

「物質と光作用」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成22年度終了研究課題－

研究総括 筒井 哲夫

1. 研究領域の概要

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

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

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「物質と光作用」領域に委嘱された領域アドバイザー9名の協力を得て研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考にあたっては、提案された研究課題が戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」に合致していることを第一義とした。その上で、さまざまな分野の若手を中心とした個人の独創的な発想に基づいたこれまでにない研究を選抜した。特に、単なる新奇な思いつきではなく、長期的な視野での光関連科学技術の発展につながる基礎的で深みのある研究提案を重視し、更に化学者と物理学者、物質創成専門研究者と構造物性専門研究者、物性研究者とデバイス応用研究者のような異なる専門分野の相補的協力関係の醸成を図れる環境作りという面も勘案した。

4. 選考の経緯

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

選 考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	107 名	22 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 19 年 10 月～平成 23 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 : 49回

7. 評価の手続き

評価は、研究総括がこれまでの領域会議での発表内容、最終年度の9月から10月にかけて実施した面談における話の内容、最終年度末の研究報告会での発表内容、および各研究者から提出された研究課題別評価を参照して実施。

(評価の流れ)

平成 21 年 5 月 研究期間が約半分を経過した当該時点の領域会議で、研究総括より、これまでの1年半の成果で纏められるものは纏めてきちんと論文に仕上げることを念頭に置くよう指示

- あり。
- 平成 22 年 5 月 最終年度に入った当該時点の領域会議で、研究総括より、残り1年間の研究の進め方と、さらに纏め方についての心構えに関する指示あり。
- 平成 22 年 9 月～10 月 研究総括と技術参事の2名で改めて研究者 10 名全員を訪問し、研究の進捗具合、成果内容とその科学技術的位置付け及び纏め方等について、じっくり時間をかけた話し合いを実施。
- 平成 23 年 1 月 研究報告会開催
- 平成 23 年 3 月 研究者より領域事務所に研究報告書(案)提出
- 平成 23 年 3 月 研究総括による評価
- 平成 23 年 3 月 研究期間終了
- 平成 23 年 3 月 領域活動・評価報告書および研究報告書提出

## 8. 評価項目

- (1) 研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献
- (3) 計画外成果の科学技術への貢献
- (4) 外部発表(論文、口頭発表、等)、発明出願などの研究成果の発信状況
- (5) 表彰・招待講演などの外部からの評価状況

## 9. 研究結果

### ○ 飯田琢也 研究者

飯田研究者は、特性をデザインされた光場により誘起される力を利用してナノ物質間相互作用と揺らぎのバランスを変化させることにより、ナノ粒子間に作用する力を制御し、ナノ複合体の集合状態を制御するための指導原理を理論的手法により開拓することを目標として研究を進めた。具体的に掲げたテーマは、①近接場や遠隔場の組み合わせにより強度分布、偏光、位相、角運動量などの特性をデザインされた光場による光誘起力の素過程解明 ②可動ナノ物質集団(半導体量子ドット、金属、カーボンナノ材料、有機高分子等の集団)が光励起下で受ける力による運動機構の解明、安定構造あるいは準安定構造への推移や構造間の遷移条件探索、の2点である。まず、ナノ粒子間に誘起される光誘起力の素過程の解明を行い、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などの特異な光誘起力の存在を理論的に明確にし、半導体ナノ粒子、金属ナノ粒子、有機分子などのナノ粒子の常温での光操作の可能性を指摘した。これにより光誘起力によるナノ物質の光操作の対象が飛躍的に拡大した。この成果は、光誘起力によりナノ粒子集合体の配列制御と光機能のデザインを行うより具体的な実験系の提案へと結びついた。更にナノ粒子に働く熱揺らぎによる確率過程と光場により形成した空間的に非対称なポテンシャルを利用して一方向輸送が可能であるという新しい原理を提示した。従来、極低温での光学現象を対象とした理論研究は常温における実験研究との接点は少なかったが、さきがけ研究領域内外の実験系の研究者との交流を深めることにより、敢えて常温における理論構築を行い、具体的な実験研究者との共同研究が生み出されたことは大きな成果であった。

今後、本研究で見出されたナノ物質の光場による操作の原理を更に発展させるとともに、見出された原理が実験的に検証され、新規なナノ粒子集合体の製造技術が生まれることを期待する。

### ○ 伊都将司 研究者

伊都研究者はさきがけ研究の提案時点において光放射圧により局所的に光重合の反応性を高めることが可能であることを実験的に見出し、光の力で分子、高分子、ナノ粒子などをナノサイズの領域に閉じ込めて化学反応性を局所的に増加させるという新しい概念を構築することを目標に研究を展開した。具体的に掲げたテーマは、①光重合反応の空間選択性に放射圧が与える影響の検討 ②非共鳴及び共鳴条件下における分子と光との力学的相互作用の理解 ③金属の光還元を利用した金属ナノ構造作製、の3点である。まず、光放射圧を加えた反応場での光重合を精密に解析することにより、サブミクロンサイズの構造体が作製可能なことを実証し、本手法の有効性を示した。その上で、光放射圧の化学反応への効果が、熱効果に由来するものではないことを検証し、更に非共鳴光放射圧の大きさを実験的に評価することにより、光放射圧が与える化学反応場への影響を定量的に見積もることも成功した。

今後、本研究で確立された、光放射圧により局所的な化学反応性を制御するという概念を更に一般化して、光重合系以外のより広い意味でのナノ構造形成技術に展開し、大きな技術イノベーションにつなげることを期待したい。

#### ○ 大久保貴志 研究者

集積型金属錯体は従来の無機・有機化合物では実現できない構造と電子状態を与えるユニークな材料として注目されている。大久保研究者は、含硫黄有機分子であるジチオカルバミン誘導体を架橋配位子として用いることで、電場や光に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が作製できることを見出し、この多重機能性混合原子価集積型金属錯体を広く探索し、その光・電子機能を調べて機能材料としての可能性の見極めを目的として研究を行った。具体的に掲げたテーマは、①新規強誘電性混合原子価集積型金属錯体の合成、②混合原子価集積型金属錯体の強誘電発現メカニズムの解明 ③混合原子価集積型金属錯体の非線形光学特性の解明、の3点である。ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は誘電体ではなく半導体特性を示し、高いキャリア移動度を持つことを見出し、その起源が銅イオンの d 軌道とジチオカルバミオン酸配位子の HOMO 軌道のエネルギーレベルが近接していることにあることを示したことは、混合原子価集積型金属錯体の研究として極めてユニークであり大きな成果である。この成果を発展させて、見出した錯体が色素増感太陽電池の色素として有用であること、ドナー性分子を加えることで、新しい光電子機能が発現することを示すなど、応用技術とつながりを持つ成果も出てきている。

本研究では銅イオンのみを用いる錯体を対象としており、稀少金属を含まない光・電子材料の開発の新しい方向性を示した点でも技術的な意義は大きい。今後、新しい材料合成の更なる成果を期待すると同時に、汎用性が高く、安定で取り扱いやすい錯体材料の開発と、それを用いた具体的な光・電子機能発現の実証研究への展開を期待したい。

#### ○ 勝藤拓郎 研究者

遷移金属酸化物には、電子が縮退した複数のd軌道のどれを占めるかという自由度(軌道自由度)が存在する。勝藤研究者は遷移金属酸化物の軌道自由度を光との相互作用の視点から明らかにし利用することを目標として、軌道自由度に由来する物性を示す物質について、新しい物質の開拓、電子構造の光学的手法による解明、新規光学応答の開拓について研究を実施した。具体的に掲げたテーマは、①軌道自由度を持つ新しい系の開発 ②スタティックな光学測定を用いた電子構造の研究 ③時間分解測定による励起状態のダイナミクスの研究 ④軌道秩序相ドメインの空間依存性の研究、の4点である。バナジウムの三角格子二層を基本とする物質において、構造相転移に伴いバナジウムイオンの3量体を形成し軌道整列が起こることを実験的に明確にし、この3量体構造は、固体中のイオンがつくる分子としてとらえることができる一般性のある新しい概念であることを明らかにした。又、軌道自由度を持つ物質の光学物性の計測、新規光学応答の開拓を実施し、軌道自由度を持つ物質に対する理解を更に深め、新たな機能開拓の端緒を切り開いたことも高く評価される。

今後は、新しい物質の開拓と機能探索を継続しつつ、軌道自由度と光の相互作用に関するより深い物性物理の確立を期待したい。

#### ○ 後藤 敦 研究者

原子核のスピンを非平衡状態で偏極させる超偏極の技術は、核磁気共鳴、偏極中性子散乱などの先端計測技術や半導体スピントロニクス、量子計算機などの技術革新の背景をなす重要な技術である。後藤研究者は核スピンの偏極源として、半導体の光ポンピング法を用いた高効率偏極法と偏極転写の技術を組み合わせ、多様な固体において汎用性が高い超偏極技術を開発することを目標として研究を展開した。具体的に掲げたテーマは、①高速光ポンピング法の開発 ②超偏極の界面を通じた物質間転写法の開発 ③超偏極核スピン系において発生する秩序状態の解明とその制御、の3点である。まず、光ポンピングと多重磁気共鳴を同時にあるいは継続して行うことができる光ポンピング二重共鳴システムを独自に開発し、低温で安定に稼働し、光照射が可能な独創的なシステムを開発し稼働させた。一方半導体のナノ界面を利用した核スピン偏光器を開発し、高効率の核スピン偏極の転写注入を可能にした。これらのオリジナリティーが高い技術システムの開発に立脚して、半導体の光ポンピング NMR スペクトルを測定するなどの新しい計測技術を開拓した。

今後は、これまでに確立してきた独創性に富む高度な核スピン計測技術を更に発展させるとともに、他の追従を許さない超偏極形成・計測技術を駆使した新しい物性物理分野の展開を期待したい。

#### ○ 瀬高 渉 研究者

瀬高研究者は、大型かご型骨格内にベンゼン環などのπ共役分子を配置した分子ジャイロコマを合成し、分子ジャイロコマの運動を確認すること、そしてこの分子ジャイロコマを用いた光機能性などの機能を発現させることを目標に研究を展開した。具体的に掲げたテーマは、①かご型分子コンパスの合成と構造決定 ②分子コンパスの屈折率・誘電率測定とその制御 ③新規な構造の分子コンパスの創製と機能探索、の3点である。

アルカン鎖をかご骨格に用いることで分子構造的に明確な分子ジャイロコマが合成できることを示し、回転子であるフェニレン環の運動の温度依存性をNMRを用いて詳細に調べ、分子ジャイロコマが室温では高速回転していることを明らかにしたことは大きな成果である。また、分子ジャイロコマから成る結晶の光学物性と、分子ジャイロコマの運動性とが関係していることを示した。更に、分子ジャイロコマに双極子モーメントを導入した外部刺激に応答する系の構築や、分子ギアや分子シャトルの合成などの、分子設計概念上、更に拡張された研究も展開している。

今後は、分子ジャイロコマやその関連分子の合成により新しい現象を発現させ、新規機能性の開拓に繋げる研究を継続することと並行して、新規に生み出された分子ジャイロコマの物性研究を、物性研究者とも連携して更に掘り下げることを期待したい。

#### ○ 所 裕子 研究者

所研究者は、光と磁気・電気の相関による新規な相転移現象の創製とその動的挙動の解明を目的として、集積型シアノ架橋型金属錯体材料の相転移現象を研究した。具体的に掲げたテーマは、①準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移の実現 ②光誘起強誘電強磁性体の初創製 ③時間発展型光磁性の検討 ④高速光磁極反転の実現 ⑤光照射効果が測定可能なマイクロ・SQUIDの開発、の5点である。高温相と低温相間で温度ヒステリシスを伴った電荷移動型相転移現象を示すシアノ錯体の相転移現象の理論的な解析から、隠れた安定相の存在の可能性を見だし、準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移を実験的に検証することに成功した。この成果から光照射によってのみ出現する光誘起相崩壊という新しい概念を創出した。又いくつかのシアノ架橋錯体において、光誘起相転移により可逆的な光磁気効果が起こる系を見だし、解析を進めた。新規なシアノ架橋錯体の創出、その相転移現象の理論的解析と実験結果との対応関係の考察を通して、より普遍性がある相転移現象の理解へと進めることができたのは大きな成果である。

今後、より広範な系の物質探索を行い新規な物性を示す系を開拓すると同時に、一般化された物性論的な光相転移の理解を深めてゆくことも期待したい。

#### ○ 羽曾部 卓 研究者

有機色素類のナノ集合体の微細構造や形状を制御する超分子集合体の手法は、太陽電池などの有機エレクトロニクスに利用する半導体材料を設計する有力な手段である。羽曾部研究者は単一また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、更に巨視的なレベルでの構造形成も可能となるような超分子的戦略を構築し、その結果を太陽電池の高性能化に反映させることを目標に研究を実施した。具体的に掲げたテーマは、①単一構成分子による超分子集合体の作製と物性評価 ②ナノカーボンマテリアルと色素分子(ポルフィリン)による複合超分子集合体の形成と構造・光物性評価 ③単一及び二分子から構成される超分子集合体を用いた太陽電池作製とその評価、の3点である。有機色素ナノ粒子のサイズを制御、超音波照射によるポルフィリンナノロッドの構築、ドナー層とアクセプター層を層分離した構造を持つ棒状ナノロッドの構築などの成果をあげた。これらを光電変換系に組み込み、励起子拡散、電荷分離過程、キャリア移動過程を調べ、光電変換効率向上の指針を提示したが、光電変換効率の大幅な向上を実証するには至っていない。

今後、本研究で確立した超分子集合体の作製手法をより高度化して、太陽電池の性能を大幅に向上するための実践的な実験研究が展開されることを期待したい。

#### ○ 藤原 英樹 研究者

波長オーダーの不規則的な屈折率分布をも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るが、その特徴であるランダムさの存在のため、局在位置や局在周波数の制御や入出力の制御が困難であった。藤原研究者は、ランダム構造内に欠陥領域を導入することで局在モードを制御し、ランダム構造を用いた光デバイスや光反応場の実現に向けた指針を得ることを目標に研究を展開した。具体的に掲げたテーマは、①時間領域差分(FDTD)法を用いた局在モードの数値解析 ②誘電体ランダム構造を用いた局在モード制御の実験的な検証 ③金属ランダム構造を用いた局在モード制御の実験的な検証、の3点である。2次元の誘電体のランダム構造内に欠陥部を導入した系について数値解析と光透過実験を並行して行い、局在モード制御のための構造パラメータの設計指針を得た。又、金属のランダム構造体へもモデルを拡張し、プラズモン共鳴効果とランダム構造による光閉じ込め効果の相乗効果発現について議論した。

ランダム構造へ欠陥構造を導入した系は実験的には困難な系であるが、数値解析の併用により、分かりやすい結果を示すことができた点は高く評価できる。今後はこれまでの知見を生かして、ランダム構造の光閉じ込め効果をより高度に発現できるデバイス構造の探索と、誘電体から金属、半導体へと用いる物質系の拡張にも期待したい。

○ 森本 正和 研究者

森本研究者は、固体物性を分子の光反応により制御できる分子結晶の創出を目標とし、フォトクロミック分子の光異性化反応により強誘電性を示す有機分子結晶を創製することを目的に研究を行った。具体的に掲げたテーマは、①強誘電性フォトクロミック分子結晶の設計と合成 ②誘電特性とフォトクロミック反応の解析 ③強誘電性フォトクロミック分子結晶の機能実践、の3点である。強誘電性発現のために水素結合や電荷移動相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用を導入したフォトクロミック分子結晶を合成したが、強誘電性とフォトクロミック反応性を共存させることは困難であった。しかし、イミダゾリンの水素結合を用いることで、プロトン移動とフォトクロミック反応性が共存可能であることを見出した。イミダゾリンの水素結合を利用することで、誘電率の可逆的な変化が起こることを見だし、フォトクロミック分子結晶の光制御の可能性を示したことは大きな成果である。

