

「光と制御」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成18年度終了研究課題—

研究総括 花村 榮一

1. 研究領域の概要

この研究領域は、受光と発光、光の伝達制御、スイッチング等に用いられる光デバイス等の実現に向けて、光と物質の相互作用や光機能性材料創製に関する研究を対象とするものです。

具体的には、非線形光学材料、発光および光記録材料を初めとした光機能性材料実現のため、半導体、酸化物結晶、分子複合体を用い、薄膜、超微粒子とナノクラスター、フォトニクス結晶、それらのハイブリッド化と微細加工など、さまざまな形態制御を受けた新規物質創製に関する研究等が含まれます。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「光と制御」領域に設けた選考委員9名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっての評価基準は、以下の通りであり、年齢や肩書きにとらわれず、さきがけ研究らしい独創性に富んだ研究提案を重視して選考した。
 - ① 研究課題が独創的、革新的であり、今後の科学技術に大きなインパクト(科学・学問上の新規性、新技術の創製、知的資産の形成など)を与える可能性を有すること。
 - ② 研究者自身の研究構想であり、実現に必要な手掛かりが得られている事、適切な実施規模である事、実行力が期待できる事などから成果が期待できること。

4. 選考の経緯

一応募課題につき研究総括と領域アドバイザーから2名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	166名	15名	5名

5. 研究実施期間

平成15年10月～平成19年3月

6. 領域の活動状況

- ・ 領域会議:7回
- ・ 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:研究スタートに当たっては、研究総括と技術参事で全研究者を訪問、上司にも協力をお願いした。その後、研究総括の訪問と、年

2回以上の技術参事、事務参事の訪問とで、研究進捗状況の把握と支援に努めた。

- ・ 領域会議(7回)と2領域合同研究報告会(1回)では、研究総括・アドバイザーの指導、助言や研究者相互の研鑽を活発に行なった。

7. 評価の手続き

研究総括が、研究者からの報告をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行なった。

(評価の流れ)

平成18年 12月	2領域合同研究報告会開催
平成19年 1月	研究課題別評価提出
平成19年 3月	研究期間終了
平成19年 3月	研究総括による評価
平成19年 3月	研究報告書提出

8. 評価項目

- (1)研究開始時点の研究構想を基準として研究の達成度
- (2)外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況
- (3)学術賞、学会招待講演等外部からの評価状況
- (4)得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 研究結果

昨年度までに終了した第一、二期研究者17名にひき続き、今年度終了する第三期生5名も、皆、満足すべき結果を挙げた事は、総括、アドバイザーと領域事務所にとっても喜ばしい限りである。

第三期の研究者の採択では、民間の研究者と主に外国で研究してきた研究者も採択でき、研究領域全体の研究者バランス上良い採択となった。第一、第二、第三期の22名の全研究者の集う年2回の合宿研究会(領域会議)(注:研究終了後の一、二期生は話題提供)では“光”を共通の言語として、物理、電子工学、化学、材料、バイオを専門とする者達が専門分野のみならず異なる専門の間でも盛んに議論が行われた。又、平成18年9月の第10回領域会議では、光をテーマに発足した「光の創成・操作と展開」領域から3人の研究者が参加し話題提供するなど、領域を超えた研究者間の交流と相互啓発も行われた。

第三期生5名の3年間の研究成果を点描する。

木塚徳志は、原子レベルの構造観察を可能とする電子顕微鏡により成果を挙げてきたが、今プロジェクトではこのシステムに更にレーザー励起と近接場顕微鏡による光学実験の装置を装着して、ナノシステムの光学特性の解明を試みた。その結果、金の最小断面をもつナノコンタクトにおいては、504nmの光照射下では電気伝導度のスイッチング機能を持つことを見出した。更に酸化亜鉛微粒子の一個一個を選んでカソードルミネッセンスを測定することを可能にして、その個別分光にも成功した。

金原数は、光駆動分子とそれに連動する分子を組み合わせ、光照射に伴って高度な動作を示す分子機械の構築を目指した。

フェロセンを回転軸とする光駆動分子のハサミの先端に金属ポルフィリンを導入した分子ペンチを作成した。更に、光駆動分子オートロックを実現した。アゾベンゼンで修飾したシャペロンGroELは、可視光・紫外光照射でシス・トランス間の変換が施され、更にATP添加でシス構造では取り込んだ変性タンパク質を放出することを発見している。

周豪慎は、環境汚染物質を感知する光導波路に接してナノ構造の細孔が三次元的に規則正しく配列しているナノポーラスSiO₂やTiO₂膜上に認識分子を塗布させる。この系に微小濃度の有害化学物質が流入すると、反応して導波路を伝播する光強度が大きく変わる。これによって環境汚染物質を測定でき、広い空間に分布し、時間的にも変動する様子を捕える“コンパクト環境診断素子”の作成を試み、認識分子の屈折率変化により、100ppbのアムモニアとホルムアルデヒドを検出可能な光導波路ガスセンサーの開発に成功した。

高坂繁弘は、テラヘルツ繰り返し高安定外部同期型パルス光源の開発の実現に二つの技術開発が必要であった。第一に、二台の半導体レーザーを用いてテラヘルツ繰り返しビート光を発生し、第二に外部信号光に同期した光信号を発生する技術を開発した。繰り返し周波数1THzのビート光をパルス圧縮するようファイバシステムを設計・作製し、パルス幅の97fsでパルス間隔1.0psのパルス列の発生に成功した。更にビート光の外部同期を試み、ビート光のタイミングジッタを27fsにまで抑え込むことに成功した。

Harold Y.Hwangは、高速電子線回析で、観測しながらレーザーアブレーションを実行し、強相関電子系のヘテロ構造を原子層単位で積み上げることに成功した。その結果として第一に、二つの絶縁体SrTiO₃とLaAlO₃のヘテロ界面は、界面の組み合わせによりn型とp型の二種類が出来て、特にn型のヘテロ界面では二次元高移動度金属状態が形成することを発見した。第二に、モット絶縁体LaVO₃とLaAlO₃の界面での電子構造が再構築される様子を光学測定で観測し、第三に、(La, Sr)MnO₃とNb: SrTiO₃のショットキーバリアーにおける光励起で生成した電子・正孔対のダイナミクスとショットキーバリアー壁の高さの磁場による変動を明らかにした。

10. 評価者

研究総括 花村 榮一 千歳科学技術大学 光科学部 教授（東京大学 名誉教授）

領域アドバイザー氏名（五十音順）

阿部 修治	独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 副研究部門長
石田 晶	日本大学大学院法学研究科 客員教授
井元 信之	大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授
内田 慎一	東京大学 大学院理学系研究科 教授
北川 禎三*	(財)豊田理化学研究所 フェロー
腰原 伸也	東京工業大学 フロンティア創造共同研究センター 教授
小林 功郎	東京工業大学 精密工学研究所 副所長・教授
野田 進	京都大学 大学院工学研究科 教授
覧具 博義	東京農工大学 大学院共生科学技術研究院 教授

* 平成14年12月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	2	62	64
口 頭	125	85	210
その他	19	2	21
合 計	146	149	295

※平成18年12月末現在

(2) 特許出願件数

国 内	国 際	計
15	2	17

(3) 受賞等

* 木塚 徳志

- ・日本顕微鏡学会関東支部第28回講演会最優秀ポスター発表賞(H16.03)
- ・2004 年日本金属学会組織写真賞(学術部門1位)(H16.03)
- ・2004 年ナノ学会第2 回講演会若手優秀発表賞(H16.05)
- ・Int. Metallographic Contest, 2-nd in Class in Electron Microscopy-Transmission and Analytical (H16.09)
- ・Int. Metallographic Contest, 3-rd (2004) in Class in Unique, Unusual, and New Techniques in Microscopy (H16.09)
- ・第46回科学技術映像祭内閣総理大臣賞(H17.04)
- ・日本金属学会ポスター賞(H18.09)
- ・第65回日本金属学会功績賞(H19.03)
- ・日本金属学会組織写真賞(1 位)(H19.03)

* 金原 数

- ・American Chemical Society Arthur K.Doolittle Award(H17.03)

* Hwang Harold Y.

- ・2005 Material Research Society Outstanding Young Investigator Award
(米国材料学会、若手優秀研究者賞)(H17.03)

(4) 招待講演

国際 19件

国内 28件

別紙

「光と制御」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研 究 課 題 名 (研究実施場所)	現 職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
木塚 徳志 (兼任)	原子直視法によるナノコンタクトの 光機能探索 (筑波大学大学院数理物質科学研究科)	筑波大学大学院数理物質科学研究科 助教授 (筑波大学物質工学系 助教授)	87
金原 数 (兼任)	インテリジェント光駆動分子機械の構築 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助教授 (東京大学大学院工学系研究科 講師)	81
周 豪慎 (兼任)	光技術・ナノ構造・認識分子の融合による 環境診断素子の開発 (産業技術総合研究所)	産業技術総合研究所 エネルギー技術部門 主任研究員 (産業技術総合研究所電力エネルギー 研究部門 主任研究員)	77
高坂 繁弘 (兼任)	テラヘルツ繰り返し高安定外部同期型 パルス光源の開発 (古河電気工業(株)ファイテルフォニクス 研究所)	古河電気工業(株)ファイテルフォニク ス研究所 研究員 (同上)	79
Hwang Harold Y. (兼任)	量子閉じ込めモット絶縁体における 強相関係の光学構築 (東京大学大学院新領域創成科学研究科)	東京大学大学院新領域創成科学 研究科 助教授 (同上)	103

研究課題別評価

1. 研究課題名: 原子直視法によるナノコンタクトの光機能探索

2. 研究者氏名: 木塚徳志

研究員: 前薗好成(平成 16 年 4 月 1 日～平成 18 年 1 月 31 日)

3. 研究のねらい

ある局所構造一つの示す光学特性を測定し、その構造の素因子である結晶構造、外形、表面、転位、および点欠陥と光学特性の関係を明らかにすることは、光研究の本質的な目標の 1 つである。微粒子、原子クラスター、ナノメートルワイヤー、原子ワイヤーおよび固体量子ドットは、今後の微細光デバイスとなりうるナノメートルサイズ構造であり、その基礎光学特性や光機能は、今、この目標に対応して研究すべき対象になっている。局所構造といっても、ナノメートルという原子数が意識される大きさゆえに、本研究では、原子レベルの構造観察を基盤として、その微細構造個別の分光や光反応を実験する、「原子空間のその場光実験法」ともいうべき、空間分解能を飛躍的に向上させた手法を開発することを第一のねらいに掲げた。この原子直視観察法は、本研究者が本プロジェクト開始以前に基礎を構築し、光研究のために最適化と改良を続けてきた手法である。単純な静的構造観察だけでなく、ナノ構造をその場で合成し、その原子ダイナミクスを連続的に捉え、かつ、光学特性とともに、力学・電気伝導特性をも同時に解析できる新たなナノ構造の総合的実験手法を構築することを目指した。研究手法から開発し、最終的な研究成果の独創性を、その時点から高めるという姿勢をとった。この実験法の有用性を示す上でも、物質研究の成果を得る上でも、この手法を金属、半導体およびセラミックスナノ構造・ナノコンタクトに応用展開し、その光機能を探ることを、本研究の第二のねらいとした。

