of the spin-squeezed state," <i>Proc. SPIE</i> 8132 , 813207 (2011) |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発 明 者: 志賀 信泰、竹内 誠

発明の名称: 位相保持型ラムゼー法を用いた基準信号発生器および基準信号発生方法

出 願 人: 情報通信研究機構

出 願 日: 2010/9/1

出 願 番 号: 2010-196254

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

プレスリリース「新しい高精度マイクロ波原子時計の開発・試作に成功～汎用的なルビジウム原子時計の約5倍の精度を実現～」2014年8月20日

研究報告書

「金属ナノ粒子配列におけるプラズモン特性の分子制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成27年1月

研究者: 江口 美陽

1. 研究のねらい

局在型表面プラズモン(Localized surface plasmon resonance; LSPR)は金属ナノ粒子の表面における自由電子の集団振動と入射光の結合状態である。電子の集団振動によりナノ粒子表面に増強光電場が発生することが原因で、表面増強ラマン散乱・蛍光増強など特異な現象が観察されてきた。本研究では、金属ナノ粒子に誘起されるLSPRと金属ナノ粒子表面に存在する色素分子の電子遷移を共鳴的に結合させ、励起子ポラリトンを形成することに取り組んだ。共鳴的な相互作用にはLSPRと色素の双極子の空間配置が重要であると考えられる。しかし、先行研究は色素の会合体を用いた観察が一般的で、会合体の構造多様性などにより巨視的な観察に過ぎなかった。そこで本研究では、金属ナノ粒子、層状ケイ酸塩、色素分子などのナノ材料をビルディングブロックとした精緻なナノ構造制御により、LSPRと単量体色素の共鳴的相互作用を微視的に観察すると同時に色素分子の配向角を変えることによる共鳴的相互作用の制御を目指している。

金属ナノ粒子—色素分子間で共鳴的相互作用を得るためには、両者の消失・吸収帯が一致している必要がある。このために、金属ナノ粒子の粒径を制御することでLSPR波長を調整し色素の吸収帯と一致させる方針をとった(図1)。また、LSPRと色素分子の双極子の空間配置を制御することを目的とし、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子と色素の複合体を調製し、金属ナノ粒子表面に対する色素分子の配向角が制御可能な系を作ることにも挑戦した。

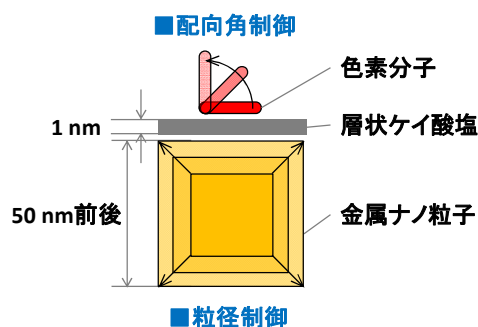


図1. 本研究で目指したナノ構造制御

LSPRと色素分子が共鳴的に相互作用した状態は励起子ポラリトンと呼ばれるが、この複合体からの光化学反応過程については詳細が知られていない。本研究ではこの点についても明らかにする。また、LSPRによる集光と色素への光エネルギー伝達を可能とする、ナノ粒子配列の作製へ発展させる予定である。

2. 研究成果

(1) 概要

LSPRと色素の共鳴的相互作用について、微視的な観察を行うことを目指した。このために必要とされる構造上の条件は、色素が単量体であること、金属ナノ粒子表面に対する配向角が決められること、金属ナノ粒子の形状・粒径を制御できることなどが挙げられる。これらを全て満たすものとして層状ケイ酸塩を介した立方体金属ナノ粒子と色素分子の複合化に挑戦

し、成功した。金属ナノ粒子と単量体色素が直接複合化した試料では、消失スペクトルの明確なピーク分裂を観察することができ、これが励起子ポラリトンの形成によるものであると決定することもできた。単量体の色素を用いた強結合の観察はこれが初めてのものとなる。層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体においても微弱ながらスペクトル分裂を確認することができた。

(2) 詳細

成果A「層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成」

金または銀ナノ粒子は金または銀前駆体を界面活性剤存在下還元することによってボトムアップ的に調製した。還元剤の濃度を調整することでナノ粒子の形状制御が可能であることを見だし、立方体ナノ粒子を得るための条件を決定した(図2)(Langmuir 2012, 28, 9021.)。立方体ナノ粒子の粒径を調整することで消失スペクトルのピーク位置を制御できることも確認した。(図3)。立方体ナノ粒子は{100}面の露出によって形成されており、原子レベルで平滑な構造をもつ単結晶ナノ粒子である。表面はカチオン性界面活性剤の二分子膜で表面保護されていることが知られており、実際にゼータ電位を測定すると正の電位を確認することができた。