今後、見出したイミダゾリン系を中心とする広範な物質探索により、光応答性分子結晶に関する研究が進展し、新しい技術分野が開拓されることを期待したい。

10. 評価者

研究総括 筒井 哲夫 九州大学 名誉教授

領域アドバイザー氏名(五十音順)

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

\*1 平成20年6月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	3	90	93
口頭	160	85	245
その他	11	5	16
合計	174	180	354

※平成23年3月現在

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
16	3	19

(3) 受賞等

・飯田 琢也

井上科学振興財団 第24回 井上研究奨励賞 (H20年2月)

大阪府立大学 平成20年度 学長顕彰 (H20年5月)

日本物理学会 第3回 若手奨励賞 (H21年3月)

大阪府立大学 平成21年度 学長顕彰 (H21年5月)  
文部科学大臣表彰 平成22年度 若手科学者賞 (H22年4月)

・所 裕子

日本物理学会 第2回 若手奨励賞 (H20年3月)  
日本化学会 第60回 進歩賞 (H23年3月)

・羽曾部 卓

イギリス王立化学会 2009年PCCP賞 (H21年3月)  
文部科学大臣表彰 平成22年度 若手科学者賞 (H22年4月)

(4)招待講演

国際 19件

国内 25件

## 「物質と光作用」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
飯田琢也 (兼任)	デザインされた光場によるナノ複合体の力学制御 (大阪府立大学 21世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター)	大阪府立大学 21世紀科学研究機構 特別講師 (大阪府立大学大学院工学研究科 助教)	41
伊都将司 (兼任)	光-分子間の力学作用によるナノ化学反応場の創製 (大阪大学大学院 基礎工学研究科)	大阪大学大学院 基礎工学研究科 助教 (同上)	44
大久保貴志 (兼任)	多重機能性混合原子価集積型金属錯体の開発 (近畿大学 理工学部)	近畿大学 理工学部 講師 (同上)	48
勝藤拓郎 (兼任)	遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用 (早稲田大学 理工学術院)	早稲田大学 理工学術院 教授 (同 准教授)	42
後藤 敦 (兼任)	光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発 (独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノ計測センター)	独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノ計測センター 主幹研究員 (同上)	40
瀬高 渉 (兼任)	分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現 (徳島文理大学 香川薬学部)	徳島文理大学香川薬学部 准教授 (東北大学 高等教育開発推進センター 助教)	56
所 裕子 (H19.10.1～ H22.12.31 専任 H23.1.1～ H23.3.31 兼任)	光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製 (東京大学大学院 理学系研究科)	東京大学大学院 理学系研究科 特任助教 (さきがけ専任研究者)	45
羽曾部卓 (兼任)	超分子集合体に基づく太陽電池の創製 (慶應義塾大学 理工学部化学科)	慶應義塾大学 理工学部化学科 准教授 (北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 講師)	65
藤原英樹 (兼任)	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 (北海道大学 電子科学研究所)	北海道大学 電子科学研究所 准教授 (同 助教)	41
森本正和 (兼任)	光機能性有機強誘電結晶の創製 (立教大学 理学部化学科)	立教大学 理学部化学科 准教授 (同 助教)	52

# 研究報告書

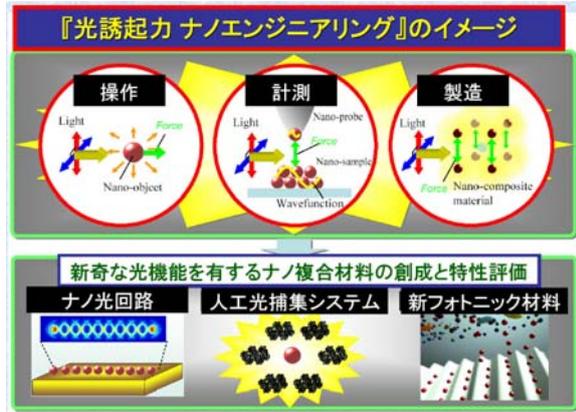
## 「デザインされた光場によるナノ複合体の力学制御」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：飯田 琢也

### 1. 研究のねらい

光は波長(周波数)・偏光・強度分布・角運動量など多彩な特性を持ち、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多彩な量子力学的・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渡る集団励起状態はこれら光-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多彩な性質を示す。本研究ではこの点に着目し、特性をデザインされた光場で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することを狙い、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開拓を目的とした。また、基礎理論に留まらず、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. 研究成果

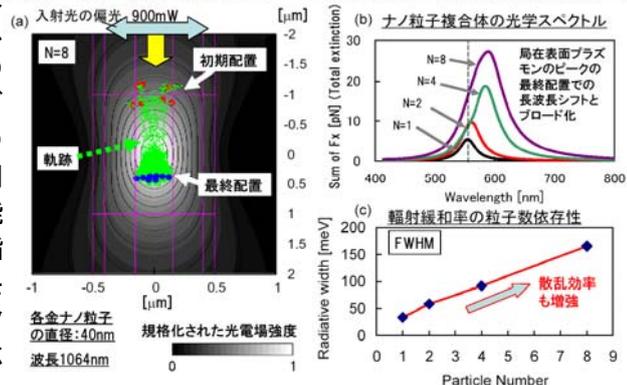
#### 【(A)光誘起力の素過程解明: 光の特性と光誘起力の性質の相関、新現象の解明】

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。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出した(この成果は米国物理学会のWeb広報誌であるPhysical Review Focusで紹介された他、国内外の多数のメディアに取り上げられた)。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、さきがけ研究開始以前より対象としていた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、およびカーボンナノチューブの常温での光操作可能性も示した。この成果により光誘起力による制御の対象となるナノ物質の範囲が飛躍的に広がった。

#### 【(B)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】

本項目では、自己無撞着に決定された物質間光誘起力と自発的な物質間力、および熱揺らぎによるランダム力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)」のプロトタイプの開発に成功した。また、この手法を用いて、ナノ粒子配列制御による光機能性材料の製造技術の原理構築を目指した。適用例として、局在表面プラズモンに起因する強い光応答を示し、ナノ光デバイス、バイオセンサー、医療応

図1: 金ナノ粒子の配列とプラズモニック超放射の同時制御(製造技術)



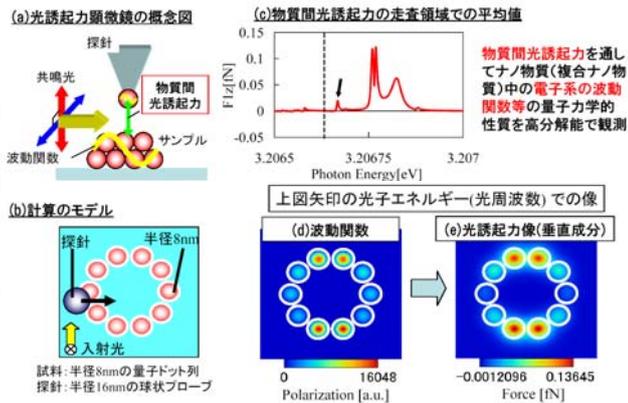
用などにおいて重要な役割を果たす金ナノ粒子を対象とした。図1はLND法を用いた複数金ナノ粒子の動的過程の数値計算結果の一例である。光強度が高い焦点付近にナノ粒子を引き寄せるトラップ力と光照射により変調された物質間力のバランスによりナノ粒子複合体が偏光方向に平行に配列する条件を示した。また、複数の金ナノ粒子中の局在表面プラズモンが協力的に振舞うことにより輻射緩和率(光散乱効率)が劇的に増強するプラズモニック超放射の制御可能性を見出した。

【(C)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】

微小なサンプルと探針の間に働く力を検出して、サンプルの表面形状を観測する原子間力顕微鏡は様々な分野で活用されている。本項目では、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(図2)。

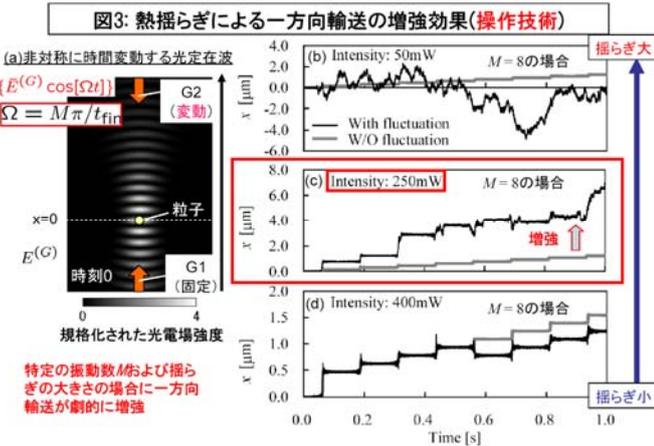
さらに、原子よりもずっと大きな物体の熱揺らぎを光誘起力で極限まで抑制する、いわゆるマクロなレーザー冷却の計測技術への応用を目指した研究にも着手した。これらの実験の解釈には主に光バネのモデルに基づく、定常状態線形解析が主流であった。本項目では、プローブを固定化するカンチレバーで微小光共振器を構成し、その内部で増強された光誘起力を駆動力として含む非線形運動方程式を実時間領域で数値的に解いた。これにより、レーザー光の条件を適切に設定すれば、周期的外力や熱揺らぎによる共振器自体の機械的振幅を劇的に減少でき、カンチレバーのパラメータによっては有効温度数十 mK まで冷却できる可能性があることも示唆した。

図2: 光誘起力を用いた力学的顕微分光の原理開拓(計測技術)



【(D)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】

ナノサイズの生体分子モーターは、空間的に非対称なポテンシャルと熱揺らぎによる確率過程を利用して効率良く物質輸送を行っているという報告がある。本項目では、光の時空間プロファイルに非対称性を付与することにより非生物のナノ物質でも同様の機構を実現できるのではと着想して理論研究を行った。図3のように対向して伝播する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とした(G2)。このような場



に置かれたナノ粒子は、 $\cos[\Omega t]=0$  の時はG1による+x方向の散逸力を受け、 $\cos[\Omega t] \neq 0$  の時は定在波による周期的光トラップに捕捉される。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る。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. 今後の展開

まず、製造技術に関しては、「2. 研究成果」で述べた、金属ナノ粒子複合体の空間パターンと光機能の同時制御に関する研究に基づいた発展研究が考えられる。図1の成果の他、偏光方向が光軸に関して回転対称性を持つ軸対称ベクトルビームによる金ナノ粒子の配列制御の可能性や、強い非共鳴光でトラップされたナノ複合体の形態を共鳴光と熱揺らぎで動的に制御できる可能性を示唆する結果も得られ始めている。これらの成果を基に、より多彩な光源の条件を想定した研究が発展すれば、光の特性をパラメータとして多様なナノ粒子複合体を作製するための原理構築に繋がることも期待される。特に、作成されたナノ粒子複合体の光応答特性に関する研究も重要課題であり、環境との相互作用も含めた光学応答の評価に関する発展研究も望まれる。これらの研究が進めば、光エネルギーの高効率変換に関する新しい知見が得られる可能性も期待される。

次に、計測技術に関して、光誘起力を用いた揺らぎ制御に関する研究が発展すれば、本研究で基本原理を明らかとした光誘起力顕微鏡などの走査型顕微鏡や、様々な極微計測技術の精度向上などに役立つ可能性がある。重力波計測などの超微弱な信号を検出する測定において干渉計を構成する鏡の揺らぎ制御は必須の要素技術であるため、本研究で得られた原理に基づく揺らぎ制御の技術開発が進めば、基礎科学の発展においても重要な役割を果たすと期待される。

さらに、操作技術に関しては、時空間的非対称性を有する光場による、揺らぎの効果の有効利用に関する発展研究が期待できる。解明した原理を利用すれば、例えば、生体分子モーターと類似した高効率の光駆動型ナノモーターへの応用も期待できる。また、揺らぎの効果適切に利用して、高効率にナノ粒子を所望の場所へ輸送できれば、上述のボトムアップ的製造技術へのフィードバックも期待できる。

### 4. 自己評価

研究期間の前半はラゲルガウスビーム、平面波の重ね合わせによる光場、円偏光などの組み合わせによるデザインされた光場の下での共鳴光誘起力の素過程に着目した研究が中心であった。一連の作業により光の種々の特性(周波数、偏光、軌道角運動量、スピン)や、ナノ物質自体の幾何学的特性(サイズ、形状、キラリティー)が光誘起力にどのように反映されるかが明らかとなった。また、光誘起力の一般的表式を導出し、多粒子系での負の散逸力や超物質間光誘起力などの新現象を見出すことができ、目標を達成することができた。

また、光誘起力により物質間力を制御されたナノ物質集団の力学的運動を熱揺らぎの存在下で評価するための手法開発が提案の要であったが、上述の光誘起力の一般的表式とブラウン動力学法を組み合わせることでこの目的を達成した。この手法により、常温環境下で金属ナノ粒子の複合体の構造と光機能の同時制御が可能であることを示唆する結果を獲得し、研究開始当初より思い描いていた光による光機能性ナノ複合体のボトムアップ的製造法への道を拓くことができた。さらに、光誘起力により作製されたナノ複合体の形態が、複数の異なる特性の励起光の組み合わせと熱揺らぎを有効利用して可逆的に変化することが明らかとなり、揺らぎを利用したナノ複合体の構造転移に関する予想外の成果も得られた。

さらに、計測技術に関しては、光誘起力のマップから励起状態の空間分布を観測できる可能性を示唆しただけでなく、マクロなレーザー冷却に基づくプローブのノイズ制御に関する研究から、様々な顕微鏡の高精度測定にも応用可能な指導原理が得られた。このような、マクロなレーザー冷却によって揺らぎを制御されたプローブを用いた新たな計測技術の提案は、領域間交流により「光の創成・操作と展開」領域の重力波計測の分野の若手研究者との議論により発展した当初予期しなかった成果である。

操作技術に関しては、非平衡物理の概念に基づく予想外の成果が得られた。特に、生体分子モーターとのアナロジーから、光場の時空間変動を適切に制御することで、熱揺らぎによる一方向輸送の劇的増強が起こることが明らかとなり、非生物系のナノモーターにおける新しい知見が得られたことも強調したい。

これらの例が示すように、計画で掲げていた「光誘起力の素過程解明」および、「製造技

術」「計測技術」「操作技術」の原理構築の全ての項目において当初の目的達成を行い計画は妥当であったと考える。また、単に当初掲げていた成果を達成したのみならず、常温の非平衡な系において当初予想しなかった多くの興味深い成果を得ることができたことも強調したい。これらの成果は、光物性物理をバックグラウンドとして主に極低温での光学現象を対象として来た研究者が領域内外の化学系の研究者や異分野の研究者たちとの交流を深めたために得られたものである。得られた理論の検証に関してはこれからであるが、領域内外の実験家との共同研究や研究交流も期間内に開始できたため、期間終了後もこれらの関係を大事にして次のステップに進むための成果を積み重ねていきたい。