4. 研究成果

4-1 手法開発

開発の母体機となる原子直視顕微鏡主要部が独自製作であるため、これに付加する機器やソフトウェアも、全て自主設計、製作になった。具体的に関与した主な機器は、試料全域光照射系、試料全域光検出系、光照射位置検知用微細プローブ観察系、光照射型ナノ試料制御系、光検知型ナノ試料制御系、電子顕微鏡本体のゴニオメータ、試料位置制御系、高分解能観察像と信号同時記録系、解析ソフトウェア、である。以上の装置、機器、記録・解析系を組み入れて、試料個別に、しかもその構造の動的変化を原子レベルで観察しながら光学特性を研究できる手法を完成させた(図1)。



図 1

4-2 応用研究

上記の手法を用いた研究結果について以下に述べる。

・単相ナノコンタクトのその場合成と個別物性解析

最適化された試料操作と拡充された環境変化により、光研究の素材としてのナノコンタクトの独自のその場合成が可能になった。例は、シリコンナノワイヤー、カーボンナノチューブ、フラーレンナノウィスカーの他、従来合成できないとされていたイリジウム、ロジウム、パラジウムの原子ワイヤーなどである。他の手法では解析できない電気伝導、力学特性も明らかにした。

・金ナノコンタクトの光スイッチ機能

金のナノコンタクトに波長 504 nm の光を照射すると、ある最小断面のときにだけ、光照射によって電気伝導が二値化し、このコンタクトがスイッチング機能を有することを見出した。

・カーボンナノカプセルの合成と発光

フラーレン分子が繊維状に結晶配列するフラーレンナノウィスカーを加熱して得られる非晶質ウィスカーを、本手法で用いて 1 本ずつ通電すると、数原子層の隔壁からなるカーボンナノカプセルに変化し、1.8 eV を中心に発光することを見出した(図2)。出発材料であるフラーレンナノウィスカーは、ごく簡便な溶液界面析出法で大量に合成できる。本研究結果は、この材料初めての応用性の高い光学特性の発見となった。

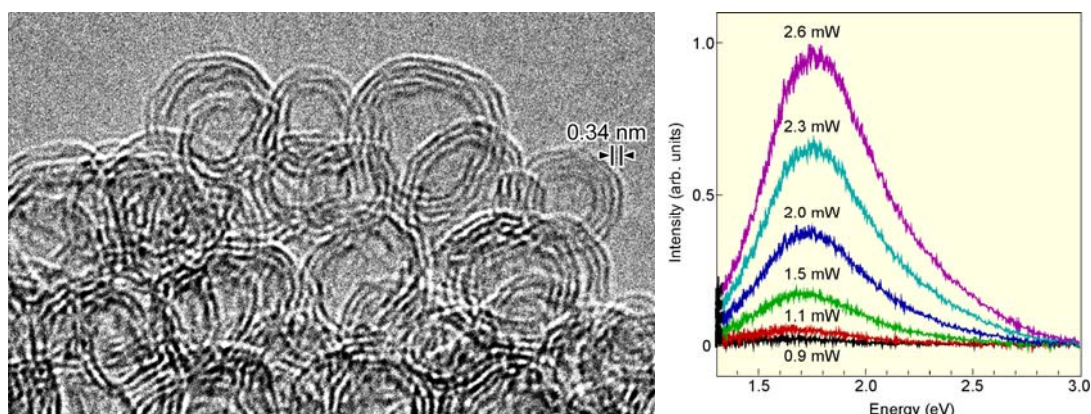


図 2

・酸化亜鉛微粒子の個別分光

透過型電子顕微鏡では、電子線を直径 0.2 nm まで容易に収束できる。個別分光では、まず、酸化亜鉛微粒子に、この電子線を用いたカソードルミネッセンスを生じさせた。近接場顕微鏡プローブ(図 3a)や自作シリカプローブ(図 3b)を粒子個々に接近させ、個別に分光した。構造観察の原子分解能を保ったまま(図 3c)、130 K の測定が可能となり(図 3d)、集合試料から集積されるカソードルミネッセンスの要素である粒子個別の発光スペクトルを見出すことができるようになった。

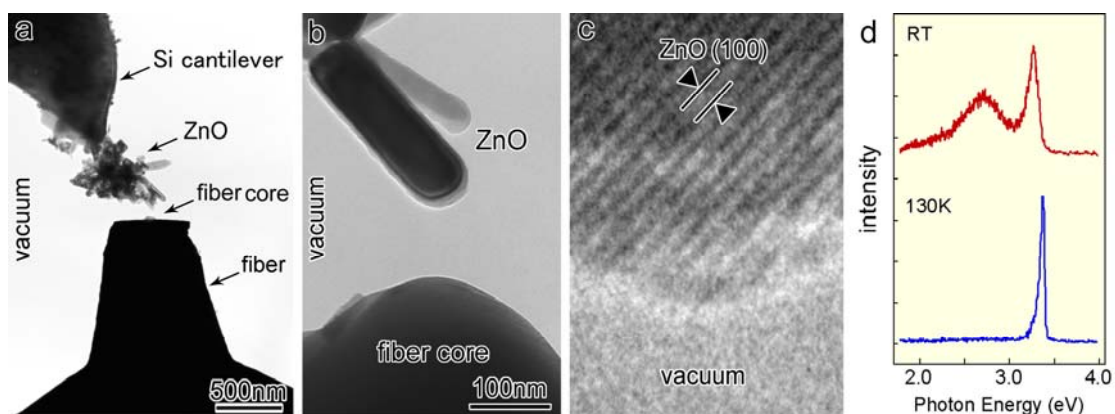


図 3



図 4

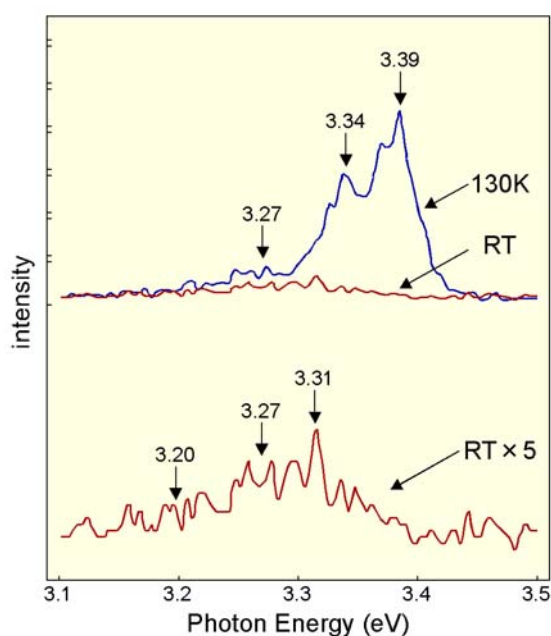


図 5

近接場顕微鏡プローブを用いたフォトルミネッセンスの個別分光についても、紫外光領域まで、照射と分光ができるようになった(図 4, 図 5). このように本研究では、合計 10 以上の方法によってナノコンタクトの発光・分光ができるようになった. 図 4, 図 5 のようにナノ微粒子のナノスケール・原子スケールの形状・構造・サイズ評価と対応させて、発光スペクトルおよびその温度変化を解析できることは本研究の大きな特徴である.

5. 自己評価

ナノ構造を原子レベルで観察し、その構造を把握するとともに、各構造個別に光スペクトルを検出するという、ナノ工学研究の求める実験を実現することができた. 本研究の構想は、本プロジェクト採用以前からあったが、実際の行動を始めたのは、予算が現実性を帯びた採用決定以降である. 装置の設計を含め、実験手法の全体の具体的案出からはじめた本研究が、3年の期間で、原子分解能と個別分光を両立させるという技術上の障壁を克服した段階にまでなったことは、狭

い評価では当初の計画案を越えた成果を得たと表現でき、発展的な展望をすれば個別分光の新たな道を拓いたと言及できるような気がする。

具体的に各成果を自己評価していく。

(1) 光学機器を組み込んだ上での原子分解能の実現

透過型電子顕微鏡の空間分解能は、標準的構成で静的観察すれば、格子像レベルであることが今では普通である。しかし、その場観察装置が付加すると、必ずしもそうではなくなる。特に、本研究で扱った試料操作や変形のような力学操作の導入は、検鏡対象の振動を増幅するとともに、付加装置そのものがポールピースの磁場を擾乱し、空間分解能を著しく低下させる。本研究のように、あまりにも多くの装置を付加するとき、原子分解能は達成されないと予想するのが、この分野では常識である。本研究では、このため、導入機器全てに対し、振動、温度変化、気圧変動、および磁場変動を極力抑える配慮をした。この結果、標準試料を観察すれば、0.14nmの2次元格子像と0.10nmの1次元格子像が観察できるようになった。これは、本研究ほどの付加装置があるにも関わらず、空間分解能が同構成の電子顕微鏡より優れていることを示す、やや皮肉的な結果である。光学測定と両立する本研究の原子分解能はこうした結果実現されたものであって、電子顕微鏡開発を継続してきた研究者だけがなせる成果である。この分解能の実現と、周辺機器の最適化は、ナノ構造観察の性能を向上させ、多くの論文発表につながっている。

(2) 試料低温観察

加熱や冷却の試料温度制御も、また、電子顕微鏡その場観察の代表的技法でありながら、現在でもなお、半導体レベルの原子分解能を達成することが難しい。特に設計段階からこのような温度制御をしようすると、それだけでも数年単位の仕事になる。本研究では、130Kの冷却によって酸化亜鉛粒子の励起子発光の先鋭化を検出し、非晶質カーボンの2000K級加熱により、発光性を示すカーボンナノカプセル生成を見出した。すなわち、本プロジェクトで開発したこうした温度制御機構は、本光研究に確実に寄与している。

(3) 個別分光

シリカファイバー、もしくは、それを加工した近接場光学プローブを用いた光学系の導入による局所構造の発光スペクトル検出は、本研究の主眼とする目的の一つである。特に開口径の小さな近接場光学プローブは集光の選択性を高め、従来の広域から集光する方法とは一線を画する。一般の近接場光学顕微鏡では、プローブと局所構造と平面的位置関係、および接近距離の評価が難しいが、原子分解能が達成された本研究では、この点は全く問題にならない。したがって、上記の近接場光学プローブの選択性とも相まって、ナノ構造分光の局所性という点では、現在最も優れた水準にあると言える。ただし、本手法の局所解析能が高く、数ナノメートルの粒子に対しても観察配置できるとは言っても、良く知られているように、ナノ構造の発光量は微小であり、それが検出できなければ意味をなさない。近接場光学プローブを含めた検出系の集光効率の改善は、今後も継続すべき課題であり、それには、プローブの形状までも解析できる本手法が最も有効である。

(4) 応用研究

期間半ばで見出されたカーボンナノカプセルは、出発材料のフラーレンナノウィスカー自体の独創性の高さも加わって、光機能探索と題した本研究の応用例としてまず紹介すべきナノ構造になった。生成の発見から、その原子過程と構造、電気伝導特性、力学特性、そして発光特性までが解析された。一つの手法による材料研究としても希有な例ではないかと思う。酸化亜鉛粒子は、前項に既述のごとく室温・低温で個別分光し、その形状・サイズ・周辺との配置関係との関係を解析した。集合体試料からの統計的発光スペクトルの分解とも言うべき測定は本手法独自のものである。手法が完成して間もないこともあって、現在はこうした応用例が少ないが、今後は、こうした応用研究が中心となり、従来手法では解析できない、各構造個別の光機能、およびその起源を探索することになる。