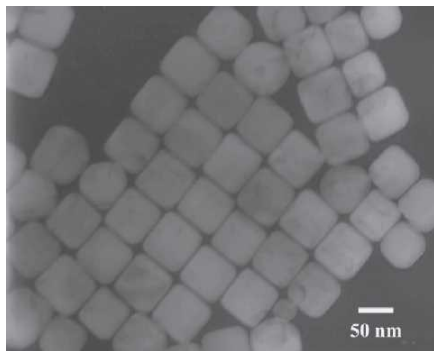


図2. 立方体金ナノ粒子の電子顕微鏡写真

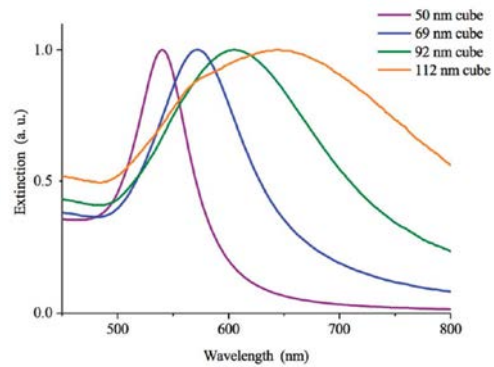


図3. 立方体金ナノ粒子の粒径に依存した消失スペクトル

過去の研究で層状ケイ酸塩表面において色素分子は単量体として配列し、配向角を制御することも可能であることを明らかにしていたことから、本研究にこれを応用することを試みた。すなわち、金属ナノ粒子表面を層状ケイ酸塩で被覆し、その表面上に色素を吸着させることでその配向を決定、制御することを方針とした。表面が正に帯電している金属ナノ粒子とカチオン交換性を有する層状ケイ酸塩は静電的に複合化されるはずであると考え両者を混合したところ、予想通りに金属ナノ粒子が層状ケイ酸塩に被覆された、コアシェル構造を得ることに成功した(図4)。ゼータ電位が負の値を示したことも、金属ナノ粒子の層状ケイ酸塩による被覆の強い証拠となった。得られたコアシェル構造はイオン強度の高い水溶液中においても凝集することなく分散しており、界面活性剤で被覆されただけの物より表

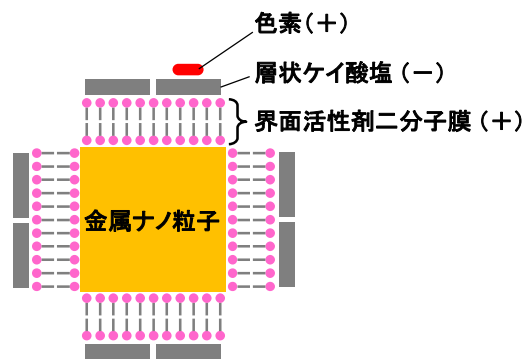


図4. 層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子と色素の複合体

面安定性に優れていることも明らかになった。さらに、化学的に不安定な銀ナノ粒子も、層状ケイ酸塩による表面被覆で酸化が起こりにくくなることも確認している (Chem. Lett. 2014, 43, 140)。

得られた金属ナノ粒子—層状ケイ酸塩複合体にカチオン性色素を吸着させることができることも確認した。層状ケイ酸塩表面における色素分子の吸着挙動については、その詳細を熱力学的に解明することにも成功した。層状ケイ酸塩表面において色素分子は単量体として吸着し、溶媒組成を調整することでその配向を変化させることができることを過去の研究で明らかにしていた。今回、層状ケイ酸塩—色素複合体分散液の温度を変化させながら各配向成分(平行吸着型・非平行吸着型)の平衡定数を決定することで、両者の間のエネルギー差を見積もることに成功し、非平行吸着型が平行吸着型より 2.5 kJmol^{-1} 安定であることを明らかにした(図5)。また、平行吸着型は層状化合物表面に対し 5° 以下(ほぼ平行)、非平行吸着型は 68° の配向角で吸着していることを明らかにしている。金属ナノ粒子—層状ケイ酸塩—色素分子複合体においても層状ケイ酸塩表面における色素の配向を変化させることで、LSPRと色素の空間配置を制御することができるはずである (J. Phys. Chem. C 2013, 117, 9245., Tetrahedron Lett. 2014, 55, 2662.)。