## 5. 研究総括の見解

飯田研究者は、特性をデザインされた光場により誘起される力を利用してナノ物質間相互作用と揺らぎのバランスを変化させることにより、ナノ粒子間に作用する力を制御し、ナノ複合体の集合状態を制御するための指導原理を理論的手法により開拓することを目標として研究を進めた。まず、ナノ粒子間に誘起される光誘起力の素過程の解明を行い、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などの特異な光誘起力の存在を理論的に明確にし、半導体ナノ粒子、金属ナノ粒子、有機分子などのナノ粒子の常温での光操作の可能性を指摘した。これにより光誘起力によるナノ物質の光操作の対象が飛躍的に拡大した。この成果は、光誘起力によりナノ粒子集合体の配列制御と光機能のデザインを行うより具体的な実験系の提案へと結びついた。更にナノ粒子に働く熱揺らぎによる確率過程と光場により形成した空間的に非対称なポテンシャルを利用して一方向輸送が可能であるという新しい原理を提示した。従来、極低温での光学現象を対象とした理論研究は常温における実験研究との接点は少なかったが、さきがけ研究領域内外の実験系の研究者との交流を深めることにより、敢えて常温における理論構築を行い、具体的な実験研究者との共同研究が生み出されたことは大きな成果であった。

今後、本研究で見出されたナノ物質の光場による操作の原理を更に発展させるとともに、見出された原理が実験的に検証され、新規なナノ粒子集合体の製造技術が生まれることを期待する。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. <u>Takuya Iida</u> , Yuta Aiba, and Hajime Ishihara, “Anomalous optical selection rule of an organic molecule controlled by extremely localized light field”, Applied Physics Letters; Vol. 98, 053108 (1-3) (2011). ◆ Selected by “Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology” Vol. 23, Issue 7 (2011).
2. Hiroshi Ajiki, <u>Takuya Iida</u> , Takahiro Ishikawa, Seiji Uryu, and Hajime Ishihara, “Size- and orientation-selective optical manipulation of single-walled carbon nanotubes: A theoretical study”, Physical Review B; Vol. 80, 115437(1-11) (2009). ◆ Selected by “Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology” Vol. 20, Issue 15 (2009).
3. <u>Takuya Iida</u> , Hajime Ishihara, “Theory of Light-Induced Force Microscopy to Observe Collective Excited States in Quantum-Dot-Array”, Physica Status Solidi (c); Vol. 6, No. 4, 898-901 (2009).
4. <u>Takuya Iida</u> , Takashi Yoshimizu, and Hajime Ishihara, “Theory of nano optical manipulation by designed light fields under excitonic resonance conditions”, Physica Status Solidi (c); Vol. 6, No. 1, 69-72 (2009).
5. <u>Takuya Iida</u> , Hajime Ishihara, “Theory of resonant radiation force exerted on nanostructures by optical excitation of their quantum states: From microscopic to macroscopic descriptions”, Physical Review B; Vol. 77, 245319(1-16) (2008).

- ◆ Selected for the article of “Physical Review Focus”, Vol. 21, Story 21 (June 25, 2008) “A Nanoscale Tractor Beam”.
- ◆ Selected by “Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology”, Vol. 17, Issue 26 (June 30, 2008).
- ◆ Selected by “Virtual Journal of Biological Physics Research”, Vol. 16, Issue 1 (July 1, 2008).

(2)特許出願

研究期間累積件数: 10件 (うち4件非公開)

1. 発明者: 石原一、飯田琢也、江口弘樹  
発明の名称:キラル物質の異性体分離方法及びその装置  
出願人: 大阪府立大学、科学技術振興機構  
出願日: 2010/4/16(欧州 PCT 出願)
2. 発明者: 石原一、飯田琢也、江口弘樹  
発明の名称:キラル物質の異性体分離方法及びその装置  
出願人: 大阪府立大学、科学技術振興機構  
出願日: 2010/4/12(中国 PCT 出願)
3. 発明者: 石原一、飯田琢也、江口弘樹  
発明の名称:キラル物質の異性体分離方法及びその装置  
出願人: 大阪府立大学、科学技術振興機構  
出願日: 2010/2/5(日本 PCT 出願)
4. 発明者: 石原一、飯田琢也、合田健太、東海林篤  
発明の名称:光伝播制御方法及び光伝播制御装置  
出願人: 大阪府立大学  
出願日: 2007/12/13
5. 発明者: 石原一、飯田琢也、江口弘樹  
発明の名称:キラル物質の異性体分離方法及びその装置  
出願人: 大阪府立大学、科学技術振興機構  
出願日: 2007/12/13
6. 発明者: 東海林篤、石原一、飯田琢也  
発明の名称:光の偏向方法及び装置  
出願人: 情報通信研究機構、大阪府立大学  
出願日: 2007/12/5

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

<学会発表>[下記その他、招待講演 7 件、国際会議 17 件、国内学会 38 件]

1. 飯田琢也、「光誘起力と揺らぎによるナノダイナミクス・光機能制御」(招待)、2011年(平成23年)春季第58回応用物理学関係連合講演会、(於:神奈川工科大学、2011/3/24-27)
2. Takuya Iida, “Theory of Dynamical Processes of Nanostructures Created by Light and Fluctuations”<Invited>, Seminar at MaxPlanck Institute for Solid State Research,

(Stuttgart, Germany 20/August/2010)

<受賞>

1. 平成 22 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞、(2010 年 4 月 13 日、於:京王プラザホテル新宿)、受賞研究「ナノ領域における光誘起力の理論と力学制御技術の研究」、研究者:飯田琢也、[受賞者:飯田琢也]
2. 第 3 回(2009 年)日本物理学会若手奨励賞、(2009 3 月 27 日、於:立教大学)、受賞研究「光誘起力によるナノ構造物質の力学制御の理論」、研究者:飯田琢也、[受賞者:飯田琢也]

<書籍>

1. Takuya Iida, Hajime Ishihara, “Nano-Optical Manipulation Using Resonant Radiation Force”, in Progress in Nano-Electro-Optics VI: Nano Optical Probing, Manipulation, Analysis, and Their Theoretical Bases, edited by Motoichi Ohtsu (Springer-Verlag, Berlin 2008), pp.115-168

# 研 究 報 告 書

## 「光-分子間の力学作用によるナノ化学反応場の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：伊都 将司

### 1. 研究のねらい

近年の分子科学における技術革新の一つに、単分子検出法の確立がある。1990年代初頭に、Moerner、Orit、Bashéらにより単分子の分光計測が報告されて以来、単分子計測法は従来の集団測定では観測できない個々の分子の揺らぎに関する知見を与え、系のエルゴード性、スペクトル均一幅・不均一幅等、量子・統計力学の本質的諸問題を実験的に検証可能にした。近年の単一光子計数デバイス及び周辺エレクトロニクスの進歩により、単分子計測も比較的一般的な計測手法となり、現在では、単分子検出はもはやチャレンジングな目標ではなく、分子周囲のミクロスコピックな環境、個々の分子の挙動を観測、理解する上で必要不可欠な技術となった。従って今後は、単に分子一つを「見る」段階から、「如何にしてそれら进行操作するか」を研究する段階にシフトすると考えられる。

分子操作の研究例として、走査型プローブ顕微鏡(SPM)による単分子観察・操作がこれまで報告されている。しかしながら SPM によるマニピュレーションではその対象が基板上の分子に限られ、溶液中でブラウン運動している分子を操作するのは難しい。溶液は化学反応の場として極めて一般的であり、特に溶液中で起こる結晶生成、生体内の化学反応等に代表される複雑で階層的な反応ダイナミクスは、その理解・制御がまだまだ未解決の課題として残っている。溶液中の分子操作が実現すれば、基礎科学的に興味深いだけでなく、溶液中の所望の場所での反応制御等が期待でき多岐に渡る応用展開が期待される。

溶液中での微小物体操作法として、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)が有効な手法である。光ピンセットでは被捕捉物体に吸収のない非共鳴波長のレーザー光が用いられ、主な対象は光学顕微鏡で観察が容易なマイクロメートルサイズの微粒子や細胞等に留まっている。しかし申請者等のこれまでの研究により、光放射圧は分子系にも効果的に作用し得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(図1)。また、分子に働く放射圧は分極率に比例すると考えられ、従って特に光共鳴(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。そこで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することで、分子と光との力学的相互作用の本質的理解を目指すと同時に、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し、新たなプロセッシング法の開拓を目的とする。

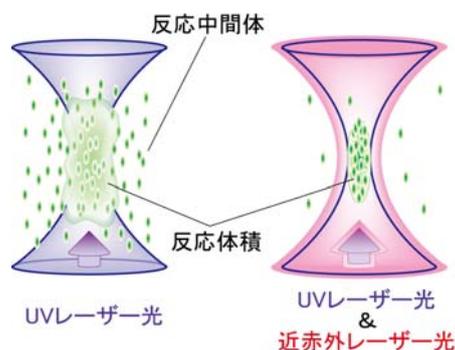


図1 光放射圧で創るナノ光化学反応場

### 2. 研究成果

#### 2-1. 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

図2に、ガラス基板と液状光硬化性樹脂の固液界面において局所光重合反応を放射圧下

で誘起し、その効果を検証した実験結果の一例(走査型電子顕微鏡(SEM)像)を示す。紫外光のみで反応を誘起し硬化させた場合(図1a)に比べ、近赤外レーザー光(波長 1064 nm)の放射圧存在下で光硬化させた場合(図1b)、反応性が向上し、同一 UV 光強度では硬化体積が大きくなっている。また興味深い結果としては、光硬化反応に対する紫外光強度の閾値が放射圧存在下では低下することが明らかとなった。この放射圧の効果を検討すべく、近赤外レーザー光強度を変化させ、硬化物のサイズ、形状を同じく SEM により観察した。その結果、図2の如く、硬化体積(即ち光重合・架橋反応の反応性)は放射圧の大きさに比例して大きくなった。

放射圧による反応場は、上記の如く光誘起ネットワーク形成反応の反応効率を上げるのみならず、反応に高い空間選択性を与える。紫外光により誘起されるラジカル重合・架橋反応では、紫外光集光スポットで生成したラジカル、ポリマーラジカルが周囲に拡散し、集光スポットの周囲でも反応が進行する。紫外光の集光スポットを走査して微小構造を作製するマイクロ光造形の場合、この余剰成長が造形精度の低下をもたらす。図3に照射スポットをガラス基板表面から順に3次元的に走査し、簡単な柱状の構造を造形した結果を示す。紫外光のみでこのような構造を作製した場合、図4cの如く照射位置の周囲でも反応が進行し、所謂余剰成長が起こり設計通りの構造が作製できない。余剰成長の程度は紫外光強度に比例し、供給された紫外光の光子数が多い方がその程度も大きい。一方、放射圧存在下で同様の形状を作製した場合、その効果が極めて明瞭に確認できる(図4b)。余剰成長が劇的に抑制され、ほぼ設計通りの構造が造形可能である。この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する。図3dの如く、中空部分を含むゲート状の構造を作製した場合、紫外光のみによる構造作製では、条件を種々検討したが1  $\mu\text{m}$  以下の穴を形成することはできなかったが、放射圧による高効率反応場を用いるとサブ  $\mu\text{m}$  の構造が実現できた。

上記の実験系では、放射圧の他にモノマー溶液が近赤外レーザー光を吸収することで発生する熱の効果や、UV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、ラジカ

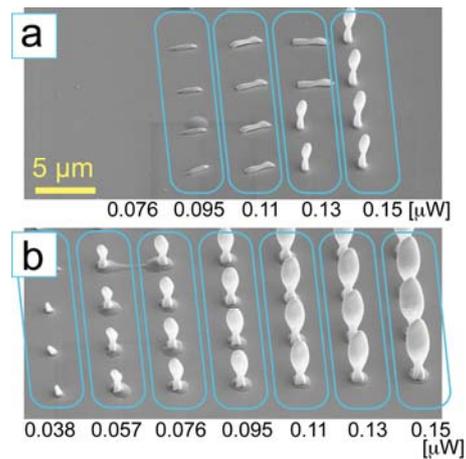


図2 UV 光スポット照射により硬化させたアクリル系光硬化性樹脂の SEM 像。(a)UV のみ照射、(b)放射圧存在下で UV 照射。

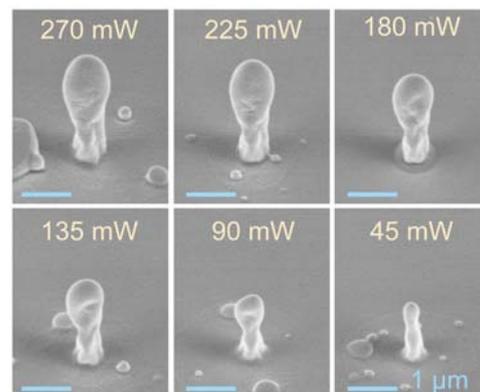


図3 光硬化物形状の近赤外レーザー光強度依存性。放射圧発生用近赤外レーザー光強度は図中に示した。

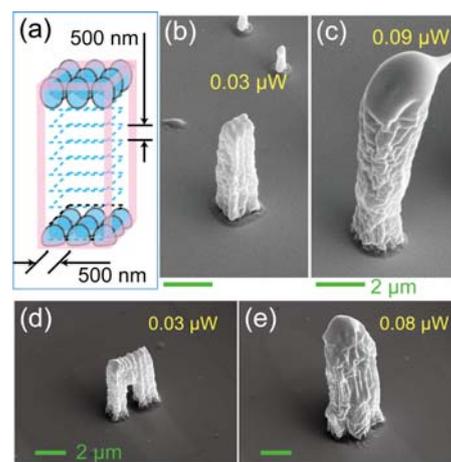


図4 光硬化性樹脂を用いたマイクロ構造の作製。(a)柱状構造(b, c)の設計図。(b, d)放射圧存在下 UV 光照射、(c, e)UV 光のみ照射により重合・架橋反応を誘起。

ル発生効率に変化する可能性などが考えられる。そこでこれらの効果が高効率光重合に与える影響をそれぞれ検討した。まず熱の効果を検討するために、光硬化性モノマー溶液中の放射圧発生用近赤外レーザー光集光位置での局所温度を蛍光相関分光法(2-2 参照)を用いて測定した。その結果、本研究での実験条件では数~10 K程度の温度上昇が起こることを明らかにした。次いで、UV光と近赤外レーザー光の集光位置を数 $\mu\text{m}$ 程度離し図2と同様の実験を行った。一般に溶液中の熱拡散速度は $\mu\text{m}/\mu\text{s}$ 程度と速いため、この光学配置ではUV光の集光位置に熱のみが伝わり、放射圧は作用しない。硬化したポリマーの体積はUVレーザー光のみの場合と比べて小さくなり、近赤外レーザー光強度に対し単調に減少した。つまり温度のみを上昇させた場合は、放射圧を作用させた場合と逆の傾向を示し、高効率光重合を説明しない事が明らかとなった。次いで、逐次多光子過程に関して考察するために、重合開始剤の過渡吸収スペクトルを測定したところ、開始剤の $S_1$ 状態は波長~1  $\mu\text{m}$ の近赤外域に吸収帯がないことが明らかとなり、逐次多光子過程により高位励起状態が生成する可能性も否定された。また本研究で用いたレーザー光強度は、同時光子吸収を誘起するには微弱すぎるため、同時多光子吸収により高位励起状態が生成する可能性も否定された。従っていずれの可能性も本研究で観られた高効率重合反応を説明せず、これらの実験結果から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。