応用研究の成果は、いずれも、本研究題目のナノコンタクトの光機能探索に対応し、本開発手法によってのみ得られるものであり、本研究手法開発の意義の一端を見出すことができる。

6. 研究総括の見解

木塚氏は、原子レベルの構造観察を可能とする電子顕微鏡により成果を挙げてきたが、今プロジェクトではこのシステムに更にレーザー励起と近接場顕微鏡による光学実験の装置を装着して、ナノシステムの光学特性の解明を試みた。その結果、金の最小断面をもつナノコンタクトにおいては、504nmの光照射下では電気伝導度のスイッチング機能を持つことを見出した。更に酸化亜鉛微粒子の一個一個を選んでカソードルミネッセンスを測定することを可能にして、その個別分光にも成功した。

更にこの系を120Kの低温で光学特性を観測できるシステムを組み立て、今後は他のナノ結晶系の個別分光を展開して、新たな現象の発見に結びつけてほしい。

7. 発表

7-1 原著論文(17報)(主要論文は(1)-(3))

- 1) Tokushi Kizuka, Yasuhiro Takatani¹, Koji Asaka and Ryozo Yoshizaki, *Measurements of the atomistic mechanics of single crystalline silicon wires of nanometer width*, Phys. Rev. B **72**, 035333 (2005) (6 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.12, Issue 4 in Structural Properties (July 25, 2005)).
- 2) Koji Asaka and Tokushi Kizuka, *Atomistic dynamics of deformation, fracture, and joining of individual single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B **72**, 115431 (2005) (5 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.12, Issue 15 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (October 10, 2005))
- 3) Koji Asaka, Ryoei Kato, Yoshinari Maezono, Ryozo Yoshizaki, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Light-emitting filaments composed of nanometer-sized carbon hollow capsules*, Appl. Phys. Lett. **88**, 51914 (2006) (3 pages). (selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.13, Issue 6 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (Feb.13, 2006))

- 4) Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Buckling of C_{60} whiskers*, Appl. Phys. Lett. **89**, 071912 (2006) (3 pages).(selected in Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol.14, Issue 9 in Carbon Nanotubes, C60, and Related Studies (August 28, 2006))
- 5) Koji Asaka, Ryoei Kato, Kun'ichi Miyazawa and Tokushi Kizuka, *Deformation of multi-walled hollow carbon nanoparticles*, Appl. Phys. Lett. **89**, 191914 (2006) (3 pages).

他 12 報

7-2 解説・著書(12 報)

- 1) 科学立国日本を築くー極限に挑む気鋭の研究者たち
分担執筆(木塚徳志:原子の動きの観察と操作:ナノ構造形成に向けて)
榊裕之監修(日刊工業新聞、2006 年)p174-182
- 2) メゾスコピック村のアリス ナノスケール物理の驚きと快感
分担執筆(木塚徳志:第9章 金原子1個ずつ並ぶネックレス)パリティブックス、パリティ編集
委員会編(勝本信吾責任編集)(丸善 2003 年)p118-128

他 10 報

7-3 特許出願(4 件)

- 1) 発明の名称:透過型電子顕微鏡と近接場光学顕微鏡の複合型顕微鏡
出願人:国立大学法人筑波大学
発明者:木塚徳志
特許出願2006-156571 出願日:2006年6月5日
- 2) 発明の名称:マイクロカンチレバーのばね定数実測方法
出願人:国立大学法人筑波大学
発明者:木塚徳志
特許出願2006-54035 出願日:2006年2月28日

他 2 件

7-4 招待講演(11 件)

- 1) 木塚徳志, ナノメートル構造の塑性変形と破壊現象の原子直視観察, 半導体計測・評価技術
ネットワーク つくば半導体コンソーシアム第1回ワークショップ(2006,10,12)
- 2) 木塚徳志, その場電子顕微鏡法によるナノチューブの形成・変形過程の原子ダイナミクスと
物性解析, 日本物理学会シンポジウム:カーボンナノチューブの欠陥と物性(2005, 9, 20)

他 13 件

7-5 受賞(9 件)

- 1) 科学技術映像祭 総理大臣賞(2005 年 4 月 22 日)
未来を創る科学者達 2004 アトムファクトリー 原子の世界からのライブ中継～木塚徳志～

授与:財団法人 日本科学技術振興財団、財団法人 日本科学映像協会、社団法人 映像文化製作者連盟 財団法人 つくば科学万博記念財団

- 2) Int. Metallographic Contest, 2-nd (2004) in Class in Electron Microscopy-Transmission and Analytical, Tokushi Kizuka and Yasuhiro Takatani, “Images of Silicon Wires of Nanometer Width” (The Int. Metallographic Society and ASM Int.)
- 3) Int. Metallographic Contest, 3-rd (2004) in Class in Unique, Unusual, and New Techniques in Microscopy, K. Asaka, F. Deng and T. Kizuka, “Atomistic Analysis of Preparation, Deformation, Fracture and Joining Single-walled Nanotubes”, (The Int. Metallographic Society and ASM Int.)

他 6 件

7-6 新聞・報道(10 件)

- 1) NHK 教育, 2005, 4, 30,「未来を創る研究者達 2004 -アトムファクトリー原子世界からのライブ 中継- 木塚徳志」(29 分)
- 2) 朝日新聞, 2005, 3, 19,「原子のライブ」
- 3) 日刊工業新聞, 2003, 10, 23,「1本の単層カーボンナノチューブ 機械強度・電導性を測定」

他 7 件

7-7 その他国際・国内会議発表

- 1) 国際会議 39 件
- 2) 国内会議 75 件

研究課題別評価

1 研究課題名:インテリジェント光駆動分子機械の構築

2 研究者氏名:金原 数

研究員:田中 健一 (研究期間 H.16.4~H.18.4)

研究員:岩永 哲夫 (研究期間 H.18.4~H.19.3)

3 研究のねらい:

生体系では、実在する精密機械に匹敵する高度な動きを起こすことによって機能を発現する「分子機械」が続々と発見されている。これらは、有機分子のもつ究極の可能性を示す一つの指針となるものである。一方、これと並行して、これまでに合成分子を用いて機械的な動きを作り出す試みもなされてきた。これまでに、回転運動、並進運動など、比較的単純な動きを起こす分子が開発されてきたが、これらは機械と呼ぶよりはどちらかといえば部品に近いものであり、動きの複雑さという点で、合成分子機械と生体分子機械との間には大きなギャップがあった。本研究の第一の目的は、生体分子機械の動作原理にヒントを得て、実在する機械と同様な複雑な動きを行なうことのできる合成分子機械を構築することにある。エネルギー源としては、最も制御が容易である光に着目し、「複数の可動部を連動させて動かす」という設計指針に基づき、可動部品の組み合わせにより新しい動きを表現する、光駆動分子機械を創製することを目標とした。また、生体分子機械は高度な機能性を有しているが、その多くはアデノシン三リン酸(ATP)等の化学物質をエネルギー源として駆動するため、機能性材料等への応用を考えた場合に大きな制約となる。そこで生体分子機械の動きを、光を動力源として制御することを第二の目標とし検討を行なった。最終的な目標として、人工分子機械と生体分子機械を融合したハイブリッド分子機械の創製を目指した。

4 研究成果:

(1) 光駆動合成分子機械の構築

フェロセンは、2価の鉄原子の上下を五角形のシクロペンタジエン(Cp)環で挟み込んだベアリング状の分子で、室温では鉄原子の上下で Cp 環がほぼ自由回転していることが知られている。これまでに、このような Cp 環の軸回転運動を光駆動部位の運動と連動させることにより、「はさみ」のような動きを行う「光駆動分子はさみ」の構築に成功している。本研究では、この光駆動分子はさみの分子構造をもとに、刃の先端に亜鉛ポルフィリンを導入した「光駆動分子ペンチ」

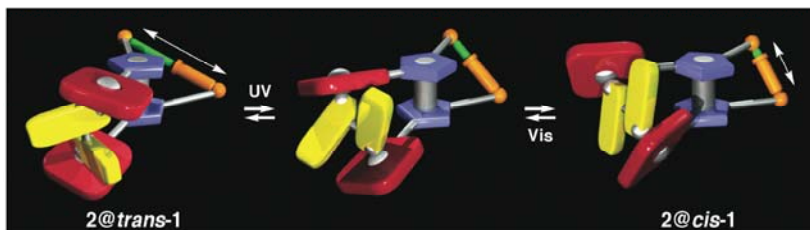
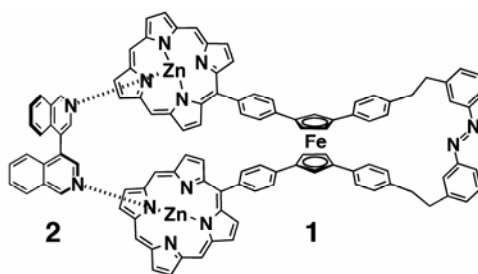


図1 光駆動分子ペンチ(1)とゲスト分子(2)との複合体(上)およびその動きの概念図(下)

(1)を設計した(図1)。この分子は、紫外光(350 nm)、可視光(> 420 nm)の照射によりアゾベンゼン部位が可逆的に異性化反応を起こし、それに伴い2枚の亜鉛ポルフィリン間の距離が変化する。亜鉛ポルフィリンは、中心に存在する亜鉛(II)原子により、塩基性窒素原子を有するゲスト分子と配位結合により強く相互作用することが知られているが、実際に、この「分子ペンチ」がビスキノリン(2)という軸状の分子と強く相互作用し錯体を形成することを見いだした。ここで円二色性(CD)スペクトルにおいて、2に起因すると考えられるシグナルが観測されたことから、2が錯体中でねじれたコンホメーションに固定されていることが示唆された。得られた錯体に光照射を行なったところ、「光駆動分子ペンチ」のアゾベンゼン部位の光異性化が可逆的に起こり、それに伴い2に起因するCDシグナルが可逆的に変化した。すなわち、ゲストとして結合したビスキノリンのコンホメーションが変化したことが分かった。これは分子機械により他分子を物理的に操作した最初の例であり、分子機械の設計戦略として分子間相互作用を利用した超分子化学的な手法が有効であることが明らかになった。実在する生体分子機械の多くも、複数のサブユニットが連動して動く機構を含んでおり、分子間での動きの伝達が可能になったという点で、生体分子機械の動作機構に大きく近づいたと言える。

一方、これとは別に、フェロセンの回転運動を可逆的に制御することができる「光駆動分子オートロックシステム」の合成に成功した。この系では、フェロセンの上下の Cp 環のそれぞれに、亜鉛ポルフィリン部位とアニリン部位を一つずつ導入したホスト分子(3)を設計した。溶液中では、上下の Cp 環上の亜鉛ポルフィリン部位とアニリン部位どうしが配位結合を形成し、コンホメーションが「ロック」した状態にある(図2)。ここに、ゲスト分子としてピリジン部位を2つ有する鍵分子(4)を加えると、アニリン部位よりもピリジン部位のほうが亜鉛ポルフィリン部位に対する配位力が強いので、ホスト分子(3)と鍵分子(4)が配位結合により錯形成する。この結果、ロックがはずれてアニリン部位が露出した状態になる。ここで、この錯体に光照射を行うと、鍵分子(4)が異性化反応を起こし、2つのピリジン部位が同時にホスト分子(3)に配位することが困難な構造に変化する。この結果、鍵分子(4)はホスト分子(3)からはずれ、これに伴い、ホスト分子内での亜鉛ポルフィリン部位とアニリン部位の配位結合が再形成される。すなわち、ホスト分子(3)は再びロックした状態になる。ここで、この状態にさらに紫外光を照射すると、鍵分子(4)が先ほどとは逆の異性化反応を起こし、再びホスト分子と錯形成し「ロック」を解除することができる。このような一連の変化は、鍵を差し込むと「ロック」が解除されるが、鍵を抜くと自動的にロックがかかる「オートロック」のようものである。鍵の出し入れを光照射によりコントロールすることになる。このようなオートロック機構は、生体中での酵素活性の制御等に用いられている重要な活性制御機構であり、人工分子機械を利用して実現した初めての例になる。