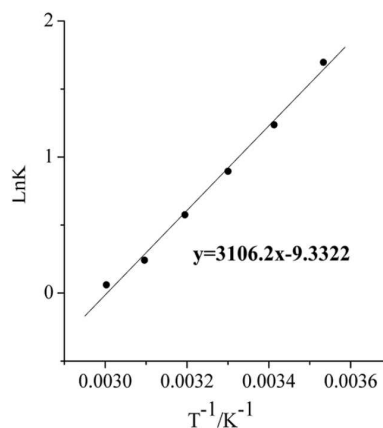


図5. DMF/water=60/40 (v/v) 中における層状ケイ酸塩—ポルフィリン複合体のファンツホッフプロット

成果B「金属ナノ粒子—色素間における共鳴的相互作用の観察」

得られた金属ナノ粒子—色素複合体に関して、共鳴的結合が見られる条件を模索した。共鳴波長帯・層状ケイ酸塩の有無で違いのある4種の複合体を調製し(表1)、消失スペクトルを観察した。色素分子には、比較的大きいモル吸光係数を有するポルフィリンを採用した。金属ナノ粒子と直接複合化させるのにアニオン性ポルフィリン、層状ケイ酸塩を介した複合体作製にはカチオン性ポルフィリンを用い、静電的に複合化させた。ポルフィリンの長波長側の吸収帯(Q帯: 540 nm、 $\epsilon: 10^4$ 程度)との共鳴を観察するためには金ナノ粒子(LSPR波長: 550 nm付近)を(複合体 a, b)、ポルフィリンの短波長側の吸収帯(B帯: 410 nm、 $\epsilon: 2 \times 10^5$ 程度)との共鳴を観察するためには銀ナノ粒子(LSPR波長: 420 nm付近)を複合化させた(複合体 c, d)。層状ケイ酸塩の有無に関わらず、長波長側での消失・吸収を一致させた複合体 a, b では共鳴を示す吸収スペクトルは得られなかった。Q帯の吸光係数が金ナノ粒子の吸光係数に対

表1. 調製された金属ナノ粒子—色素複合体

	複合体 a	複合体 b	複合体 c	複合体 d
金属ナノ粒子 [と電位] (消失ピーク波長)	金 [+] (約 550 nm)	金 [+] (約 550 nm)	銀 [+] (約 420 nm)	銀 [+] (約 420 nm)
層状ケイ酸塩 [表面電位]	無し [N/A]	有り [-]	無し [N/A]	有り [-]
色素 [イオン性] (消失ピーク波長)	TSPP [-] (Q帯: 540 nm)	TMPyP [+] (Q帯: 540 nm)	TSPP [-] (B帯: 420 nm)	TMAP [+] (B帯: 410 nm)
ピーク分裂	なし	なし	あり	あり

して小さすぎることが原因と考えている。一方、短波長側での吸収に消失スペクトルを一致させた複合体では層状ケイ酸塩のない場合(複合体 c)で、消失ピークに明確な分裂が見られ、層状ケイ酸塩を介した複合体(d)では差スペクトルで確認できる程度の分裂が確認された。

複合体 c については測定された分裂が励起子ポラリトンの形成によるものであることを確認するために、LSPR の消失ピーク位置を変化させながらスペクトル分裂へ与える影響を観察した。すなわち、LSPR の消失ピーク波長と色素の吸収ピーク波長が離れている時は両者を複合化したときのピーク位置が互いの影響を受けず、波長が近づくと共鳴によりピークが分裂することを確認した。具体的には、立方体銀ナノ粒子の粒径を調整することで消失ピーク位置を制御した。ポルフィリン B 帯との共鳴によるピーク分裂の様子を観察し、これにより励起子ポラリトンの形成を確認することができた。これは色素の単量体を利用した強結合の観察としては初めての例で、ナノ構造制御による微視的な観察を可能にするものである。

3. 今後の展開

複合体 d においても共鳴的相互作用によると思われるスペクトル分裂を観察している。複合体 c に対して行ったのと同様に強結合に因るものであるかどうかを明らかにしたい。これを確認できれば、蛍光挙動の観察、ポルフィリン配向角の強結合への影響などを明らかにしたい。複合体 d は過去に研究対象となっていたような金属ナノ粒子と色素分子が直接吸着した複合体(a, c も含む)と違い、色素は層状ケイ酸塩を介して金属ナノ粒子と複合化しているために、脱着がほとんど起きていない。この複合体は蛍光スペクトル測定に対して有利なものと言える。これまで強結合に関する研究において蛍光分光が行われた例はほとんどないが、これを正確に行うことのできる特異な試料である。また、色素分子の配向の強結合への影響を観察できるのも、この複合体の特長である。