## 2-2. 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

上述の興味深い現象は、分子系に対しても放射圧は効率的に作用することを示す。しかしサイズが数 nm~10 nm 前後のナノ粒子や高分子などに作用する放射圧を実験的に、定量的に評価する手法はこれまで存在しなかった。そこで蛍光相関分光法(FCS)とブラウン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可能な方法を開発した。FCS では、共焦点顕微鏡の励起用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入り出すことで生じる蛍光強度の揺らぎの自己相関関数を解析することで、蛍光検出領域に存在する平均の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。FCS を用いて近赤外レーザー光の集光位置、即ち光トラッピング点における分子数変化を測定することで放射圧ポテンシャルによりどの程度分子数が増加するかを実験的に決定できる。しかし既存の FCS の解析モデルには放射圧ポテンシャルの効果が考慮されておらず、また放射圧を考慮したモデルを解析的に導出することは困難であるため、計算機シミュレーションを用いてこの問題を解決した。

ブラウン力学法を基に、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の深さに対して線形に増加し、またその傾き、即ち単位レーザー光強度あたりの分子数増加率( $dN/dI$ )は、分子の分極率に比例した(図5)。この傾向は実験結果とも一致した。 $dN/dI$  が分子の分極率に対して近似的に線形の関係を示すため(図5b)、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ることに成功した。

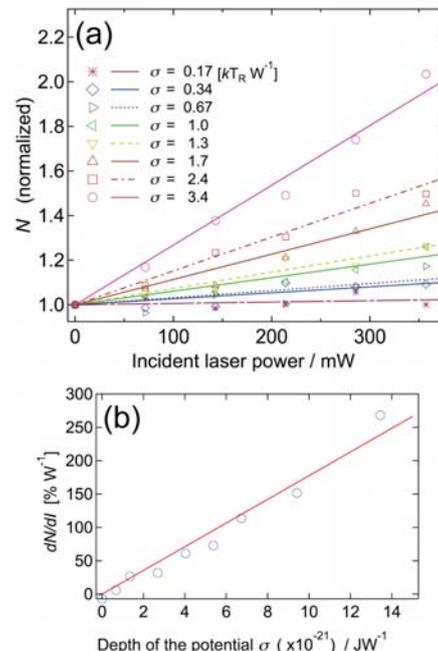


図5 (a)放射圧発生用レーザー光強度と分子数の関係、及び(b)  $dN/dI$  のポテンシャル深さ依存性。

### 3. 今後の展開

これまでの研究で、光放射圧により局所的に光重合の反応性を高めることが可能であることを示し、また蛍光相関分光法などの単分子レベルの蛍光検出法を用い分子系に作用する放射圧ポテンシャルを実験的に評価する手法や、光トラッピング条件下での局所的な温度上昇を評価する手法を開発してきた。これらにより、放射圧が単に微粒子を捕まえたり、動かしたりするだけでなく、新たな反応場として機能することを示し、局所的に化学反応の反応性を制御できる事を示してきた。また、そのメカニズムに関しても種々の知見を得た。しかしながら、反応場が効率的に作用するのは反応の進行と共に分子量が増加する高分子などであり、より分子量の小さい分子系に対しては、放射圧ポテンシャルが熱運動の平均エネルギー(kT)を下回ってしまうため効率的なナノ反応場形成が達成できない。

低分子の局所濃度を効率的に上昇させるにはより強い光放射圧を発生させる必要があり、そのための最も簡単な手法はレーザー光強度を上昇させることであるが、実験装置やサンプルに対して与えるダメージの問題で現状よりさらに光強度のレーザー光を放射圧発生に用いるのは現実的でない。しかし共鳴効果を用いることで、光と分子系との相互作用の強さを増強できると考えられ、より分子量の小さな分子系に対しても効率的に放射圧を作用させられる可能性がある。例えば実励起を伴う光と分子系との相互作用は、Kramers-Kronig の関係式より容易に想像できるように分子の吸収帯近傍の波長で分極率が増大する。また貴金属のナノ構造にカップルさせた光はその電場強度が飛躍的に増強される。本研究の成果により共鳴条件における光と分子との相互作用を実験的に評価できるため、それらの手法を用いることで、より分子量の低い分子に対して効率的に放射圧を作用させ得る条件の探索が可能となると考えられる。

### 4. 自己評価

本研究では、「光の力」で分子、高分子、ナノ粒子などをナノサイズの領域に閉じ込め、化学反応性を局所的に、大幅に向上させる新しいコンセプトに基づく反応場形成とその応用を主たる目標に設定し研究を展開した。また同時に、ナノサイズの物質と光との力学的相互作用を理解するため、レーザー顕微鏡を用いた高感度蛍光検出法を駆使し分子・ナノ粒子系に作用する放射圧ポテンシャルを実験的、定量的に決定する方法論の開拓にも取り組んだ。一連の研究により、光放射圧により光重合反応の局所的な反応性を高めることが可能であることを実験的に示し、またそれを用いて、光造形のプロセッシング精度を1光子重合としては世界最高レベルまで向上させた。このメカニズムとして放射圧効果の他に、液状の光硬化性樹脂が放射圧発生用近赤外レーザー光を吸収することで集光位置付近で発生する熱の効果、重合開始剤がUV光と近赤外光を逐次多光子吸収することで達成される高位励起状態からのラジカル開裂反応の効率向上等が考えられた。そこで近赤外レーザー光集光位置における局所温度を蛍光相関分光を用いて測定し、今回の実験条件下では数~10K程度の温度上昇が誘起されることを明らかにし、その温度上昇は局所的な重合反応の効率を下げる方向に働くことを比較実験から示した。また本研究における実験条件では、逐次多光子過程が起こらないことを重合開始剤の過渡吸収スペクトル測定から明らかにし、高効率光重合反応が確かに放射圧の効果により達成されることを示した。同時に、分子系に作用する放射圧ポテンシャルの大きさを蛍光相関分光法とブラウン動力学シミュレーションを用いて実験的に求める手法を開発し、1本鎖DNAや量子ドットに作用する非共鳴トラッピングポテンシャル深さを求めることに成功した。この手法をさらに応用することで、共鳴条件下での光トラッピングポテンシャルを見積もることも成功した。これらのテーマに関しては、当初の目標をおおむね達成できたと考えている。

一方、重合反応以外の光化学反応系への展開として金属の光析出反応に注目し、その反応性や析出する金属ナノ粒子の形状、サイズやその分布に対して放射圧効果を検討した。その結果、放射圧存在下では析出する金属ナノ粒子の形状やサイズ分布が放射圧を与えない場合に比べて変化することを確認できた。しかしながら、この反応の制御性検討や3次元構造作製への展開、メカニズムの解明などに対して十分な知見が得られたとは言い難く、今

後の課題として残った。引き続き研究を継続し、これらの課題に取り組むことで今回見出した光析出反応に対する放射圧効果のメカニズムや応用展開に関して重要な知見の取得が可能であると考えている。

## 5. 研究総括の見解

伊都研究者はさきがけ研究の提案時点において光放射圧により局所的に光重合の反応性を高めることが可能であることを実験的に見出し、光の力で分子、高分子、ナノ粒子などをナノサイズの領域に閉じ込めて化学反応性を局所的に増加させるという新しい概念を構築することを目標に研究を展開した。まず、光放射圧を加えた反応場での光重合を精密に解析することにより、サブミクロンサイズの構造体が作製可能なことを実証し、本手法の有効性を示した。その上で、光放射圧の化学反応への効果が、熱効果に由来するものではないことを検証し、更に非共鳴光放射圧の大きさを実験的に評価することにより、光放射圧が与える化学反応場への影響を定量的に見積もることに成功した。

今後、本研究で確立された、光放射圧により局所的な化学反応性を制御するという概念を更に一般化して、光重合系以外のより広い意味でのナノ構造形成技術に展開し、大きな技術イノベーションにつなげることを期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	<u>Syoji Ito</u> , Shohei Fukuya, Takatsugu Kusumi, Yukihide Ishibashi, Yasutomo Goto, Masamichi Ikai, Takao Tani, Shinji Inagaki, and Hiroshi Miyasaka, “Microscopic Structure and Mobility of Guest Molecules in Mesoporous Hybrid Organosilica: Evaluation with Single Molecule Tracking” <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 113, 11884–11891 (2009).
2.	<u>Syoji Ito</u> , Kou Itoh, Smritimoy Pramanik, Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Diffusion Coefficient in a Dextrin-Based Photo-Curable Material, as Evaluated by Means of Single Molecule Tracking” <i>Applied Physics Express</i> 2, 075004 (2009).
3.	<u>Syoji Ito</u> , Takatsugu Kusumi, Satoshi Takei, and Hiroshi Miyasaka, “Diffusion processes of single fluorescent molecules in a polymer-based thin material with three-dimensional network” <i>Chemical Communications</i> 2009 6165–6167.
4.	“Evaluation of radiation force acting on macromolecules by combination of Brownian dynamics simulation with fluorescence correlation spectroscopy” <u>Syoji Ito</u> , Naoki Toitani, Hiroaki Yamauchi, and Hiroshi Miyasaka <i>Physical Review E</i> , 81 (2010) 061402.
5.	“Confinement of photopolymerization to nanospace by photon pressure” <u>Syoji Ito</u> , Hiroshi Miyasaka, Yoshito Tanaka, Hiroyuki Yoshikawa, and Hiroshi Masuhara (Submitted).

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

発 明 者: 伊都 将司、竹井 敏、宮坂 博

発明の名称: 単一蛍光分子検出法による高分子薄膜中の拡散係数の測定方法

出 願 人: 日産化学工業株式会社

出 願 日: 2008/3/6

### (3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 【解説/総説・著書】

1. Syoji Ito, Hirohisa Matsuda, Takashi Sugiyama, Naoki Toitani, Yutaka Nagasawa and Hiroshi Miyasaka, “Construction of Micro-Spectroscopic Systems and their Application to the Detection of Molecular Dynamics in a Small Domain” *Molecular Nano Dynamics*, Eds. H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, and K. Uosaki, Wiley-VCH, Weinheim, (November 2009) Volume 1,



pp.133-154.

2. 伊都将司、宮坂 博：“化学レビュー17 単分子追跡で材料のミクロな情報をつかむ！”，化学、Vol. 65, No. 1, pp. 38-43, 化学同人(2010年1月)。
3. 伊都将司：“単分子蛍光イメージングで観る反応性高分子薄膜材料のネットワーク形成ダイナミクスとミクロ不均一性”，Colloid & Interface Communication, Vol. 35, No. 1, pp.14-17 (2010)、(社)日本化学会コロイドおよび界面化学部会。
4. 伊都将司、宮坂 博：“単一ケスト分子の動きから高分子材料の複雑な反応ダイナミクスを追跡する”，高分子 Vol.60, pp.54-57 (2011)、(社)高分子学会。

#### 【招待講演】

1. November 22; S. Ito et al., “Motion of Molecules under Radiation Pressure in Solution Monitored by Fluorescence Correlation Spectroscopy”, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, November 22-25, 2007 Hyundai Hotel, Gyeongju, Korea.
2. March 29, 3F5- 15; ITO Syoji, KUSUMI Takatsugu, ITOH Kou, MAEDA Kentaro, TAKEI Satoshi, MIYASAKA Hiroshi, “Microscopic heterogeneity in thin film materials revealed by wide-field single molecule fluorescence microscopy”, Asian International Symposium -Organic Photochemistry- 日本化学会第89春期年会、平成21年3月27日(金)~30日(月)、日本大学理工学部 船橋キャンパス

# 研 究 報 告 書

## 「多重機能性混合原子価集積型金属錯体の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：大久保貴志

### 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う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なる配位高分子など、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。そこで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事で、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を開発する事を目的とした。特に、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、或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独自の機能性を見いだすことを目的として研究を推進した。

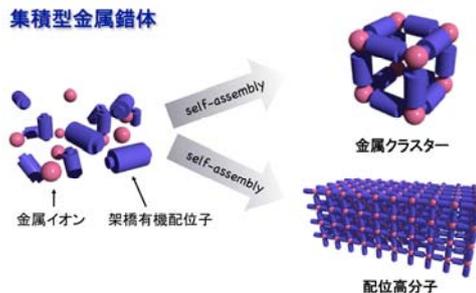


図1, 集積型金属錯体

### 2. 研究成果

#### (1) 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

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が合成できることを見いだした。図1には今回合成した混合原子価配位高分子のうち代表的な錯体の結晶構造を示す。これらはいずれも銅一価と銅二価もしくは銅一価と銅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。この様な異なる原子価の金属イオンが共存した混合原子価集積型金属錯体に関する系統的な研究はほとんど行われておらず、本研究ではこれら新たに合成した混合原子価配位高分子や混合原子価金属クラスターに対して各種物性測定及びデバイス化を試みることで新しい光電子材料としての可能性を探究した。

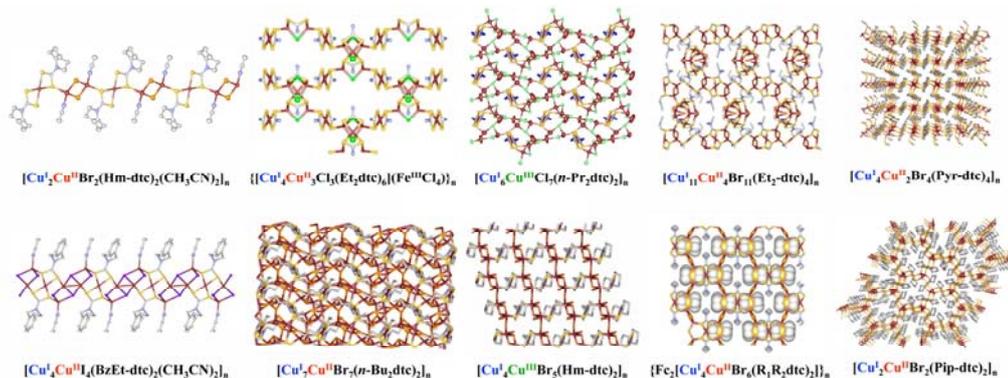


図2, ジチオカルバミン酸配位子を用いた混合原子価配位高分子の結晶構造

## (2) 混合原子価配位高分子のキャリア輸送特性

ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は銅イオンのd軌道とジチオカルバミン酸配位子のHOMO(最高被占軌道)のエネルギーレベルが近接しているために、銅イオンの不対電子があるHOMOの軌道が配位子の硫黄原子にまで広がった特徴的な電子状態を有している。本研究の配位高分子はその単核銅錯体を更に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の軌道は更に広がり、不対電子間に強い磁氣的相互作用を与える。同時にこの配位高分子は積極的なキャリア注入を行うこと無しに半導体的な挙動を示す。これはこの系の従来の配位高分子とは異なる大きな特徴の一つである。これらのキャリア輸送特性に関しては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明らかにした。その中でも最も高い移動度を示した化合物は混合原子価二次元配位高分子 $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(\text{n-Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ (図3左)である。キャリア移動度は $2\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高い値を示し、更に異常に長い光励起キャリア寿命を有することも明らかになった(図3中)。また、この化合物はディスオーダーしたテトラヘドラル構造を有する銅一価イオンの変位に起因する強誘電的な挙動も確認している(図3右)。現在、上記の長寿命キャリアが生成する理由として、強誘電性骨格による励起子ボア半径の増大によるものではないかと考えている。