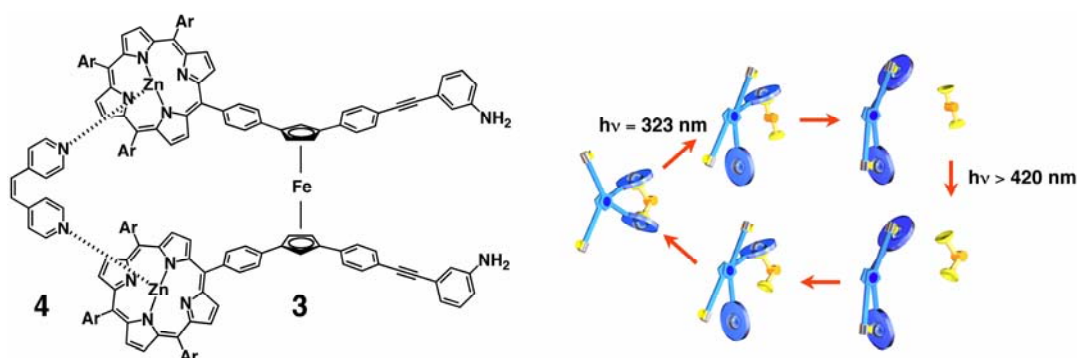


図2 光駆動分子オートロックシステムの分子構造(左:ロックがはずれた状態)と概念図(右)

(2) シャペロニン GroEL の光制御

大腸菌由来のシャペロニン GroEL は、サブユニットの14量体からなる直径 14.5 nm、高さ 14.5 nm ほどの大きさの円筒形のタンパク質であり、内部に直径 4.5 nm ほどの円筒状の空孔を有する。細胞内では、ATP をエネルギー源として、空孔内部に変性タンパク質を取り込み、そのリフォールディングを助けることが知られている。その機構は詳細に検討されており、GroEL に ATP を添加すると、その空孔上部が開くような形で形状が変化し、取り込んだ変性タンパク質を放出

することが分かっている。このような機械的な動きを起こす部位に、さらに光応答性の部位を導入することで、本来 ATP で駆動するシャペロニンの機能を光で制御できるのではないかと考えた。具体的には、空孔部にシステインを導入した変異体を調製し、このシステインをアゾベンゼン部位を有するマレイミド誘導体で修飾することにより、GroEL の空孔付近に光応答性のアゾベンゼン部位を導入することに成功した。上下の空孔入り口にはそれぞれ7つのシステインが導入してあるが、そのうちおよそ5つをアゾベンゼン部位により修飾することに成功した。得られた修飾 GroEL に対し、ゲストとして酸変性緑色蛍光タンパク質 (GFP) を加えたところ、非修飾の変異体と同様に、GroEL 内に取り込まれることが分かった。アゾベンゼン部位は、紫外光／可視光照射により可逆的に異性化するため、その照射波長、ATP の有無に応じて合計4つの状態を作り出すことができる(図3)。それぞれの状態での変性 GFP の放出挙動を検討したところ、ATP の存在下、紫外光照射によりアゾベンゼン部位をシス体にした場合にのみ、速やかに変性 GFP の放出が起こることが分かった。変性GFPの放出を出力、ATP と紫外光を入力信号と考えると、ATP と紫外光に対するAND論理回路型の応答と見なすことができる。また、この際、放出速度は紫外光、可視光照射により可逆的にスイッチできることがわかった。

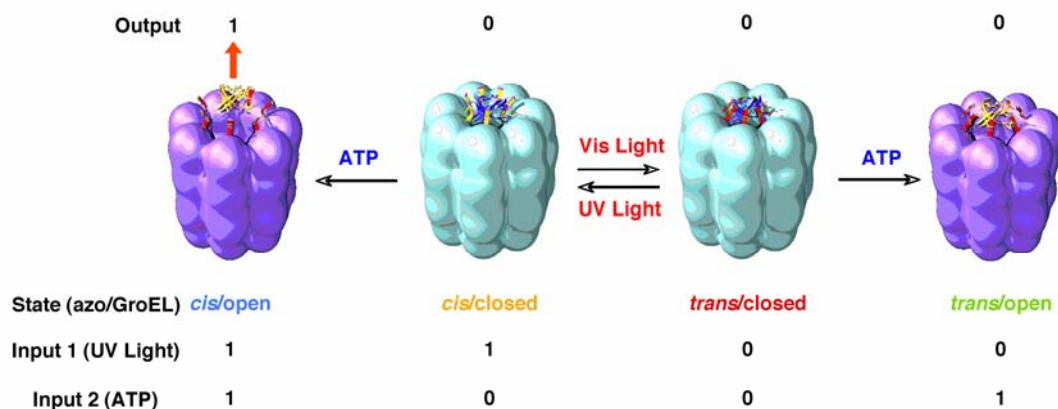


図3 アゾベンゼン修飾シャペロニンによる AND 論理回路的応答の模式図

5 自己評価:

当初の研究目標は、光駆動合成分子機械の新たな設計指針の確立、生体分子機械の光制御、両者を融合したハイブリッド分子機械の創製、という3段階であった。光駆動合成分子機械に関しては、「分子ペンチ」の開発により、これまで単独分子として機能してきた分子機械を、分子間相互作用を介した複合体へと展開できた点で、分子機械の設計指針に飛躍的な進歩をもたらしたと考えている。一方、生体分子機械の光制御に関しては、シャペロニンからのゲスト分子の放出を光により制御することに成功したが、この結果は、生体分子機械の機能を物理的なエネルギー源で制御したという点で、新規性の高い成果であると考えている。これらの2つの目標に関しては、「さきがけ」研究における当初目標はおおむね達成でき、これらの成果をもとに、新たな設計指針に基づく分子機械の構築が可能になったと考えている。ただ、心残りな点としては、人工分子機械においてはフェロセンとアゾベンゼンという枠組みを超えた全く新しい駆動原理の分子の開発には至っておらず、また生体分子機械においては、インパクトの大きな ATPase 活性そのものの制御については、成功には至らなかった。これらについて独自性の強い分子設計を目指していたが、途中で合成化学的な難しさに直面し、研究計画に未熟な点があったと反省している。

一方、第三の目標である人工分子機械と生体分子機械の融合については、タンパク質を化学修飾するための官能基がかさ高くなるにつれて、タンパク質の変性・凝集が起こってしまうという問題点が露呈し、根本的な問題解決には至らなかった。ただし、いくつか検討を行った結果、これを解決するためには、修飾分子にポリエチレングリコール鎖等の親水性置換基を導入する

ことが効果的であるという予備的な知見は得ることができ、問題解決の糸口をつかむことはできた。

最後に、公表できるレベルには達しなかったものの、将来展開に向けた萌芽的な研究成果も数多く得ることができた。また、研究全般にわたり、ポスドク研究員、学生諸氏には極めて主体的に研究に取り組んでいただき大きな成果を得ることができた。特に、有機分子、生体分子という全く性質の異なる物質を扱う2つのグループ間で、お互いにディスカッションを交え、刺激を与えながら研究を展開できたことが、目には見えないが大きな成果であると考えている。

6 研究総括の見解:

金原氏は、光駆動分子とそれに連動する分子を組み合わせ、光照射に伴って高度な動作を示す分子機械の構築を目指した。

フェロセンを回転軸とする光駆動分子のハサミの先端に金属ポルフィリンを導入した分子ペンチを作成した。更に、光駆動分子オートロックを実現した。アゾベンゼンで修飾したシャペロン GroELは、可視光・紫外光照射でシス・トランス間の変換が施され、更にATP添加でシス構造では取り込んだ変性タンパク質を放出することを見つけている。

分子の機械的動作を光で制御できることを発見したことは、大きな発見であるが、更にこの特性が応用できる分野が開拓されることを望みたい。

7 主な論文等:

発表論文

- 1) T. Muraoka, K. Kinbara, K., and T. Aida
A Self-locking Molecule Operative with a Photoresponsive Key
J. Am. Chem. Soc., **128**, 11600–11605 (2006).
- 2) T. Muraoka, K. Kinbara, and T. Aida
Mechanical Twisting of a Guest by a Photoresponsive Host
Nature, **440**, 512–515 (2006).
- 3) S. Muramatsu, K. Kinbara, H. Taguchi, N. Ishii, and T. Aida
Semibiological Molecular Machine with an Imprinted “AND” Logic Gate for Regulation of Protein Folding
J. Am. Chem. Soc., **128**, 3764–3769 (2006).

他 *in press* 1件、投稿中 2件

特許

なし

総説

- 1) 金原 数
分子を「つまん」で「ねじる」光駆動分子ペンチ
バイオニクス, **7月号**, 66 (2006).
- 2) K. Kinbara and T. Aida
Toward Intelligent Molecular Machines: Directed Motions of Biological and Artificial Molecules and Assemblies
Chem. Rev., **105**, 1377–1400 (2005).
- 3) 金原 数
シャペロニンを利用した動的機能材料
高分子, **54**, 82 (2005).