この複合体を光受容・光反応系として利用するための配列制御(一次元配列)にも成功している(非公開の研究成果参照)。今後この方法を応用し、粒径順に並んだ一次元配列を作製するなどして、受容した光エネルギーを希望の方向に流すことのできる系を実現したい。

4. 評価

(1) 自己評価

LSPR と色素を相互作用させることで新しい機能を見だし、その機能を精緻なナノ構造制御によって解明したいという考えに従い、研究を行ってきた。LSPR と色素の強結合の観察には色素の会合体を利用することが一般的であったが、これを色素の単量体で成し遂げることに成功した。会合体は会合数や配向などに多様性があるため、これまでの研究は巨視的なものであったといえる。単量体による強結合の形成の成功により微視的な観察が可能となったことは大きな成果である。また、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成により、強結合の色素配向依存性や励起状態の観察が可能となるが、こういった複合体は他に例がなく、大変重要な発見であったと考えている。今後は、この複合体に形成される強結合を光化学反応と組み合わせ、例えば太陽電池や水分解反応に応用する可能性を探る。

震災被害の処理やそれに伴う実験室の改築、さらに所属研究室の教授の異動などで実験装置等の移動を少なくとも6回行うなど、実験を行える時間が絶対的に短かった。期間中にも

つと実験したかったが、途切れ途切れの数ヶ月間で重要な結果を出し続けることはできた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

金属微粒子に光を照射すると局在表面プラズモンが誘起され、電子の集団振動によりナノ粒子表面には増強光電場が発生することにより、表面増強ラマン散乱・蛍光増強など特異な現象が観察されてきた。

江口研究者は、表面が特定の結晶面からなる金属単結晶微粒子に分子を吸着させることにより局在表面プラズモンがどのような影響を受けるかを明らかにし、局在表面プラズモンと吸着した分子内の電子遷移を共鳴的に結合させることに取り組んだ。その結果、層状ケイ酸塩を介した立方体金属ナノ粒子と色素分子の複合化した系において、消失スペクトルの明確な分裂が観察されたため、強結合が形成したと考えられる。単量体の色素を用いた強結合が観察されたことを意味する。さらに、層状ケイ酸塩を介した金属ナノ粒子—色素複合体においても微弱ながらスペクトル分裂を確認した。

平成23年)3月11日の東日本大震災では、実験室の薬品類が散乱、建物の破損などにより実験室の再立ち上げ、所属研究室の人事異動などによる実験室の移動、さらにはライフイベントによる約9ヶ月の研究活動の中止などを乗り越え、真摯に研究に取り組んだ。共同研究にも積極的に取り組み成果を論文で発表してきたことなどからもその姿勢がうかがわれる。当初の目的であったナノ粒子配列に応用は今後の課題であるが、単結晶の金属微粒子とその表面に吸着させた分子系により強結合系が得られることを示したことは将来の発展につながるものとする。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Maeda; **M. Eguchi**; T. Oshima, “Perovskite Oxide Nanosheets with Tunable Band-Edge Potentials and High Photocatalytic Hydrogen Evolution Activity” *Angewandte Chemie, International Edition* **2014**, *53*, 13164–13168.
2. **M. Eguchi**, Y. Watanabe, Y. Ohtani, T. Shimada, S. Takagi, “Switching of Energy Transfer Reaction by the Control of Orientation Factor between Porphyrin Derivatives on the Clay Surface” *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2662–2666.
3. **M. Eguchi**, M. Ito, T. Ishibashi, “Stabilization and Modification of Gold Nanocube Surfaces with Layered Silicate” *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 140–142.
4. **M. Eguchi**; T. Shimada; D. A. Tryk; H. Inoue; S. Takagi, “Role of Hydrophobic Interaction in Controlling the Orientation of Dicationic Porphyrins on Solid Surfaces” *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9245–9251.
5. **M. Eguchi**; D. Mitsui; H-L. Wu; R. Sato; T. Teranishi, “Simple Reductant Concentration-Dependent Shape Control of Polyhedral Gold Nanoparticles and Their Plasmonic Properties” *Langmuir* **2012**, *28*, 9021–9026.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【受賞】

1. **江口美陽**「粘土を介した金属ナノ粒子—色素複合体の形成とその光学特性」第 58 回粘土科学討論会優秀講演賞

【招待講演】

1. **M. Eguchi**“The Orientation of Dicationic Porphyrin on Clay Surfaces: a Thermodynamic Study”
7th International Conference on Science and Technology of Advanced Ceramics (STAC7),
(June 2013, Mielparque-Yokohama, Yokohama)
2. **M. Eguchi** “Control of nanostructures toward energy applications”
(2011年9月 中央研究院、台北)