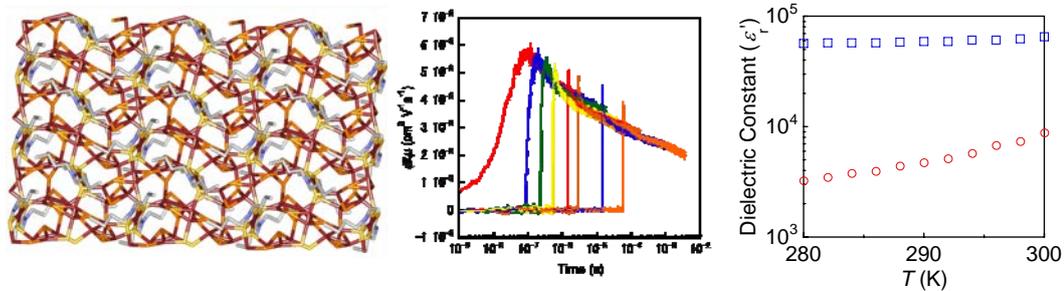
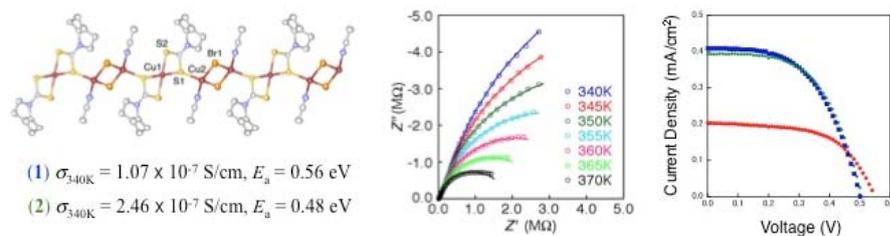


図3,  $[\text{Cu}^{\text{I}}_7\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_6(\text{n-Bu}_2\text{dtc})_2]_n$ の結晶構造(左)、過渡伝導度(中)、誘電率の温度依存性(右)

## (3) 混合原子価配位高分子の太陽電池材料としての応用

本研究では最近上記の混合原子価配位高分子が色素増感太陽電池の色素として利用できることを見いだした(図4)。これら配位高分子が色素増感太陽電池として利用できる大きな理由として可視領域に強い吸収を有することが挙げられる。通常、銅錯体のd-d遷移は禁制遷移であるため吸収は非常に小さい。しかしながら、ジチオカルバミン酸を配位子とした銅(II)錯体では前述の理由により、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きている。そのために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。本研究の配位高分子は、上述の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れ、その結果可視領域の吸収は単核錯体に比べて大きくなる。この様なd電子の非局在化が通常の銅錯体でない強い可視領域での吸収を実現し、太陽電池における短絡電流密度の増大に寄与している。



(1)  $\sigma_{340\text{K}} = 1.07 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ,  $E_g = 0.56 \text{ eV}$   
 (2)  $\sigma_{340\text{K}} = 2.46 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ,  $E_g = 0.48 \text{ eV}$

図4, 混合原子価配位高分子のインピーダンス特性と光電変換特性

#### (4) 配位高分子の光電子材料としての新たな可能性の探索

本研究では有機伝導体のドナー性分子として有名なテトラチアフルバレン(TTF)が二電子酸化されてジカチオンになった結果、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 $[(TTF)[Cu_2Br_4]]_n$ を合成した(図5左)。この化合物の移動度は $0.4 \text{ cm}^2/Vs$ と配位高分子としては高い値を示す。またキャリア密度は真性半導体のシリコンに比べ2桁増大している。この化合物においてTTFジカチオンは伝導カラムを形成しておらず、キャリア移動パスとしては臭化銅(I)からなる二次元レイヤーが考えられる。本来、臭化銅(I)は絶縁体であるが、色素増感太陽電池の固体電解質としても利用できることを考えれば、臭化銅(I)レイヤーにキャリアを生成することができればホール輸送材料として利用できる。実際、上記の配位高分子では臭化銅(I)レイヤーのバンド間にアクセプター分子であるTTFジカチオンからなる伝導帯が挿入され、バンドギャップが小さくなったために、臭化銅(I)レイヤーからTTFジカチオンへの熱励起によるキャリアが生成している。すなわち、上記の系は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、キャリア密度を増大させ、伝導性を増大させている。以上の事から次の様なことが考えられる。臭化銅(I)やヨウ化銅(I)は本質的に軌道の重なりが大きく高いキャリア移動度を有しているが、バンドギャップが大きいためキャリアが存在せず絶縁体である。ただし、アクセプター性分子などを導入し、バンドギャップを狭めることで、キャリア密度を増大させ導電性を獲得できる。また、導入するアクセプター分子の $\pi^*$ 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、なおかつキャリア密度も制御することができる。また、最近アクセプター分子として有名な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の合成にも成功している(図5右)。この配位高分子ではアクセプター分子TCNQのスタックによるカラムを形成しているため、TCNQカラム内でのキャリア輸送が期待できる。すなわち、臭化銅二次元シートがホール伝達層として、TCNQカラムが電子伝達鎖として働くことで、一つの材料の中に光電変換に必要なすべての要素を含む、いわゆる単一光電変換材料として機能する可能性があると考えている。

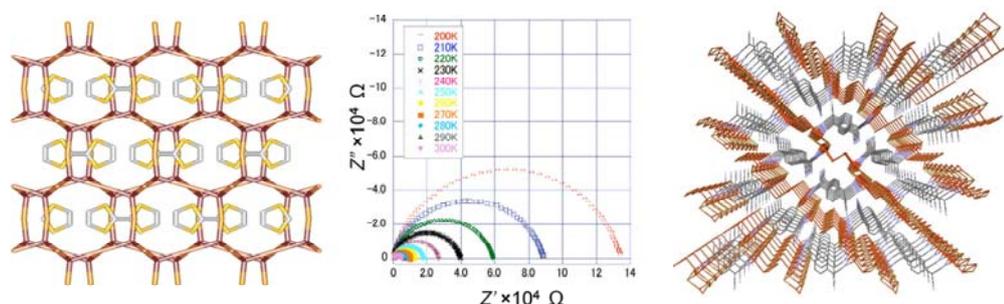


図5. TTF ジカチオンを含む配位高分子の結晶構造(左)とインピーダンス特性(中)、およびTCNQを含む配位高分子の結晶構造(右)

### 3. 今後の展開

近年有機光電子デバイスが注目され、世界中で研究開発が行われる一方、有機エレクトロルミネッセンス(EL)をはじめとする一部の光電子デバイスは既に実用化されはじめている。一方で本研究対象である集積型金属錯体は、その光電子デバイスへの応用という観点からの研究はほとんど行われておらず、この分野においては全く未知の研究材料であった。今回の一連の研究をとおして、本研究の混合原子価集積型金属錯体が従来の有機半導体材料に匹敵する高いキャリア移動度と可視領域での強い吸収を併せ持つ材料であることが明らかになってきた。また、ある配位高分子は強誘電的性質と半導体的な性質を併せ持つ特異な材料であることも見いだされた。今後、このような特性を利用することで、配位高分子を利用した独自の高効率太陽電池の開発に取り組む予定である。

#### 4. 自己評価

本さがけプロジェクトでは強誘電性を示す混合原子価配位高分子をベースに、その柔軟な骨格の外場応答性に起因する新しい多重機能材料の開発に向けた研究を展開する予定であった。ただし、実際に合成を進めていくと、ほとんどの混合原子価集積型金属錯体は強誘電性を示さず、逆に伝導性を示す化合物が数多く見いだされた。そこで、研究の方向性をそのキャリア輸送特性の解明と、新たな光電子デバイスへの応用という方向へ転換した。その結果、一部の配位高分子は高いキャリア移動度と、可視領域での強い吸収を示し、またその HOMO-LUMO レベルも種々の光電子デバイスへと応用できる領域にあることが明らかになってきた。また、本来の目的であった強誘電性混合原子価配位高分子は、強誘電的な性質を示しながら、なおかつ高いキャリア移動度を示すという、非常にユニークな材料であった。またこの材料は光照射によって生じたキャリア寿命が異常に長く、次世代太陽電池の半導体材料としても興味深い。また、単一光電変換材料への足がかりとなる配位高分子も新たに見いだされ、今回のさがけ研究を通して今後の研究に対する方向性を見いだすことができたと考えている。

#### 5. 研究総括の見解

集積型金属錯体は従来の無機・有機化合物では実現できない構造と電子状態を与えるユニークな材料として注目されている。大久保研究者は、含硫黄有機分子であるジチオカルバミン誘導体を架橋配位子として用いることで、電場や光に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が作製できることを見だし、この多重機能性混合原子価集積型金属錯体を広く探索し、その光・電子機能を調べて機能材料としての可能性を見いだすことを目的として研究を行った。ジチオカルバミン酸単核銅(II)錯体は誘電体ではなく半導体特性を示し、高いキャリア移動度を持つことを見だし、その起源が銅イオンの d 軌道とジチオカルバミン酸配位子の HOMO 軌道のエネルギーレベルが近接していることにあることを示したことは、混合原子価集積型金属錯体として極めてユニークであり大きな成果である。この成果を発展させて、見いだした錯体が色素増感太陽電池の色素として有用であること、ドナー性分子を加えることで、新しい光電子機能が発現することを示すなど、応用技術とつながりを持つ成果も出てきている。

本研究では銅イオンのみを用いる錯体を対象としており、稀少金属を含まない光・電子材料の開発の新しい方向性を示した点でも技術的な意義は大きい。今後、新しい材料合成の更なる成果を期待すると同時に、汎用性が高く、安定で取り扱いやすい錯体材料の開発と、それを用いた具体的な光・電子機能発現の実証研究への展開を期待したい。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1) 論文(原著論文)発表

1.	T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Yone, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, "Magnetic and Conducting Properties of New Halide-Bridged Mixed-Valence Cu <sup>I</sup> -Cu <sup>II</sup> Coordination Polymers Including a Hexamethylene Dithiocarbamate Ligand", <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2010</b> , <i>49</i> , 3700-3702.
2.	K. H. Kim, T. Okubo, N. Tanaka, N. Mimura, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, "Dye-Sensitized Solar Cells with Halide-Bridged Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II) Coordination Polymers with Hexamethylene-Dithiocarbamate Ligand", <i>Chem. Lett.</i> , <b>2010</b> , <i>39</i> , 792-793.
3.	Kyung Ho Kim, Takashi Okubo, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, "Low-Temperature Dye-Sensitized Solar Cells using Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Tetramethacrylate Counterelectrode", THE PROCEEDINGS OF AM-FPD '10, <b>2010</b> , 159-162.
4.	T. Okubo, N. Tanaka, K. H. Kim, H. Anma, S. Seki, A. Saeki, M. Maekawa and T. Kuroda-Sowa, "Crystal Structure and Carrier Transport Properties of a New 3D Mixed-Valence Cu(I)-Cu(II)

	Coordination Polymer Including Pyrrolidine Dithiocarbamate Ligand”, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , <i>40</i> , 2218–2224.
5.	Takashi Okubo, Hiroyasu Kuwamoto, Kyung Ho Kim, Shinya Hayami, Akihito Yamano, Motoo Shiro, Masahiko Maekawa, and Takayoshi Kuroda-Sowa, “Intervalence Charge-Transfer System by 1D Assembly of New Mixed-Valence Octanuclear Cu <sup>I</sup> /Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>III</sup> Cluster Units”, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , <i>50</i> , 2708–2710.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件 (うち1件非公開)

発明者: 大久保貴志、金敬鎬、田中直也、前川雅彦、黒田孝義、三村尚登

発明の名称: 色素増感太陽電池およびその製造方法

出願人: 学校法人近畿大学、科学技術振興機構

出願日: 2010/8/24

(3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

- 1, “Crystal Structures and Dielectric Properties of Mixed-Valence Metal-Assembled Complexes Using Dithiocarbamate Ligands”, Takashi Okubo, 日本化学会第 88 春季年会、2008 年 3 月 26–30 日、東京(立教大学池袋キャンパス).
- 2, “Development of Mixed-Valence Metal-Assembled Complexes with Dithiocarbamate Ligands”, Takashi Okubo and Takayoshi Kuroda-Sowa, Joint Russian-Japanese Workshop, “Chiral porous coordination polymers for separation and catalysis”, Japan (Kyoto), Feb. 2009.
- 3, “DEVELOPMENT OF MIXED-VALENCE COORDINATION POLYMERS WITH DITHIOCARBAMATE LIGANDS”, Takashi Okubo, Kyung Ho Kim, Masahiko Maekawa and Takayoshi Kuroda-Sowa, The second Asian Conference on Coordination Chemistry (2nd ACCC), China (Nanjing), Nov. 2009.
- 4, “Crystal Structures and Charge-Carrier Transport Properties of Mixed-Valence Coordination Polymers with Dithiocarbamate Derivatives”, Takashi Okubo, The 1st International Symposium on Advanced Soft Materials (ISASM), Japan (Kumamoto), Nov. 2010.
- 5, 「TTF カチオンを層間を含む臭化銅(I)配位高分子の電子状態とキャリア輸送特性」、大久保 貴志・金 敬鎬・安間 晴穂・田中 直也・関 修平・佐伯 昭紀・若林 知成・前川 雅彦・黒田 孝義、第60回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27–30 日、大阪(大阪国際交流センター).

# 研究報告書

## 「遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用」

研究期間：平成19年9月～平成23年3月

研究者：勝藤 拓郎

### 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、およびそこから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、(1)軌道自由度に由来する新しい物性を示す物質の開発 (2)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 (3)軌道自由度を持った物質の新奇光学応答の開拓 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. 研究成果

#### (1)軌道自由度に由来する新しい物性を示す物質の開発

Vの三角格子二層を基本構造とするBaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>の良質な大型単結晶をフローティングゾーン法によって作製することに成功した。この単結晶を測定した結果、120K付近の構造相転移温度で電気抵抗が1000倍に増大することを見出した(図1左上)。粉末x線構造回折実験の結果、この構造相転移では、ほぼ正三角形を形成する3つのVイオン間の結合長が短くなり、三量体を形成することを明らかにした。また共鳴x線散乱実験の結果、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ることを明らかにした(図2)。一方、BaをSrで置換した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いことを見出した。

さらに物質開発を進めた結果、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>を見出した。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された系であり、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ことを見出した(図1右上)。またx線回折実験によって、この転移温度でV三量体を形成することを明らかにした(図1右下)。一方、V三角格子無限層(=面心立方格子)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を起こすことを見出し、さらに、転移温度より高温側は4つのVイオンが

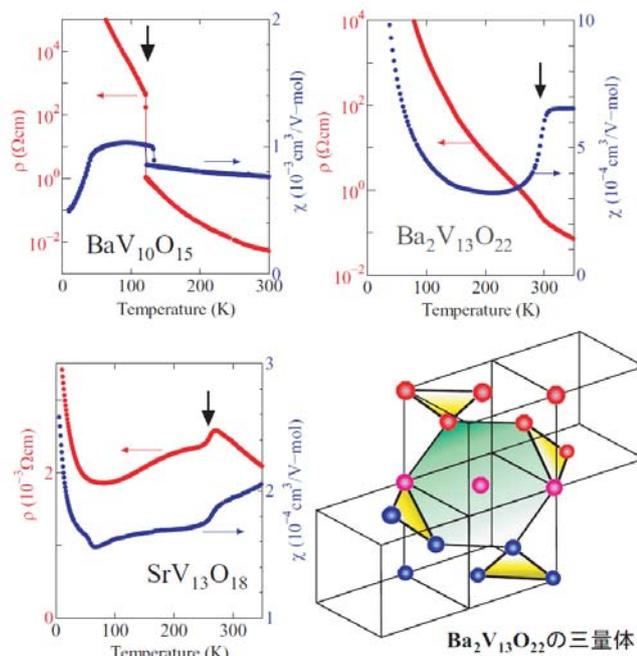


図1. 3つの系での三量体相転移(太矢印)にともなう電気抵抗率(赤)と帯磁率(青)の異常。右下:Ba<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub>における三量体(黄色)の様子。