他4件

受賞

- 1) 2005年 American Chemical Society: Arthur K. Doolittle Award

招待講演

- 1) 金原 数

「次世代分子機械へのアプローチ」

第18回生体機能関連化学若手の会サマースクール (2006.8.24)

- 2) K. Kinbara and T. Aida

「Biological and bioinspired nanomachines with molecular chaperons」

EUROPOLYMER CONFERENCE (EUPOC2005) (2005.6.2)

- 3) 金原 数

「分子シャペロンを利用した材料化学」

第7回生命化学研究会シンポジウム (2005.1.21)

他6件

一般講演(招待講演以外)

国際会議9件、国内学会25件

研究課題別評価:

1. 研究課題名: 光技術・ナノ構造・認識分子の融合による環境診断素子の開発

2. 研究者氏名: 周豪慎

研究員: 祁志美(平成15年12月1日～平成19年3月31日)

研究員: 細野英司(平成16年10月1日～平成17年3月31日)

研究員: 魏明灯(平成17年4月1日～平成19年3月31日)

3. 研究のねらい:

現在環境汚染物質の検出には、質量分析等の機器分析法が用いられている。しかしながら、機器分析法は高価である上に、大掛かりな装置と大きな設置スペースが必要である。また、測定プロセスも煩雑であり、特定の施設しか使用できず、データ取得に手間や時間がかかる等問題点がある。ところが、環境汚染の実体である多岐にわたる化学物質は、空間的に分布し、時間的にも変動しているため、広領域で手軽に実時間にモニタリングする技術が求められている。そこで、我々は光通信技術などに使われる光導波路とナノポーラス構造材料と分子認識技術に注目し、それぞれの特徴を生かして極低濃度の有害化学物質を、選択的かつ高感度に検出できるコンパクト環境診断素子を作り出すことを目指した。

4. 研究成果:

4-1. 三次元的に規則正しく配列したナノポーラス薄膜の合成:

本研究ではまず界面活性剤やブロックコポリマーなどの分子の自己組織的な集合体ミセルを鋳型(テンプレート)として用いて、スピんキャスト法或いはディップコーティング法により光導波路基板上に無機・有機ナノ複合薄膜を作製し、熱処理などの方法で鋳型の分子テンプレートを除去し、細孔(サイズ=約10ナノ)が3次的に規則正しく配列しているナノポーラス SiO_2 、 TiO_2 薄膜(膜厚=約数10から数100ナノ)を作成した(図1)。その特徴は高い比表面積(=約数 $100\text{m}^2/\text{g}$)を持つことである。

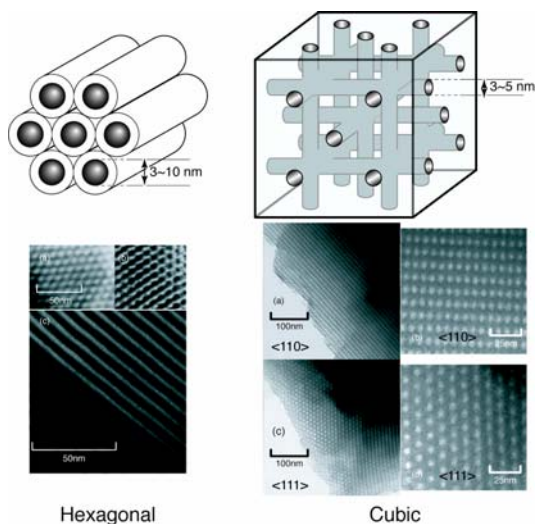


図1: ナノポーラス材料の構造とイメージTEM像

4-2. 光技術とナノポーラス構造の融合により屈折率型ガスセンサーの開発:

光導波路は、基板となるガラスよりも屈折率を多少高くした導波層に、光を進行定在波として閉じ込め伝播させることができる光通信デバイスである。光導波路表面構造にナノレベルのテップを

加えると電波(TE)と磁波(TM)が空間的に分離することにより、TE波とTM波の間に干渉が生じる。我々はこの干渉現象を利用した位相差観測に基づく光導波路ガスセンサーを開発している(図2)。しかし、表面に吸着されている分子が単分子層であり、センシングの感度が低い。そこで、ナノポーラス材料の比表面積が非常に高いため(約 $200\text{m}^2/\text{g}$ から $1000\text{m}^2/\text{g}$ まで)、僅かなコーティングによる感度のアップを期待した。コーティングしたナノポーラス二酸化チタンの表面には、約 10nm 程度のポアが均一的に並んでいることがAFMにより確認された(図3)。対象ガスがそれらのポアに入り、表面に吸着され、平衡になるまでの過程はナノポーラス光導波路センサーで屈折率の変化によりリアルタイムでモニタリングされる。

これら屈折率の変化に基づいて光導波路ガスセンサーを作った、屈折率の変化により、世界で初めて 90ppb のアンモニアを検出可能な光導波路ガスセンサーを構築した(図4)。

4-3. 光技術、ナノポーラス構造と認識分子の融合より光強度型ガスセンサーの開発:

光導波層に、閉じ込め伝播されている光は、導波層表面には、数百ナノメー

ルの領域にしみ出すエバネッセント波が存在する。そのエバネッセント波が、表面にコーティングしたナノポーラスに吸着した認識分子と相互作用すると、導波層の伝播光の強度が変わる、特定の対象化学物質に対して特異的な認識能を示す認識分子をナノ細孔に導入し、対象化学物質と反応し、特徴な吸収により、ある波長に対して伝播光の強度が大きく変わる。我々はこの光強度の変化を利用した光導波路ガスセンサーを開発している。また光強度の変化により、特定の対象分子に対して特異的な認識能を示す認識分子を導入し、世界で初めて 100ppb ホルムアルデヒドを検出可能なコンパクト且つ高感度・高選択性光導波路ガスセンサーの開発に成功した。

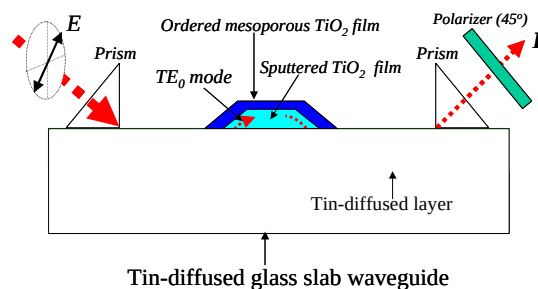


図2: 屈折率型光導波路ガスセンサー

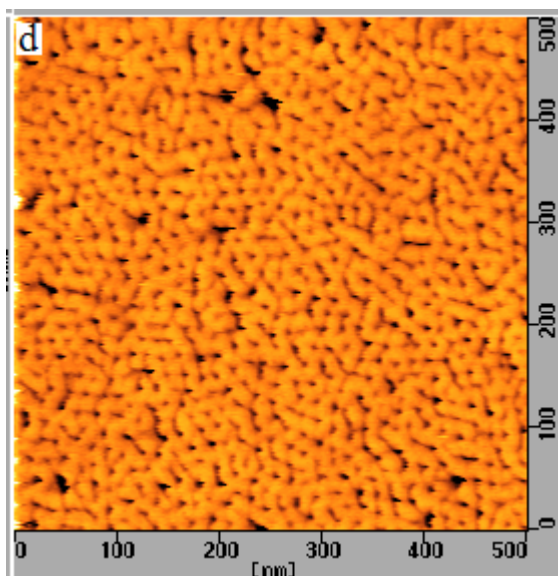


図3: 光導波路表面の Nanoporous TiO2 の AFM 像

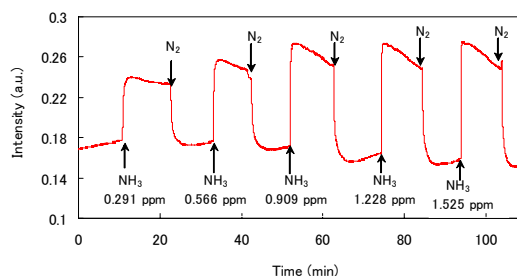


図4: アンモニアガスに対するセンシング応答

4-4. 光技術とナノポーラス構造の融合
による光リーク型光導波路化学センサー或
いはバイオセンサーの開発:

図5のように、プリズムの表面にバッファ
ー層と光導波層の厚み、屈折率の組み合
わせによる光リーク型光導波路センサーを
考案した。具体的にバッファー層に超薄い
金の蒸着膜、光導波層にナノポーラス膜を
用いて、図6のようにナノポーラス構造との
融合により光リーク型光導波路化学セン
サーを構築した。ナノポーラス膜の厚みにより、
表面プラズモン共鳴(SPR)と光リークスペ
クトルを両方測定することも可能である。水に
僅かの砂糖を入れて、水の屈折率の微小
な変化(約 10^{-4})を観察した光リークスペ
クトルを図7に示している。また、ナノポー
ラス層に蛋白質や酵素などが吸着されると、
光リークスペクトルのシフトを利用し、リー
ク型光導波路バイオセンサーを構築してナ
ノポーラス膜に吸着されている蛋白質など
を調べた。同条件でリーク型光導波路バイ
オセンサーはSPR型バイオセンサーより高
い感度を有することが確認された。

4-5. 光技術とナノポーラス構造の融合
によるSPR湿度センサーの開発:

基板の表面に、数十ナノ金微粒子層と蛋
白質分子層を一層ずつ、金微粒子-蛋白
質の累積膜を作った。累積層の数に比例
して、金微粒子の表面プラズモンの光吸収
ピークがリニアに増加することを観察した(図
8)。更に、湿度に応じて蛋白質分子の伸び
縮みによる隣同士の金微粒子の表面プラ
ズモンの相互作用によりプラズモンの光吸
収ピークが変わる(図9)、それを利用したSPR湿度センサーを開発した。

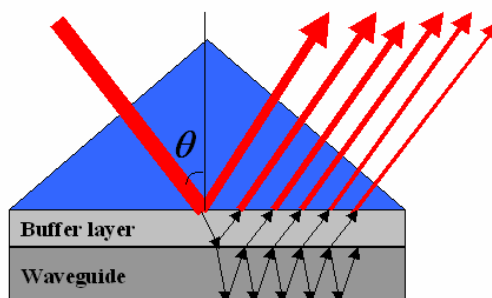


図5: リーク型光導波路センサーのイメージ像

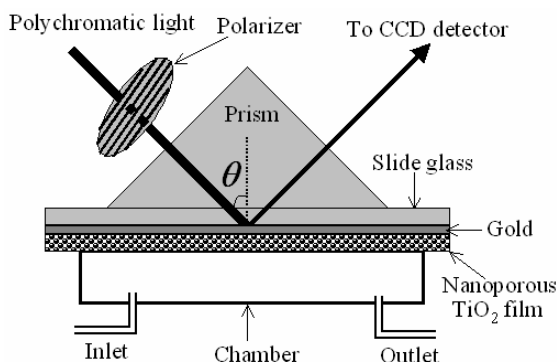


図6: ナノポーラスリーク型光導波路
化学センサー(バイオセンサー)の構造

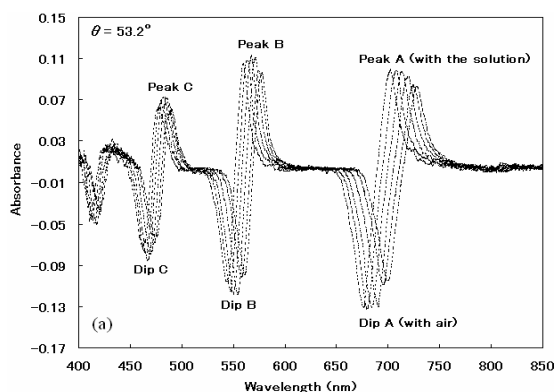


図7: 水に僅かの砂糖を入れて、屈折率の微小
な変化を観察した光リークスペクトル(空気のリー
クスペクトルを参照として)

5. 自己評価

本研究の当初の目標は3つがあり、1)光導波路技術とナノポーラス構造の融合による高感度なガスセンサーを作ること、2)認識分子をナノ細孔(ナノチャンネル)へ導入することにより高選択性のガスセンサーを作ること、3)1と2の技術を確立した上で、製品化可能な有害ガス(有機揮発性物質 VOC 等)の検出センサーを開発と実証することであった。

その目標の1と2は、既に、達成した。我々は世界で初めて3次元的に規則正しく配列したナノ細孔を利用して高感度と高選択性を有する光導波路ガスセンサーの構築を成功した。3について、現在に製品化に向けて企業と共同開発し、実証しているところである。

一部当初企画していた毒性の強いガス(例えば、ダイオキシンなど)を測定する光導波路センサーの開発については、規定により、我々の研究室で、取り扱いが不可能により断念した。その代わりに、光技術とナノポーラス構造材料の融合を利用して、光リーク型光導波路バイオセンサー、SPR湿度センサー、色素増感型太陽電池などの開発も試みてきた。

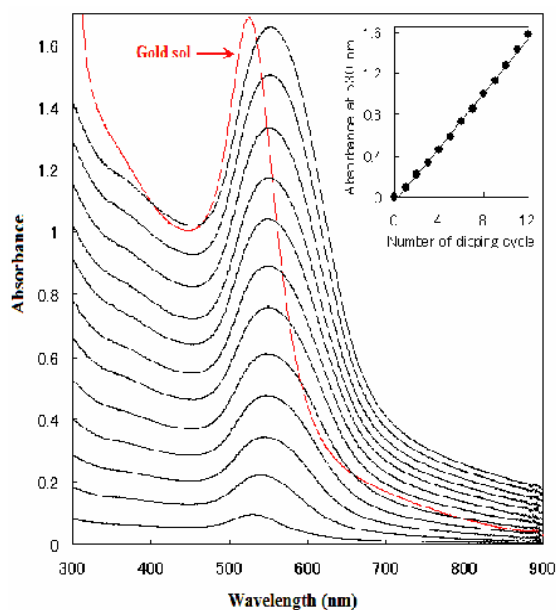


図8: 金微粒子-蛋白質の累積膜の表面プラズマ光吸収スペクトル



図9: 金微粒子-蛋白質累積膜が湿度に応じて色が変わる

6. 研究総括の見解

環境汚染物質を感知する光導波路に接してナノ構造の細孔が三次元的に規則正しく配列しているナノポーラス SiO_2 や TiO_2 膜上に認識分子を塗布させる。この系に微小濃度の有害化学物質が流入すると、反応して導波路を伝播する光強度が大きく変わる。これによって環境汚染物質を測定でき、広い空間に分布し、時間的にも変動する様子を捕える“コンパクト環境診断素子”の作製を試みた。

認識分子の屈折率変化により、100ppbのアンモニアとホルムアルデヒドを検出可能な光導波路ガスセンサーの開発に成功した。更なる感度の向上と他の有害化学物質のセンサーの開発も期待される。

7. 主な論文など:

原著論文: (18件)

- (1) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Chemical Gas Sensor Application of open pore Mesoporous Thin Films Based on Integrated Optical Polarimetric Interferometry” **Analytical Chemistry**, 78, (2006), 1034
- (2) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Layer-by-layer Fabrication and Characterization of Gold Nanoparticle/myoglobin Nanocomposite Film” **Advanced Functional Materials**, 16, (2006), 377.
- (3) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Order Mesoporous Silica Thin Films Based Chemical Gas Sensor with Integrated Optical Polarimetric Interferometry” **Applied Physics Letters**, 88, (2006), 053503
- (4) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Humidity sensor based on localized surface plasmon resonance of multilayer thin films of gold nanoparticles linked with myoglobin” **Optics Letters**, 31, (2006), 1854.
- (5) Zhi-mei Qi, Itaro Honma, Haoshen Zhou, “Nanoporous leaky waveguide based chemical and biological sensors with broadband spectroscopy”, **Applied Physics Letters**, 90, (2007), 011102

他13件

特許(2件)

- 1) 周豪慎、祁志美、本間格“メソポーラス金属酸化物複合光導波路センサー、その製造方法及びそれを用いたガスセンサー” 特願2004-286306
- 2) 周豪慎、渡辺崇、祁志美、本間格“ホルムアルデヒド検出方法及び検出装置” 特願2005-096388

国際学会発表8件

1 研究課題名： テラヘルツ繰り返し高安定外部同期型パルス光源の開発

2 研究者氏名： 高坂 繁弘

研究員： 小関 泰之(研究期間 平成 16 年 4 月～平成 18 年 4 月)

4 研究のねらい：

本研究では、従来のパルス光源に比較しテラヘルツと高い繰り返し周波数を持つ、実用的な外部同期型パルス光源の開発を行う。開発したパルス光源がテラヘルツ領域の科学技術を開拓し得る光源となること期待している。

時間幅がピコ秒からフェムト秒の光パルスが発生する超短パルス光源は、物性測定や光通信、加工などの様々な分野への新しい応用を開拓してきた。しかしながら、主に用いられる繰り返し周波数はキロヘルツからメガヘルツ程度と低いため、超短パルス光の応用は主に単一の光パルスを用いた応用に限られていた。超短パルス光源の繰り返し周波数を著しく高くすることで、応用範囲が従来のパルス光源では困難であった新しい分野に広がると期待される。

本研究では、テラヘルツ繰り返しのパルス光源開発を目指す。繰り返し周波数がテラヘルツとなることで、周期的な励起による新規物性応用や将来の高速光通信用基本光源など新規応用が可能になると期待される。また、開発したパルス光源の高速光通信へ応用するために必要な機能として、高繰り返しであることの他に外部同期できることも重要である。そのため、外部同期技術の開発も本研究の中心課題の一つとして取り組んだ。

4 研究成果

目指すパルス光源を実現する構成として、光パルス圧縮ファイバと外部同期ビート光源を組み合わせる構成(図 1)を採用し、(1) パルス圧縮技術と(2) 同期技術の開発を行った。開発した技術を組み合わせることで、(3) 目指すパルス光源を実現した。

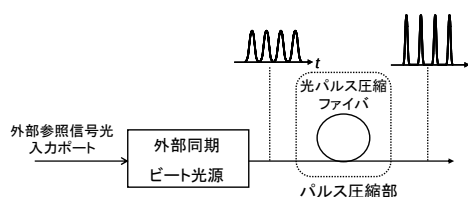


図 1 目指すパルス光源の基本構成。

また、パルス光源開発に関する(4) 周辺技術開発

として、(4-1) 9-15 GHz 繰り返し周波数可変・波長可

変・出力タイミング制御型パルス光源の開発、(4-2) 簡素で高感度な光パルス特性評価方法の開発、(4-3) 高スペクトル純度のビート光を出力する低消費電力型同期光源の開発を行った。

(1) 光パルス圧縮技術の開発

様々な方式のパルス圧縮ファイバがある中で、我々は CPF(comb-like profiled fiber)の開発を行った。高繰り返しパルス発生に有利、ファイバの短尺性、広帯域波長可変性、製造が容易等様々な優れた特性を有しているためである。ここで、CPF は高非線形ファイバとシングルモードファイバを交互に接続することで構成される。研究開始当初は、実験的な試行錯誤により製作され

た CPF により繰り返し周波数 160 GHz パルス幅 730 fs の高品質な光パルス列の発生が報告されていた。しかしながら、高品質化の理論限界やテラヘルツへの繰り返し周波数のパルス圧縮を可能とする CPF の設計方法が不明であった。

そこで、高品質な光パルス列を発生することを可能とする CPF の長手方向の分散特性(図 2)を非線形シュレディンガー方程式に基づくシミュレーションにより明らかにした。理論的には、パルス成分と雑音成分の比が >60 dB と高品質な光パルス発生が可能であることが判った。

次に、実験的に高品質パルスの発生を検証した。シミュレーションにより明らかになった長手方向の分散特性を模擬するように、CPF を構成する光ファイバ長を決定し(図 3)、1 THz 繰り返し光パルス発生用 CPF を製作した。この CPF を用いて発生した 1 THz 繰り返しパルス幅 97 fs 光パルス列の波形を図 4 に示す。CPF に用いた高非線形ファイバの高次分散の影響でシミュレーション結果から若干ずれているもののパルス成分と雑音成分の比が >10 dB と高品質パルスの発生に成功した。これらから、CPF の設計自由度を活用し、綿密な設計を行うことにより、高品質な高繰り返し光パルス列を発生する技術を確認した。

(2)同期技術の開発

簡素でテラヘルツ領域で動作する高速性を有する同期光源として図 5 に示す構成の光源を開発した。開発した同期光源性能は、出力ビート光の周波数には無依存であるが、制御帯域が広帯域になるほど良くなるという特性を持つ。ただし、制御帯域の広帯域化は同時に雑音の増大に結びつくため、低雑音な同期動作を得るために電子回路や光信号

の低雑音化を行った。さらに制御帯域が広帯域になるにつれ、タイミング誤差信号が制御ループを一周するのに必要な時間分の遅延が、同期信号の低雑音性を阻害する大きな要因となる。空間光学系を用いて同期光源を小型にモジュール化(図 6)することで遅延時間を 1 ns 以下と小さく

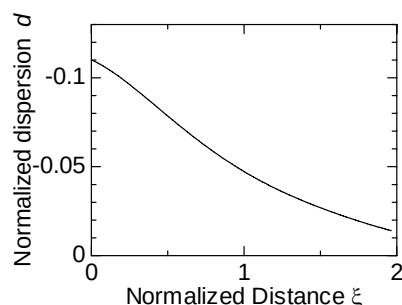


図 2 シミュレーションにより得られた高品質な光パルス列を発生する分散特性

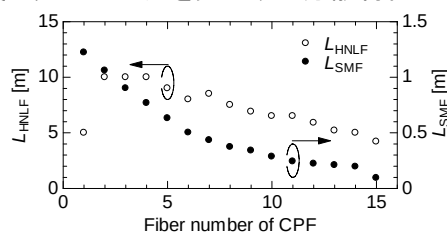


図 3 図 2 の分散特性を模擬するように決定した CPF を構成する各ファイバの長さ。HNLF: highly nonlinear fiber, SMF: single mode fiber.

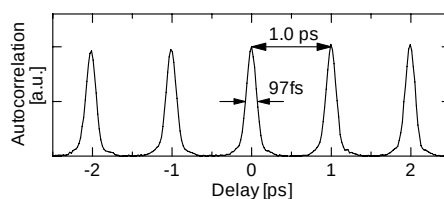


図 4 1 THz 繰り返し光パルス列の自己相関波形。

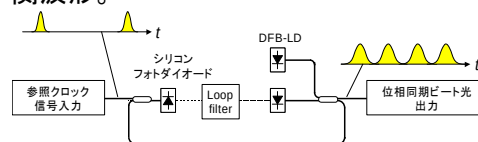


図 5 同期光源の構成概略。DFB-LD: 分布帰還型半導体レーザー。



図 6 小型同期光源モジュール。

し、上記要因を取り除いた。これにより同期動作の低雑音化が可能となった。

図 7 に 1 THz ビート光と参照信号の相互相関信号波形を示す。ビート光が参照信号に対して同期していなければ無相関となるため、1 ps 周期の波形は同期していることを示している。同期性能のひとつであるタイミングジッタは、図 8 の位相雑音スペクトルを積分することで得られ、27 fs と小さいことがわかった。以上のように、テラヘルツ領域における同期技術を確立した。

(3)外部同期型パルス光源の実現

パルス圧縮技術と同期技術を組み合わせることで、目指す光源が実現する。そこで、繰り返し周波数 160 GHz において 160 GHz 繰り返し外部同期型パルス光源の実現を試みた。その結果、図 9 に示すように 160 GHz 光パルス列と参照信号光の相互相関波形が測定された。光パルス列が参照信号光に対して同期していなければ無相関となるために 6.25 ps 周期の波形は測定できない。この結果は、同期光パルス列の発生を示している。