クラスターを形成するV四量体で特徴づけられることを明らかにした。また、三量体の転移温度以下で、電気抵抗が減少することも見出した。(図1左下)

これらの研究から、 $V^{3+}$ イオン、すなわち $d^2$ 電子が三角格子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」ととらえることができ、本研究によって得られた新たな概念である。

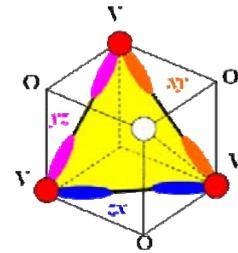


図2. V三量体の軌道整列の模式図

### (2) 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 $BaV_{10}O_{15}$ の単結晶試料を用いて光学反射率測定を行い、クラマースクローニッチ変換によって光学伝導度スペクトルを求めた。その結果、120KのV三量体相転移温度よりかなり高温から連続的に低エネルギーのspectral weightが減少すること、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(図3)。一方、同じ結晶構造であるが三量体相転移を起こさない $SrV_{10}O_{15}$ においては、低温まで連続的に低エネルギーのspectral weightが減少することを見出した。

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 $MnV_2O_4$ に関して同様な測定を行い、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出し、これが軌道整列に伴う異方的な電子構造の変化に対応することを明らかにした。

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づけられることを示している。

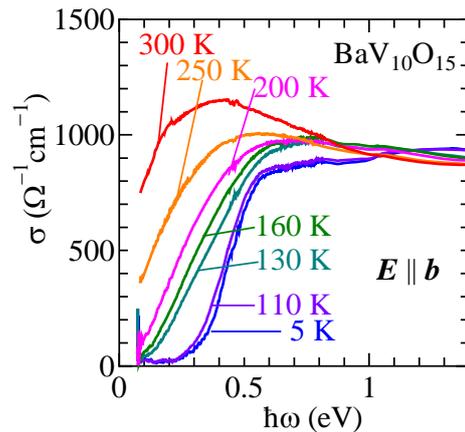


図3.  $BaV_{10}O_{15}$ の光学伝導度スペクトルの温度依存性

### (3) 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。ポンプ光としてTi:サファイヤレーザーと再生増幅器からの波長780nm、パルス幅130fs、繰り返し周波数1kHzのパルスレーザーを用い、プローブ光として水の自己位相変調を用いて波長変換した0.9eV-2.5eVの光を用いる測定システムを立ち上げた。

試料としては、120K以下で三量体相転移を起こすV三角格子二層系 $BaV_{10}O_{15}$ を選んだ。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( $h\omega < 1.4$  eV)では反射率が上昇し、高エネルギー側( $h\omega > 1.4$  eV)では反射率が減少することを見出した。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(図4左)。こうしたポンプ光照射に伴う反射率変化を $h\omega$ に対してプロットすると、5Kと250Kの反射率スペクトルの差とほぼ一致することがわかった(図4右)。この

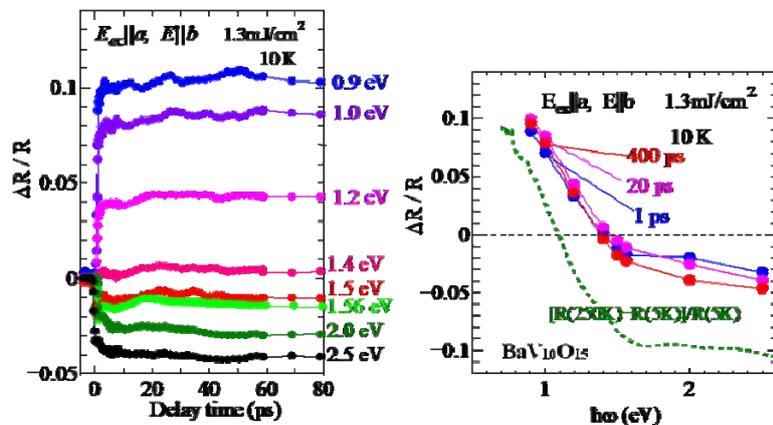


図4  $BaV_{10}O_{15}$ のポンププローブ反射率測定の結果。左はポンプ光照射後の反射率の時間変化。右は反射率の変化のプローブ光の $h\omega$ 依存性。

ことは、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していること、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、同じ構造であるが三量体相転移を起こさない $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ 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することを見出した。この結果は、試料表面にできた光誘起状態が弾性波的に試料内部へpropagateしていくモデルで解釈できる。この $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ と $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ 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との、質的な差を示したものである。

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 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ 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。Tetragonalである軌道整列相の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出した。これは、ポンプ光照射によって軌道整列が融けて、系が等方的になったことを意味する。また、このような軌道整列の融解が、ポンプ光強度に対してしきい値的に起こることを見出した。

### 3. 今後の展開

$\text{MnV}_2\text{O}_4$ のように軌道整列によって系の対称性が下がる場合には、軌道整列の方向がドメインを形成し、その方向をポンプ光の偏光によって制御できる可能性がある。これは光学スイッチなどへの応用の観点からも重要な現象である。これまでのところ、 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ においては、ポンプ光の偏光方向に依存する反射率変化は観測されておらず、軌道整列の方向をポンプ光の偏光によって制御できる可能性については否定的である。この原因として、 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ では軌道と格子の結合が強すぎるため、格子と結合して安定化した軌道整列の方向を光の電場では変えられない、という可能性が考えられる。今後は、ドーピングによって軌道整列と格子の結合を弱めた系を作製することにより、軌道整列の方向をポンプ光の偏光によって制御することを目指す。

### 4. 自己評価

当初の研究計画において掲げた、(1)物質開発 (2)光学測定 (3)新奇光誘起現象の探索のそれぞれに関して、着実な成果を挙げたと考えている。特に、物質開発においては、三量体転移という現象を、3つの異なる物質系において見出すことができ、「固体内分子」という新たな概念を提案できたのは望外であった。また、さきがけの予算の大半を使って立ち上げた時間分解ポンププローブ分光装置は順調に稼働しており、研究期間内の成果はもちろん、さきがけ研究期間が終わった後も成果を挙げ続けることを期待している。研究計画に掲げた中で唯一、顕微分光法を用いた軌道秩序相ドメインの空間依存性の研究はほとんど手つかずの状態で行ったため、これは今後の課題である。一方、本来は「発見的」な成果を挙げることを目論んで始めた研究であったが、特に光誘起現象においては着実な成果を挙げることを優先しすぎたために、今後の新たな展開の芽という観点からすると、若干物足りない成果であったかもしれない。このさきがけ研究を土台にして、より大きな飛躍を目指すのが今後の課題である。

### 5. 研究総括の見解

遷移金属酸化物には、電子が縮退した複数のd軌道のどれを占めるかという自由度(軌道自由度)が存在する。勝藤研究者は遷移金属酸化物の軌道自由度を光との相互作用の視点から明らかにし利用することを目標として、軌道自由度に由来する物性を示す物質について、新しい物質の開拓、電子構造の光学的手法による解明、新規光学応答の開拓について研究を実施した。バナジウムの三角格子二層を基本とする物質において、構造相転移に伴いバナジウムイオンの3量体を形成し軌道整列が起こることを実験的に明確にし、この3量体構造は、固体中のイオンがつくる分子としてとらえることができる一般性のある新しい概念であることを明らかにした。又、軌道自由度を持つ物質の光学物性の計測、新規光学応答の開拓を実施し、軌道自由度を持つ物質に対する理解を更に深め、新たな機能開拓の端緒を切り開いたことも高く評価される。

今後は、新しい物質の開拓と機能探索を継続しつつ、軌道自由度と光の相互作用に関するより深い物性物理の確立を期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	M. Ikeda, Y. Nagamine, S. Mori, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Phase transitions and the role of vanadium $t_{2g}$ states in $AV_{13}O_{18}$ (A=Sr,Ba)", Phys. Rev. B 82, 104415 (2010).
2.	J. Miyazaki, K. Matsudaira, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Nagamine, S. Mori, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Formation of a Three-Dimensional Network of V Trimers in $A_2V_{13}O_{22}$ (A=Ba, Sr)", Phys. Rev. Lett. 104, 207201(2010).
3.	T. Kajita, T. Kanzaki, T. Suzuki, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Opening of a charge gap with V trimerization in $BaV_{10}O_{15}$ ", Phys. Rev. B 81, 060405(R) (2010).
4.	A. Nogami, T. Suzuki, and T. Katsufuji, "Second Harmonic Generation from Multiferroic $MnWO_4$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 77, 115001 (2008).
5.	T. Suzuki, and T. Katsufuji, "Magnetodielectric properties of spin-orbital coupled system $Mn_3O_4$ ", Phys. Rev. B 77, 220402(R) (2008).

### (2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

T. Katsufuji "Coupling between spin and orbital degrees of freedom in various vanadates (invited)", ICAUMS2010 (2010.12, Jeju, Korea)

T. Katsufuji "Trimerization with orbital ordering in various vanadates", 日本物理学会 2010 年秋季大会シンポジウム (2010. 9, 大阪)

T. Katsufuji "Ferroelectrics with magnetic ions (invited)", RCBJSF-10 (2010.6, Yokohama)

# 研 究 報 告 書

## 「光ポンピング法を偏極源とした固体超偏極技術の開発」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：後藤 敦

### 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。この技術は、偏極した核スピン(超偏極)を利用する様々な応用技術のための基盤となるものである。

原子核は物質を構成する主要な構成要素であり、その約 90%は核スピンを持っている。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。超偏極は多くの分野でその有用性が知られており、実用化が期待されている。例えば、磁気共鳴型走査プローブ顕微鏡や偏極中性子散乱などの先端計測・分析や原子核実験では、高感度な観測プローブとしての活躍が期待されている。また一方では、次世代 IT における主要技術である半導体スピントロニクスや固体量子計算機などに技術革新をもたらす可能性が指摘されている(図1)。このような期待を背景に、我々は、主として固体を対象に核スピンを偏極・制御する技術の開発を進めてきた。

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。これに動的核偏極や偏極転写の特徴的な手法を組み合わせることで、半導体をはじ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」(図2)の開発を目指した。

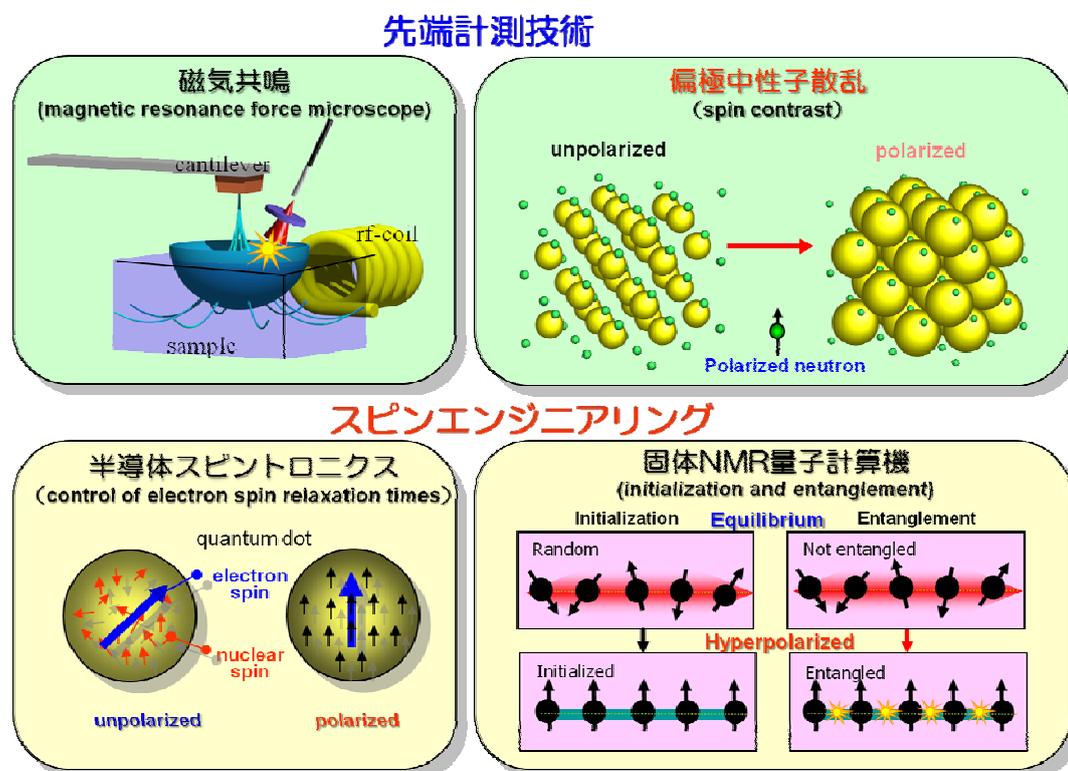


図1: 超偏極によって期待される技術革新の例。

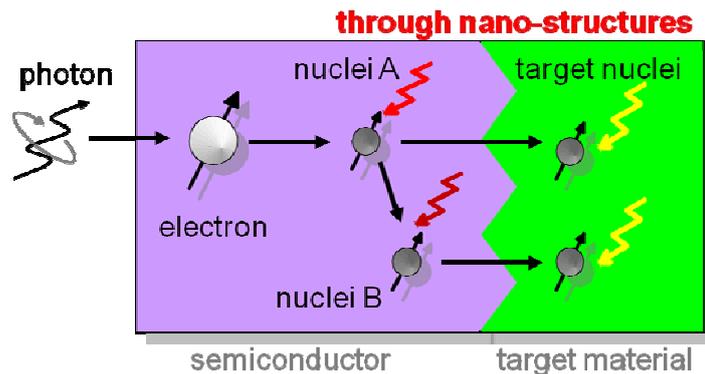


図2: 偏極連続転写法 [A. Goto et al., Phys. Rev. A **67** (2003) 022312]。直接偏極が困難なターゲット物質(緑色の部分)を超偏極させるため、半導体(紫色の部分)内に光ポンピング法により生成した超偏極を、界面のナノ構造を介して転写(注入)。矢印は偏極の転写経路を示す。

一方、超偏極の利用を考える上で、超偏極という特殊な状態を十分に理解することは欠かせないが、その理解は未だ十分とは言えない状況にある。特に、固体内に生成された超偏極では、従来の理解を超える新たな現象が近年発見されており、その機構が注目されている。具体的には、「超偏極状態は単にスピン温度が低い常磁性状態であり、秩序状態を示さない」という従来の理解に対し、近年のデータは、「固体内の超偏極では複雑な相互作用により特異な秩序状態が実現している」ことを示唆している。この秩序は、量子情報で重要となる「エンタングルメント」と同等のものではないかと推測される。そ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、この測定ができる装置はこれまでなく、詳しい研究はなされていなかった。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. 研究成果

### (1) 光ポンピング 2 重共鳴システムの開発

研究を遂行するための基本システムとして、光ポンピングと多重磁気共鳴を同時に、あるいは連続して行うことができる新規システム、「光ポンピング 2 重共鳴システム」を開発した。図3にシステムの全体構成を、図4にはその心臓部である「光ポンピング 2 重共鳴プローブ」の概要を示す。

半導体の光ポンピング現象は通常数十ケルビン以下で生じるため、この温度域において、光を照射した状態で安定に稼働することがシステムの必須条件となる。本システムでは、試料冷却法として、この種の装置では初めて「真空中での伝導冷却」を採用した。これにより、以下のことが実現可能となった。

- ①高周波タンク回路を真空中に構築することが可能となり、従来のヘリウムガスフロー型で生じていた高周波放電を完全に駆逐、安定した強い高周波パルスにより共鳴条件が向上、広幅の試料へも対応可能となった。
- ②試料のヒートアンカーへの直接接続により、光照射時の発生熱を速やかに除去、高光強度による偏極度増強を実現した。