このように、パルス圧縮技術と同期技術を組み合わせることにより、160 GHz 繰り返し外部同期型パルス光源が実現した。

(4) パルス光源に関する周辺技術の開発

(4-1) 繰り返し周波数可変・波長可変・出力タイミング制御型パルス光源の開発

CPF を用いるパルス光源は、1. 繰り返し周波数を種光パルス光源の繰り返し周波数で自由に設定できる、2. 中心波長を大きく変えても出力パルス特性は一定である、3. CPF が出力する光パルス列のタイミングを種パルス光源が出力光パルスのタイミングにより制御できる、といった応用上有用な特長を持つ。そこで、これらすべての特長を有するパルス光源の実現を試み、9–15GHz 繰り返し周波数可変、1530–1560 nm 波長可変、タイミングが電子的に制御できる、パルス幅がサブピコ秒のパルス光源を実現した(図 10)。さらに、この光源を用いて 160 Gbit/s 光信号から 10 Gbit/s 光信号に時分割分離する光通信応用に成功した。

(4-2)簡素で高感度な光パルス特性評価方法の開発

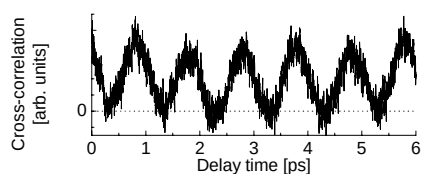


図7 1 THz ビート光と参照信号光の相互相関波形。

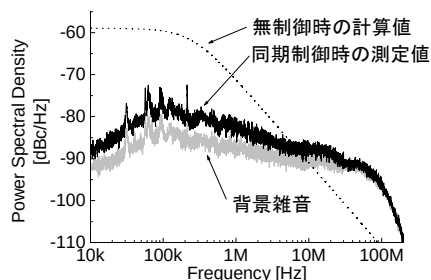


図8 1 THz ビート光の位相雑音スペクトル。

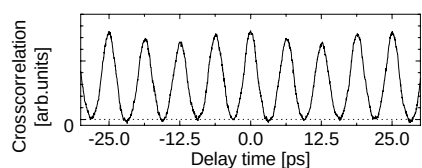


図 9 160 GHz 繰り返し光パルス列と参照信号光の相互相関波形。

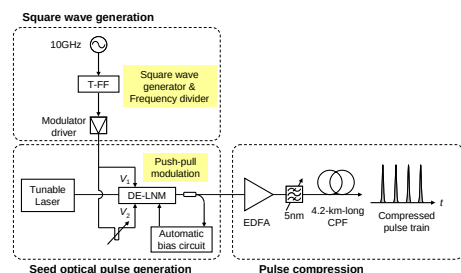


図 10 繰り返し周波数可変・波長可変パルス光源の構成。出力タイミング制

パルス光源の開発において、発生した光パルスの位相情報を含めた特性の測定は、設計した光パルスが発生できているかどうかを確認するための重要な測定技術である。マツハチエンダー干渉計を用いた光強度変調器の駆動法を工夫することで、1・W と小さな平均パワーの光パルス列であっても高感度に位相情報を含むパルス波形を測定することができる、簡素な構成の光パルス特性の測定法を開発した(図 11)。

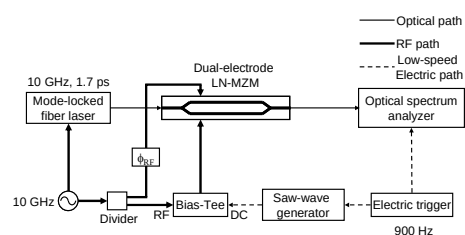


図 11 高感度光パルス特性測定系。

(4-3)高スペクトル純度のビート光を出力する低消費電力型同期光源

同期光源を構成する周波数可変ビート光源の線幅を削減することにより、同期動作に必要な光パワーを大きく削減できる可能性がある。1 THz と高周波数のビート光の発生は困難でかつ構成の簡素さが多少失われるが、光位相変調器と高消光比の光フィルタを用いることで狭線幅と高スペクトル純度を特長とするビート光源を実現できる。このビート光源を用いることにより、総光パワーが 20 mW 以下と小さなパワーで、光信号雑音比が 40 dB 以上の同期 160 GHz ビート光を発生する、より実用的な 160 GHz 同期光源を開発した(図 12)。本同期光源を用いて、データが載ったパルス幅 2 ps の外部参照信号光に対して、タイミングジッタ 67 fs で同期した 160 GHz ビート光を発生に成功した。

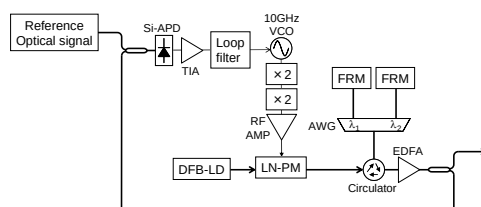


図 12 高スペクトル純度のビート光を出力する低消費電力型同期光源の構成。

5 自己評価

本研究の課題は、テラヘルツ繰り返し高安定外部同期型パルス光源の開発であった。この課題に対して、我々は、まずパルス光源を実現する要素技術である低雑音光パルス圧縮技術と低雑音同期技術を確立した。次に、二つの要素技術を組み合わせることで、高繰り返し外部同期型パルス光源を実現した。計画当初の課題は研究期間内に遂行でき、従来のパルス光源に比較し著しく高い繰り返し周波数のパルス光源に関する基盤技術が整った。

しかしながら、開発した光源を用いた応用研究を開始するにはいたっておらず、今後の課題となる。この点に関しては、研究の進め方を改善することでもっと短時間に要素技術開発を終え、応用研究を開始できた可能性が高く、深く反省している。

本研究の推進において、ポスドクの貢献は多大なものであった。また、企業において本研究課題のような基礎的研究を3年間半もの長期期間行うのは非常に難しいが、領域総括の花村先生をはじめとするアドバイザーの先生方が本研究課題をさきがけ研究として採択していただいたため、本研究に没頭することができました。さらに、研究環境を整えてくれた所属グループマネージャや研究所長ら古河電気工業株式会社関係者のさきがけ研究に対する理解と協力無くして、本研究を遂行することが出来ませんでした。協力した下さった皆様に感謝いたします。

6 研究総括の見解

テラヘルツ繰り返し高安定外部同期型パルス光源の実現に二つの技術開発が必要であった。第一に、二台の半導体レーザーを用いてテラヘルツ繰り返しビート光を発生し、第二に外部信号光に同期した光信号を発生する技術を開発した。繰り返し周波数1THzのビート光をパルス圧縮するようファイバシステムを設計・作製し、パルス幅の97fsでパルス間隔1.0psのパルス列の発生に成功した。更にビート光の外部同期を試み、ビート光のタイミングジッタを27fsにまで抑え込むことに成功した。

このパルス光源は、将来のテラビット級超高速通信や周波数精度が高い単色テラヘルツパルス波の発生、コヒーレントフォノンの選択励起などの広い分野での応用が期待できる。その実用化まで進展することが待たれる。

7 主な論文等：

論文(6件)

1. Y. Ozeki, S. Takasaka, T. Inoue, K. Igarashi, J. Hiroishi, R. Sugizaki, M. Sakano, and S. Namiki, "Nearly exact optical beat-to-soliton train conversion based on comb-like profiled fiber emulating a polynomial dispersion decreasing profile," *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 17, no. 8, pp. 1698–1700, 2005.
2. Y. Ozeki, S. Takasaka, J. Hiroishi, R. Sugizaki, T. Yagi, M. Sakano and S. Namiki, "Generation of 1 THz repetition rate, 97 fs optical pulse train based on comb-like profiled fibre," *IEE Electron. Lett.*, vol. 41, no. 19, pp. 1048–1050, 2005.
3. S. Takasaka, Y. Ozeki, S. Namiki, and M. Sakano, "External Synchronization of 160-GHz Optical Beat Signal by Optical Phase-Locked Loop Technique," *IEEE Photon. Technol. Lett.* vol.18, no.23, pp.2457–2459 (2006).

他 3 件

特許(国内出願(基本出願)5件、優先権出願 2件、PCT出願 1件)

1. ロック検出装置及び光フェーズロックループシステム (発明者：高坂繁弘、小関泰之)
特願 2004-297910、WO2006/0411(PCT公開).
2. 光パルス圧縮装置、光パルス発生装置および光パルス圧縮方法 (発明者：小関泰之、五十嵐浩司、井上崇)
特願 2004-336067、特願 2005-145493(優先権出願).
3. 同期光信号発生装置及び同期信号発生方法 (発明者：高坂繁弘、小関泰之、坂野操)
特願 2006-190770.

他 基本出願 2 件

招待講演(1件)

1. 高坂繁弘、小関泰之、並木周、坂野操、「OPLLを用いた超 160 GHz 光パルス列同期技術」、レーザー学会学術講演会第 27 回年次大会、G-17pII-4、宮崎市フェニックスシーガイアリゾート、2007 年 1 月.

一般発表(招待講演以外)

国際学会 10 件、国内学会 14 件

研究課題別評価

1 研究課題名: Correlated Electron Optics in Quantum Confined Mott Insulators

2 研究者氏名: Harold Y. Hwang

研究員: Naoyuki Nakagawa (研究期間: H.17.4~H.17.12)

研究員: Yasushi Hotta (研究期間: H.17.4~H.17.6)

研究員: Kei Takahashi (研究期間: H.18.5~H.19.3)

研究補助者: Makiko Tanaka (研究期間: H.16.4~H.19.3)

3 研究のねらい:

A diverse range of physical properties can be found in perovskite oxides closely latticed-matched to one another. Our general research interest is to develop these materials as a new heteroepitaxial family with new physical phenomena and devices, focusing on atomic scale control and design. When we consider basic artificial structures used in semiconductor devices, such as heterojunctions and quantum wells, we find two important issues arise when incorporating perovskites: 1) *The atomic composition of the interface*. For abrupt perovskite interfaces in the (001) orientation, there are two different interface terminations which can be grown with often vastly different electronic properties. 2) *Incorporating strongly correlated electrons*. A key feature for poorly screened electrons is that the electronic structure evolves with electron density, quite different from filling electrons into a rigid single particle band. The aim this project was to develop the materials ingredients and optical probes for using band bending and quantum confinement with correlated electrons in perovskite oxide heterostructures.

4 研究成果:

Modulation of oxygen stoichiometry on an atomic scale

The electronic properties of SrTiO_3 are extremely sensitive to oxygen stoichiometry – the evolution from a dielectric insulator, to a doped semiconductor, then to a metal and superconductor all occurs within the first 0.03 % of oxygen vacancies. We have studied the growth dynamics and electronic properties of $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ homoepitaxial films by pulsed laser deposition. We find the two dominant factors determining the growth mode are the kinetics of surface crystallization and oxidation. When matched, persistent two-dimensional layer-by-layer growth can be obtained for hundreds of unit cells. By tuning these kinetic factors, oxygen vacancies can be frozen in the film, allowing controlled, systematic doping across a metal-insulator transition. By varying the oxygen partial pressure during growth, we could fabricate $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_{3-\delta}$ superlattices with oxygen doping profiles exhibiting sub-nanometer abruptness. Using annular-dark-field electron microscopy and core-level spectroscopy, we were for the first

time able to profile realistic vacancy concentrations on an atomic scale. This opens a pathway to the microscopic study of individual vacancies and their clustering.

Manipulating Interface States Using Polar Discontinuities

The electronic structure of perovskite interfaces can be dramatically tuned at the atomic level. We examined the (001) interface between two insulators, SrTiO₃ (composed of charge neutral layers) and LaAlO₃ (composed of alternatively charged layers). This ‘polar discontinuity’ creates a diverging potential, which forces an *electronic reconstruction* for n-type interfaces, and an *atomic reconstruction* for p-type interfaces. The n-type interface forms an artificial high-mobility metallic state at the interface between two insulators.

Although polar discontinuities are a unique approach to creating novel interface states, it is also valuable to create oxide heterostructures with electrically clean interfaces. Towards this end, we note that in the (110) orientation, the interface should be free of interface states for all perovskite combinations. We have found a unique two stage annealing procedure which gives an atomically flat (110) SrTiO₃ surface, while maintaining an insulating surface. We have demonstrated two-dimensional layer-by-layer homoepitaxial and heteroepitaxy growth in this new growth orientation.

Artificial Structures Incorporating the Mott Insulator LaVO₃

A central focus of this project has been to develop LaVO₃ as a perovskite component in thin film heteroepitaxial structures. LaVO₃ is a prototypical Mott insulator showing a large correlation gap (>1 eV), with a spin and orbital ordered ground state. The thin film growth phase diagram evolves between LaV³⁺O₃ and LaV⁵⁺O₄ with varying thermodynamic conditions. Between these phases lies an extended region of phase coexistence, since LaV⁴⁺O_x cannot form in bulk. In this regime we have examined abrupt interfaces between LaV³⁺O₃ and LaV⁵⁺O₄, and we find the vanadium valence

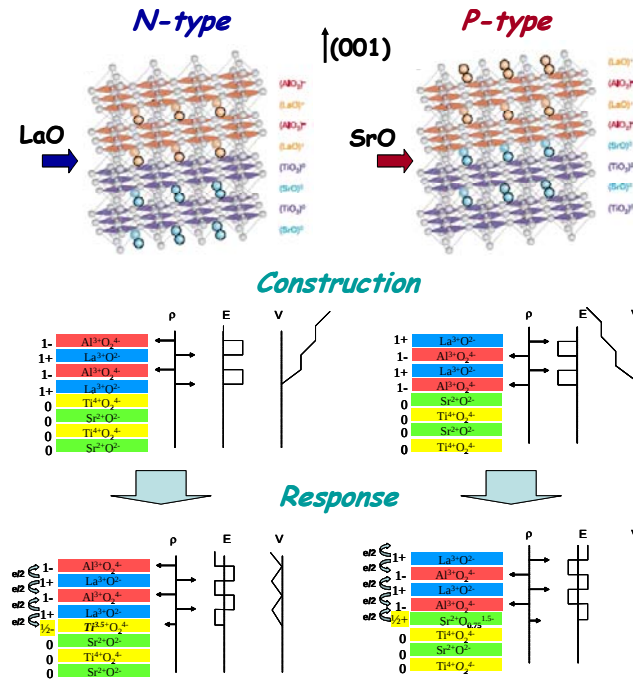


Fig. 1. The two (001) interfaces between LaAlO₃ and SrTiO₃. The unreconstructed interface has a polar discontinuity, leading to a potential divergence. This is resolved by an electronic reconstruction in the n-type case (induced Ti³⁺), and an atomic reconstruction in the p-type case (induced oxygen vacancies).

smoothly varies from V^{3+} to V^{5+} , inducing a nanometer wide region of V^{4+} at the interface. This is a striking example of the strong electronic reconstructions which can occur at transition metal oxide interfaces. For optimized conditions, atomically flat LaVO_3 films can be grown in the layer-by-layer growth mode, and we have successfully fabricated superlattices of $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{LaVO}_3/\text{LaAlO}_3$ down to single unit cell layers. In the latter case, we have examined the electronic structure of the LaVO_3 Mott quantum wells using x-ray photoemission spectroscopy. We have found that the well can be systematically doped by charge transfer from the polar LaAlO_3 surface. Studies of the optical properties of these quantum wells are in progress, and preliminary results indicate that for ultra-thin wells, the reduced dimensionality increases the bandgap and reduces the bandwidth of the upper Hubbard band.

Magnetically Tunable Interface Barrier in Manganite/Titanate Heterojunctions

We have studied rectifying Schottky junctions using ferromagnetic manganite electrodes. For high T_C manganites such as $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, there is little magnetic field dependence at all temperatures. However, for manganites near the metal-insulator transition, such as $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$, the junction exhibits a magnetic field tunable depletion layer. This creates a large positive magnetocapacitance, a direct measure of the field-induced reduction of the effective depletion width across the junction. Furthermore, the reduction of the junction barrier shifts the forward bias characteristics, giving exponentially-enhanced differential magnetoresistance, occurring despite the absence of a spin filter. These results provide a unique probe of a Mott insulator/band insulator interface. They further suggest the potential for creating new electronic devices incorporating the magnetic field sensitivity of these strongly correlated electron materials. To probe the origin of this effect, we have developed a probe to use internal photoemission spectroscopy under magnetic field. This technique can directly measure the Schottky barrier height by monitoring the photocurrent across the junction while illuminated by tunable monochromatic light. We find that the barrier height can be significantly reduced by magnetic field, consistent

with the electronic properties. This result, opposite of what would be expected from purely Zeeman effects, may indicate an interface metal-insulator transition driven by magnetic field.

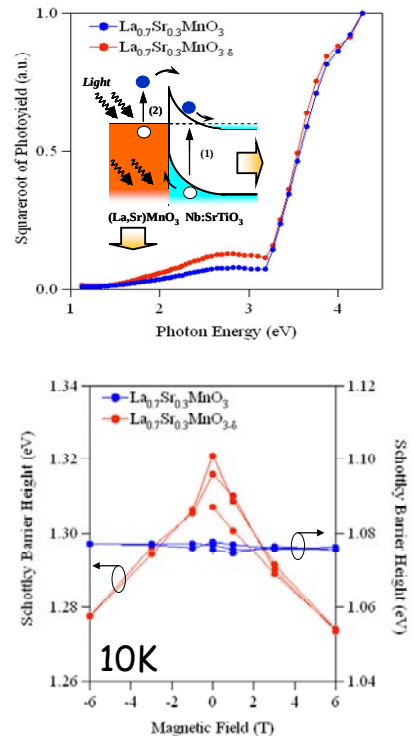


Fig. 2. The top panel shows the photocurrent yield as a function of photon energy. The two principle features observed are the SrTiO_3 bandgap and the Schottky barrier height. The bottom panel shows the evolution of the barrier height with applied magnetic field. Only the magnetically active $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ junction exhibits field dependence.

5 自己評価:

We have studied perovskite oxide thin films, interfaces, and multilayers with the general aim of developing complex oxide heteroepitaxial structures with new physical properties and device potential. At $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{LaVO}_3/\text{LaVO}_4$ interfaces, we have found nanometer scale interface phases driven by electronic reconstructions. At manganite/titanate rectifying interfaces, we have found the barrier height can be strongly reduced by applied magnetic field, which we directly probe using internal photoemission spectroscopy. Having developed atomically precise structures incorporating the Mott insulator LaVO_3 , we have begun to probe the electronic structure of quantum-confined correlated electron states. We are proceeding to probe the linear and nonlinear optical response of these structures, analogous to semiconductor multiple quantum wells. In our view, the development of new materials structures and interface phenomena has been highly successful in this project. However, we have been slow to investigate and develop the optical probes and properties of our structures, with significant progress occurring only in the last year of this project. In summary, this should be a promising new direction for manipulating the many bulk physical properties associated with heterovalent transition metal oxides, applying the concept of bandgap engineering in perovskite heterostructures. In addition to a number of scientific accomplishments within this project, we believe this research has seeded several exciting new research concepts and directions, which we will continue to pursue in future research.

6 研究総括の見解:

高速電子線回析で観測しながらレーザーアブレーションを実行し、強相関電子系のヘテロ構造を原子層単位で積み上げることに成功した。その結果として第一に、二つの絶縁体 SrTiO_3 と LaAlO_3 のヘテロ界面は、積層面の組み合わせによりn型とp型の二種類が出来て、特にn型のヘテロ界面では二次元高移動度金属状態が形成することを発見した。第二として、モット絶縁体 LaVO_3 と LaAlO_3 の界面での電子構造が再構築される様子を光学測定で観測し、第三に、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ と $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ のショットキーバリアーにおける光励起で生成した電子・正孔対のダイナミクスとショットキーバリアー壁の高さの磁場による変動を明らかにした。

これらのヘテロ構造の作製法の飛躍的進歩とその電子構造の解明は、強相関電子系を用いた光デバイスの作製可能性を示唆し、更なる発展が極めて楽しみである。

7 主な論文等:

論文(18 件)

1. Y. Hotta, H. Wadati, A. Fujimori, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Electronic Structure of the Mott Insulator LaVO_3 in a Quantum-Well Geometry," *Applied Physics Letters*, **89**,251916(2006)
2. N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, "Why Some Interfaces Cannot be Sharp," *Nature*

Materials **5**, 204 (2006).

3. N. Nakagawa, M. Asai, Y. Mukunoki, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Magnetocapacitance and Exponential Magnetoresistance in Manganite-Titanate Heterojunctions," *Applied Physics Letters* **86**, 082504 (2005).
4. D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, "Atomic-scale Imaging of Nanoengineered Oxygen Vacancy Profiles in SrTiO₃," *Nature* **430**, 657 (2004).
5. A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "A High-Mobility Electron Gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ Heterointerface," *Nature* **427**, 423 (2004).

他13件

特許(2 件)

1. 特願 2004-252805 号(特開 2006-069820 号)「酸化物結晶の処理方法及び酸化物結晶」、平成 16 年 8 月 31 日出願(平成 18 年 3 月 16 日公開)、
H. Y. Hwang、椋木康滋、中川直之、須崎友文
2. 特願 2004-252809 号(特開 2006-073629 号)「ヘテロ接合素子、ヘテロ接合モジュール、及びヘテロ接合素子の制御方法」、
平成 16 年 8 月 31 日出願(平成 18 年 3 月 16 日公開)、
H. Y. Hwang、中川直之、浅井雅司、須崎友文

受賞(1 件)

表彰年月日:平成17年3月30日

2005 Materials Research Society Outstanding Young Investigator Award

(米国材料学会若手優秀研究者賞)

受賞理由:「For innovative work on the materials physics of transition metal oxides and the atomic-scale synthesis of complex oxide heterostructures」

招待講演(18 件)

1. H. Y. Hwang, "Chemistry of Oxide Heterointerfaces on the Atomic Scale," Kyoto Conference on Solid State Chemistry: Transition Metal Oxides – Past, Present and Future, Kyoto, Japan, November 14–18, 2006.
2. H. Y. Hwang, "Magnetic Field Control of the Interface in Manganite-Titanate Heterojunctions," International Conference on Physics Near the Mott Transition, Indian Institute of Science, Bangalore, India, July 24–28, 2006.
3. H. Y. Hwang, "Atomic Control of the Electronic Structure at Complex Oxide Heterointerfaces," 2005 Outstanding Young Investigator Award Presentation, Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, CA, March 28–April 1, 2005.
4. H. Y. Hwang, "Electronic Structure at Mott Insulator/Band Insulator Interfaces," American

Physical Society March Meeting, Los Angeles, CA, March 22–26, 2005.

5. H. Y. Hwang, “Strongly Correlated Electrons at Artificial Interfaces and in Confined Systems,” Japan Physical Society Fall Meeting, Aomori, Japan, September 12–15, 2004.

他13件