本システムは、光ポンピング2重共鳴システムとしてのみならず、低温で安定に稼働する広幅用多重核磁気共鳴システムとしても十分な性能を有しており、さらに、汎用性や拡張性などにも配慮した構造となっている。

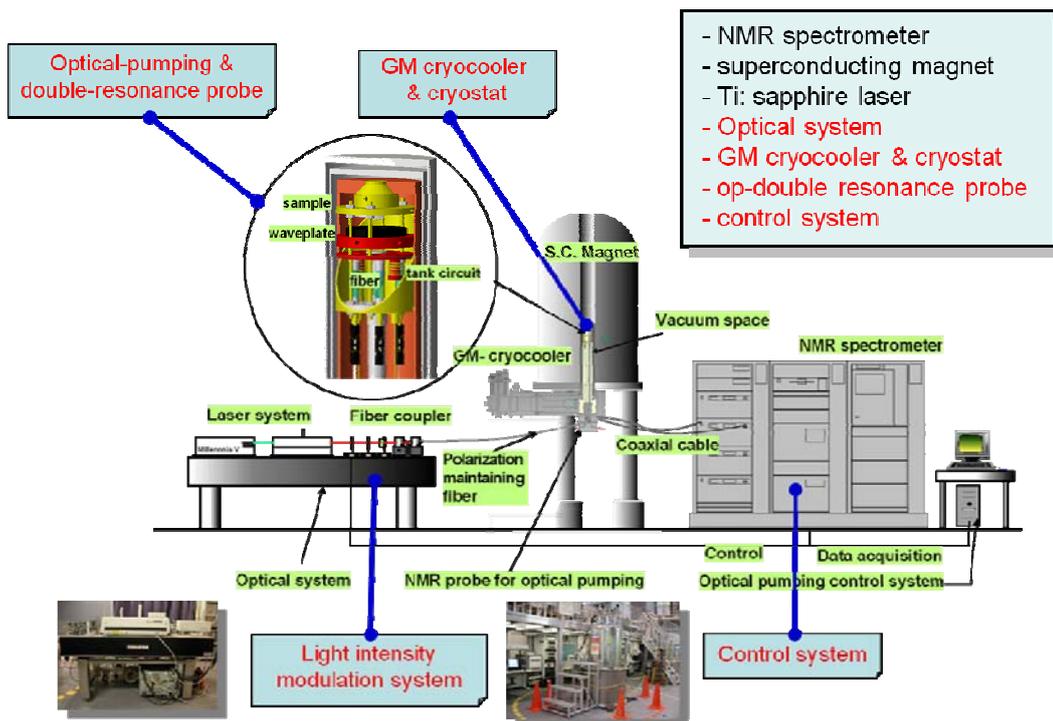


図3: 光ポンピング 2 重共鳴システム (伝導冷却型)。赤字が新規開発部分。

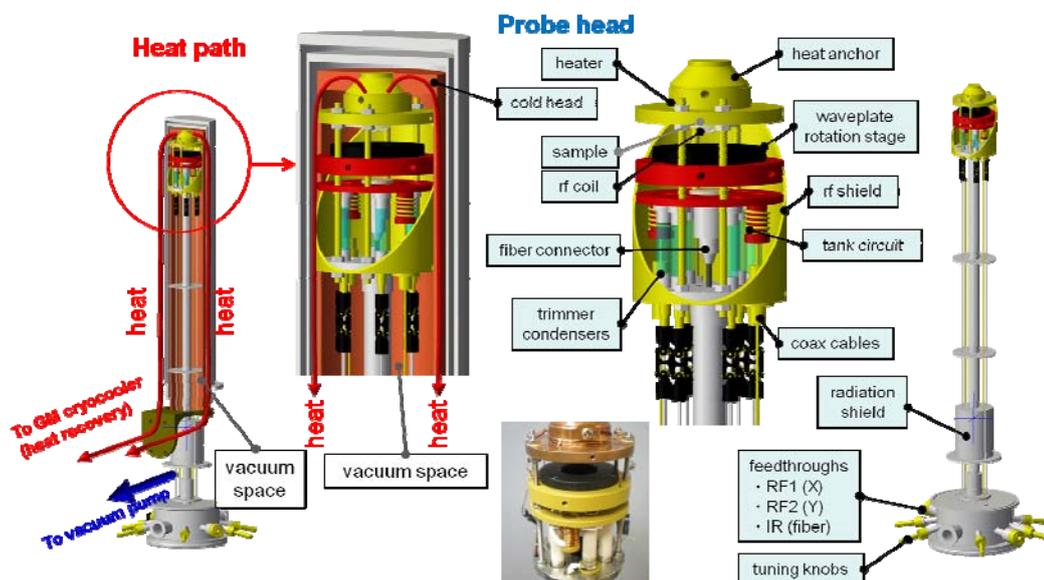


図4: 光ポンピング 2 重共鳴システム (伝導冷却型) のプローブデザイン。

## (2) 核スピン偏極器の開発

「核スピン偏極器」とは、ナノ界面を用いた核スピン偏極の注入手法 [A. Goto et al., Phys. Rev. A 67 (2003) 022312] である。図5にその概念図を示す。半導体の表面に無数のナノ細孔を作製し、ターゲットとなる被偏極物質をそのナノ細孔の内部におく。光ポンピング法により半導体内部に生成される核スピンの超偏極を、界面を通してターゲット物質に転写すること

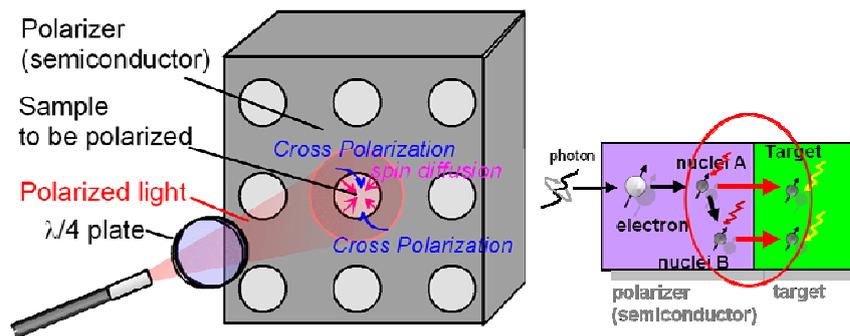


図5:核スピン偏極器の概念図。偏極連続転写法(右図)の赤丸で示した部分に相当。

で、ターゲット核の超偏極を実現する。

現状のシステムにおける感度の制約から、「核スピン偏極器」の実現には、マクロな(ミリメートルオーダーの)大きさの半導体の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の手法を組み合わせることで、半導体ウエハ上にナノ細孔を生成する手法を開発した[特許出願済]。ここでは、InP ウエハを例に、その作製手順を示す(図6)。まず、InP ウエハ試料の表面にアルミニウムを蒸着する。次に、その試料に陽極酸化法を適用し、アルミニウム層にアルミナのナノ細孔を生成する。その後、そのアルミナ細孔をマスクとしてドライエッチングを行うことで、InP ウエハにナノ細孔を生成する。最後に、表面に残った余分なアルミナを物理的、あるいは化学的処理により除去することで、最終的に表面にナノ細孔を持つ InP ウエハ試料が完成する。

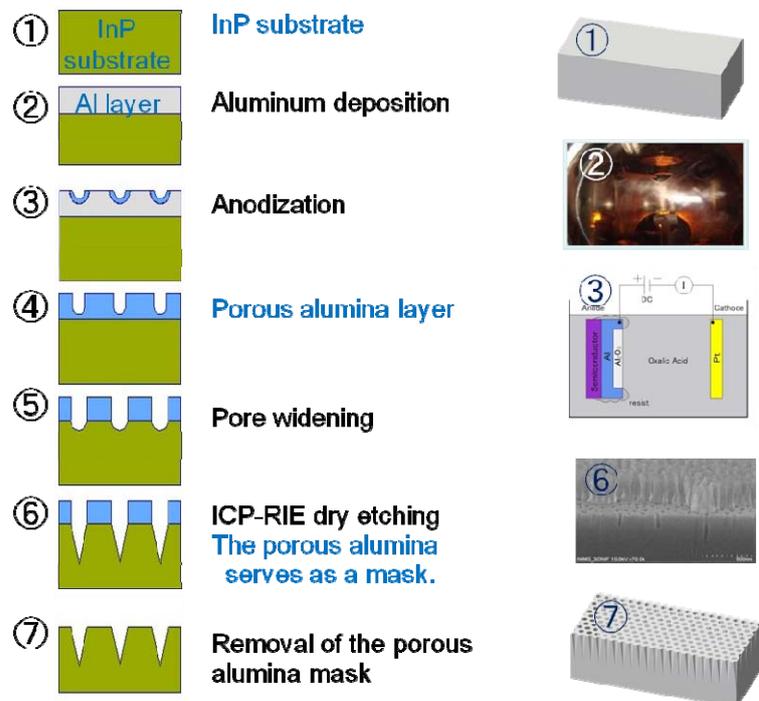


図6: InP ウエハ表面へのナノポーラス構造の作製手順。

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。なお、本手法により作製した試料のナノ細孔は円錐状となるが、その後の測定から、この形状が本手法の応用上有用であることがわかった。

### (3) ナノ構造化した半導体における光ポンピング NMR スペクトルとマッピングへの応用

(2)で示した手法で作製したナノ細孔試料に対して、光ポンピング効果を検証した。図7にリン原子核( $^{31}\text{P}$ )の光ポンピングNMRスペクトルを示す。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ネルギーに対してプロットしたものである。NMR信号強度は観測核スピンの偏極度に比例しており、このグラフから、各光子エネルギーにおける超偏極の効率が変わる。図7ではNMR信号の位相が全て負となっているが、これは偏極方向が熱平衡時に対して反対向きであることを示している。

バルク試料(左)とナノ細孔試料(右)のスペクトルを比較すると、右図の青丸で示した部分( $\hbar\nu_3$ 付近)に新たな信号強度が発生していることがわかる。この部分がナノ構造化により新たに発生した信号強度で、バルクのバンドギャップより大きいエネルギーの光子に対応している。つまり、ナノ構造化により、光ポンピングスペクトルが高エネルギー側にシフトすることがわかった。この領域におけるスペクトル構造はナノ構造の形状に依存する。特に、今回のような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、この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。

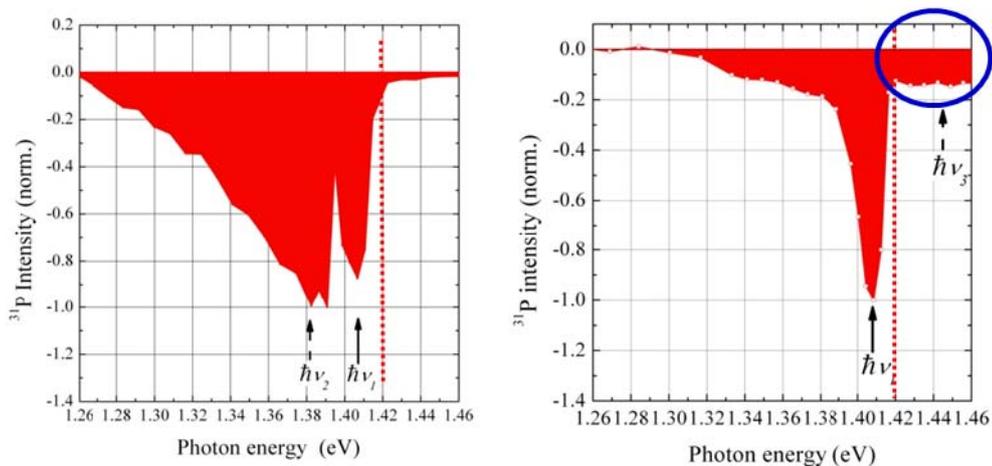


図7: 10 KにおけるInPの光ポンピングNMRスペクトルの例(試料: InP:Fe半絶縁性ウエハ)。(左)はバルク試料(ナノ細孔無し)に対する結果を、(右)はナノ細孔試料に対する結果を示す。各図内の赤い縦点線はバルク試料のバンドギャップ位置を示す。右図の青丸で示した部分( $\hbar\nu_3$ 付近)のスペクトルはナノ細孔化により新たに発生したスペクトルで、バルクのバンドギャップより大きいエネルギーを持つ光子で超偏極が発生していることを示している。

### 3. 今後の展開

今後は、本研究で明らかとなった半導体内の核スピンの超偏極に関する知見を生かし、①高効率な手法の開発と実用化に向けた課題の解決、及び、②超偏極に内在する物理現象のさらなる解明、を進める所存である。

具体的には、①では、超偏極の位置制御や温度制約の緩和(さらに高温で超偏極を実現

する手法の開発)等)に取り組み、実用化への道筋を開きたいと考えている。また、②については、今回明らかとなった核スピン間の間接相互作用が超偏極生成において演じる役割について、さらに詳細に研究したいと考えている。

#### 4. 自己評価

本研究では、固体における汎用性の高い超偏極技術の実現を目指し、光ポンピング法を偏極源とした新規超偏極システムの開発と偏極転写用ナノ構造の作製を目指した。

新システムの開発では、伝導冷却型のクライオシステムを用いた新規の光ポンピング2重共鳴システムを開発した。その結果、高周波電磁波と近赤外光の照射強度がともに増強されると共に、測定の実定度が格段に向上した。なお、(光照射なしでも)50 K以下の低温で安定に稼働する広幅用多重核磁気共鳴システムはこれまであまり例がなく、その点でもオリジナリティーの高いシステムが実現できたものと考えている。

ナノ構造試料の作製に関しては、当初、陽極酸化法を主体に、ウェットプロセスのみでの実現を試みたが、試行錯誤の結果、あまり容易ではないことが分かり、最終的にはドライエッチング法との併用によりナノ細孔構造を実現した。当初の計画とは異なるが、最終的には、陽極酸化法のメリット(大面積、安価、形状制御が容易)とドライエッチングのメリット(高効率)の両方を生かした手法が実現できたものと考えている。また、完成した試料に対して行った光ポンピング実験では、ナノ構造に特徴的な新たなスペクトルが観測された。これについては、今後、超偏極の位置制御への展開を図ってゆく所存である。未だ、「ナノ構造内のターゲットへの偏極転写」が最後のステップとして残っているので、今後はこの実現に注力してゆきたい。

提案時のもう一つのテーマである、「固体の超偏極状態に内在する物理現象の解明」に関しては、実質的な進展があった。今回明らかとなった核スピン間の間接相互作用は、超偏極やエンタングルメントを媒介する能力があり、バルクの超偏極にとって重要な役割を果たしている可能性がある。そのメカニズムと動的核偏極過程における役割の解明を今後の課題としたい。

本成果は、加藤誠一、瀧澤智恵子、大木 忍、清水 禎、端健二郎、丹所正孝、藤戸輝昭、品川秀行、北澤英明、杉本善正、池田直樹の各氏との共同研究によるものです。また、研究実施に当たり、物質・材料研究機構強磁場共用ステーション、同ナノテクノロジー融合センターナノ集積ライン、及び、同分析支援ステーションのご支援を賜りました。最後に、筒井哲夫研究総括、及び、各アドバイザーの先生方の適切なご助言と暖かい励ましのお言葉に感謝を申し上げます。また、領域事務所の大田 彰技術参事、藤永重任事務参事、三村貴子様のご強力なサポートに感謝を申し上げます。

#### 5. 研究総括の見解

原子核のスピンを非平衡状態で偏極させる超偏極の技術は、核磁気共鳴、偏極中性子散乱などの先端計測技術や半導体スピントロニクス、量子計算機などの技術革新の背景をなす重要な技術である。後藤研究者は核スピンの偏極源として、半導体の光ポンピング法を用いた高効率偏極法と偏極転写の技術を組み合わせ、多様な固体において汎用性が高い超偏極技術を開発することを目標として研究を展開した。まず、光ポンピングと多重核磁気共鳴を同時にあるいは継続して行うことができる光ポンピング二重共鳴システムを独自に開発し、低温で安定に稼働し、光照射が可能な独創的なシステムを開発し稼働させた。一方半導体のナノ界面を利用した核スピン偏極器を開発し、高効率の核スピン偏極の転写注入を可能にした。これらのオリジナリティーが高い技術システムの開発に立脚して、半導体の光ポンピング NMR スペクトルを測定するなどの新しい計測技術を開拓した。

今後は、これまでに確立してきた独創性に富む高度な核スピン計測技術を更に発展させるとともに、他の追従を許さない超偏極形成・計測技術を駆使した新しい物性物理分野の展開を期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1.	Atsushi Goto, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu and Shinobu Ohki, “Dynamics of electron-nuclear and heteronuclear polarization transfers in optically-oriented semi-insulating InP:Fe”, Physical Review B <b>77</b> , No. 11, 115203 (2008).
2.	Atsushi Goto, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi and Shinobu Ohki, “Surface-sensitive NMR in optically pumped semiconductors”, Applied Physics A: Materials Science and Processing <b>93</b> , No. 2, 533-536 (2008).
3.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Toshihisa Asano and Shigeki Nimori, “High-field nuclear magnetic resonance with a newly designed hybrid magnet system”, Japanese Journal of Applied Physics <b>48</b> , 010220, rapid communication (2009).
4.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto and Shinobu Ohki, “Development of a flux stabilizer for NMR measurements with a hybrid magnet”, Journal of Low Temperature Physics <b>159</b> , No. 1-2, 288-291 (2010).
5.	Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Teruaki Fujito, Atsushi Goto, Shinobu Ohki, Toshihisa Asano, Shigeki Nimori, Giyuu Kido and Jun Kida, “Development of a flux stabilizer for solid-state nuclear magnetic resonance with a hybrid magnet”, Chemistry Letters <b>39</b> , 1307-1308 (2010).

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 3件

発明者: 端健二郎、清水 禎、後藤 敦  
発明の名称: 磁場の補正装置及び磁場の補正方法  
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構  
出願日: 2008/02/16

発明者: 端健二郎、清水 禎、後藤 敦、大木 忍  
発明の名称: 磁気共鳴装置  
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構  
出願日: 2009/06/09

発明者: 加藤誠一、後藤 敦、瀧澤智恵子  
発明の名称: 陽極酸化用治具とナノ加工方法  
出願人: 独立行政法人物質・材料研究機構  
出願日: 2009/07/16

### (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 【国際会議招待講演】

1. Atsushi Goto, Chieko Takizawa, Seiichi Kato, Shinobu Ohki, Kenjiro Hashi, Tadashi Shimizu, Naoki Ikeda and Yoshihisa Sugimoto, “Controlling hyperpolarized nuclear spins in optically pumped semiconductors”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Pacificchem 2010 (Honolulu, Hawaii, U.S.A., 2010/12/15-2010/12/20), *Invited*.

#### 【国際学会発表】

2. Atsushi Goto, Seiichi Kato, Ivan Turkevych, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Kenjiro Hashi, Kanji Takehana, Tadashi Takamasu and Hideaki Kitazawa, “Temperature dependence of the optical nuclear orientation in InP”, The 25<sup>th</sup> International Conference on Low Temperature Physics (The Amsterdam RAI Congress Centre, Amsterdam, The Netherlands, 2008/08/06-2008/08/13).

#### 【国内学会発表】

3. 後藤 敦、清水 禎、端健二郎、大木 忍、瀧澤智恵子:「半導体における動的核偏極技術の開発」第 47 回 NMR 討論会(筑波大学、つくば市) 2008 年 11 月 12 日~14 日.

4. 加藤誠一、後藤 敦、瀧澤智恵子、池田直樹、杉本善正：「ポーラスアルミナをマスクに用いた InP のドライエッチング」2009 年秋季第 70 回応用物理学会学術講演会（富山大学、富山市）2009 年 9 月 8 日～11 日.
5. 瀧澤智恵子、後藤 敦、端健二郎、清水 禎、大木 忍、加藤誠一、後藤 敦、池田直樹、杉本善正：「半導体における動的核偏極技術の開発」第 47 回固体 NMR・材料フォーラム（神戸製鋼所神戸創造技術研究所、神戸市）2010 年 5 月 10 日～11 日.

# 研究報告書

## 「分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現」

研究期間：平成 19年 10月～平成 23年 3月

研究者：瀬高 渉

### 1. 研究のねらい

ベンゼンは最も基本的な構造の芳香族  $\pi$  電子系化合物として知られており構造と物性の関係が古くから研究されてきた(図1)。ベンゼンは、平面構造であるためベンゼン平面内方向と面外方向とは物性が異なるという物性の異方性がある。ベンゼンなど有機  $\pi$  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。もし結晶内の  $\pi$  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。そこで本研究では、大規模かご型骨格内にベンゼン環など  $\pi$  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のある  $\pi$  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て、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研究を行った。さらに研究を拡張するため、分子ギアにおける回転制御や分子シャトルとしての炭化水素ロタキサンなど、関連する特異な分子運動を示す化合物についても合成と構造について研究した。

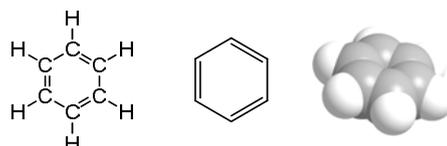


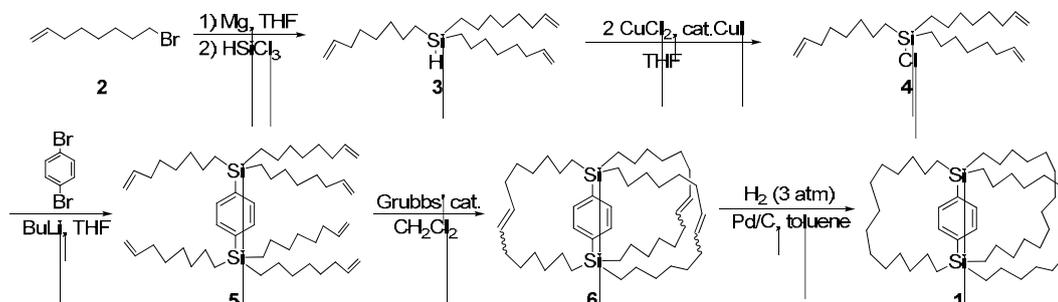
図1. ベンゼンの構造と分子式

### 2. 研究成果

#### A. 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および機能

かご型アルキルフレーム骨格の内部に回転子として  $\pi$  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。すなわち、これは  $\pi$  電子系回転子がかご骨格によって立体保護されており、溶液中や結晶中에서도回転子が自由回転可能な系である。このような化合物の合成は容易ではなく、あまり研究例がなかったが、本研究では簡便に合成可能な構造を設計した。つまり、回転子であるフェニレンとかごを構成する3本のアルキル側鎖が2つのケイ素原子で連結した構造である。実際にケイ素に対し各ユニットを連結するブロックを組み立てるような合成が可能で、回転子や側鎖の長さを比較的自由に変更することが可能である (Scheme 1)。

Scheme 1



このようにして得られた分子ジャイロコマ 1 は、容易に結晶化し、回転軸を揃えて配向した結晶構造を示した(図2)。また、フェニレン上の水素を重水素標識した誘導体を別途合成し、その固体重水素 NMR スペクトルにより、回転子であるフェニレンが結晶中室温で数 MHz の速度で反転もしくは回転運動していることを確認した。さらに、結晶内におけるフェニレンの高速な

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する知見を得た。これは分子ジャイロコマに見られる新規な機能性として興味深い。このように、分子ジャイロコマ単結晶において、回転子であるフェニレンの熱による配向の整列と乱れを連続的に変化させ、結晶物性の異方性と等方性を切り替えられる新しい材料としての1例を示すことができ、研究当初の計画を部分的に達成した。

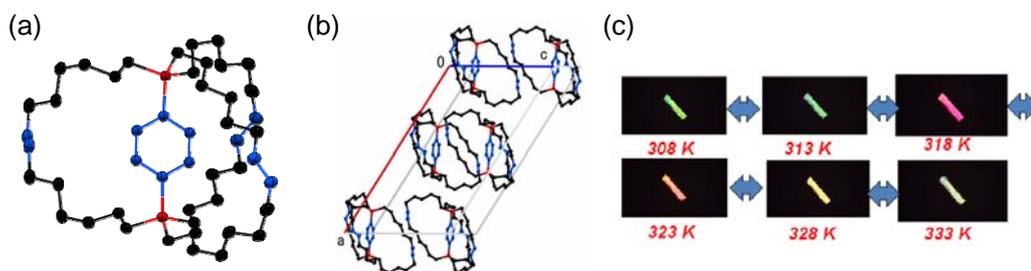


図 2. 1 の (a) 構造と (b) 結晶構造、および (c) 単結晶の偏光顕微鏡写真

## B. ポリシラ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

大規模かご型シラルカン骨格の内部にベンゼン環が架橋した分子は、結晶中でもベンゼン環が一軸回転する分子コマとして、その構造や分子運動に興味を持たれる。すでに研究開始当初、母体のフェニレンを回転子とする分子 **7a** を合成し、結晶中においてもベンゼン環が回転することを明らかにしていた (W. Setaka, et al., *Chem. Lett.*, **36**, 1076–1077 (2007).)。そこで、ベンゼン環に置換基を導入して双極子モーメントを持たせ、ベンゼン環の配向を制御可能な分子コンパスとしての機能発現を目的とした研究へと展開した。

新規な分子コンパスとしてベンゼン環の 2 位と 3 位にハロゲン (F, Cl) を導入した回転子とする誘導体 (**7b**, **7c**) を設計した。このジハロフェニレン回転子とする誘導体は、母体フェニレンを回転子とする誘導体と同様に合成することができた。しかし、合成時における収率は、フェニレンに置換したハロゲンの原子サイズが大きくなるにつれ減少した。これは回転子の立体サイズが大きくなるとかご骨格が構築されにくくなることを示している。結晶中の構造も、ハロゲン置換体はハロゲンとの立体接触を避けるようにかご骨格が変形していた。溶液中に置いて、これら分子コンパスはかご骨格に対して高速に回転運動をしている。これは NMR スペクトルにおいて、かご骨格を形成する 3 本のシラルカン骨格が等価に観察されることで証明される。ハロゲンの原子サイズが大きい 2,3-ジクロロフェニレン体 **7c**

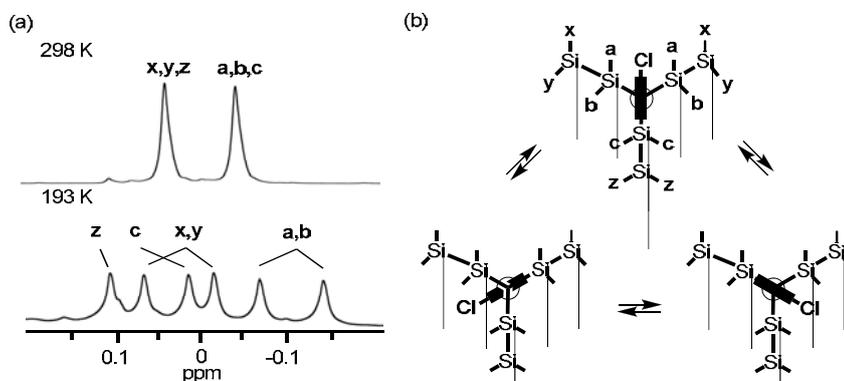
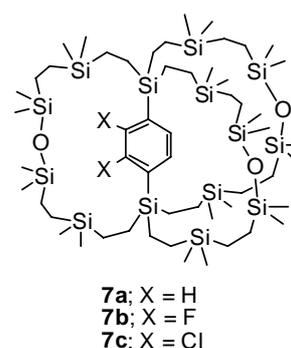


図 3. 分子コンパス **7c** の (a)  $^1\text{H}$  NMR スペクトルと (b) シグナルの帰属

フェニレン体 **7c**

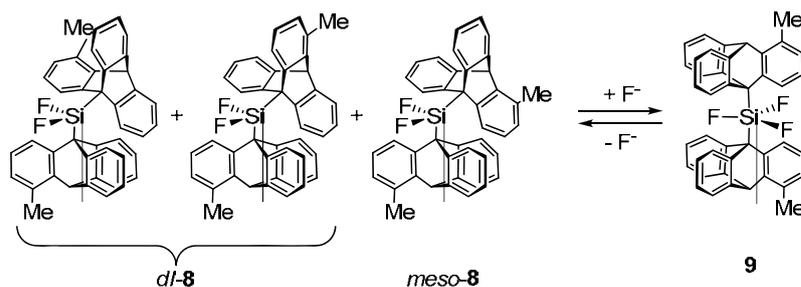
では、NMRスペクトルにおいて $-80^{\circ}\text{C}$ の低温で側鎖が2:1の比で観察された(図3)。これは、ジクロロフェニレン回転子がフレーム骨格に対して静止したことを示す。このような、回転子上の置換基の立体サイズに応じた回転運動変化を明らかにすることができた。

このほか、チオフェンやフランが架橋した誘導体も合成し、その構造を明らかにした。これらはデータがまとまり次第報告する予定である。

### C. 分子ギアにおけるクラッチ機構の導入

ケイ素は炭素と同族元素であり、その基本的性質は同じである。しかし、ケイ素には高周期元素ならではの炭素にはない特長がある。例えば、ケイ素は原子半径が大きいことから5配位化合物が安定に合成されることが挙げられる。そこでこのような典型元素の特徴を利用した新規な動的分子の運動制御研究を実施した。

ジトリプチシルメタン類 **8** は、2つのトリプチセンがギア型に噛み合って運動するため分子ギアと呼ばれている。これは岩村らおよび Mislou らにより報告された分子構造論上極めて重要な発見として知られている。本研究では、ケイ素を架橋元素とする分子ギアの中心元素を5配位化することにより、ギアの噛み合いのON-OFFを意図的に制御する系を設計した。つまり、4配位シリル **8** は四面体構造が安定であるが、5配位シリカート **9** は一般に三方両錘構造を示す。このようなケイ素周りの立体構造の変化をギア回転制御に適用した。なお、ケイ素上にフッ素が置換しているのは5配位化した際に安定なシリカートを生成させるための設計である。このような分子ギアにおける回転制御の研究はこれまでになく、将来分子ギアをデバイスに応用することが可能になった際に、機能を付加できると期待される。



一般に三方両錘構造の5配位シリカートは、電気的に陰性な元素がアピカル位を占める構造が安定であることが Muetterties 則として知られている。本研究のシリカート **9** は、陰性元素であるフッ素がエカトリアル位を占めており、シリカートにおいてはじめての Muetterties 則の反例として典型元素構造化学の点からも大変興味ある構造を示している。

### D. 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。ロタキサンは古くから構造や環状分子のシャトリングに伴う機能性に興味が持たれ、幅広く研究されてきた化合物である。一般にロタキサンは一般に軸分子と環状分子の自己集合を利用することで効率よく合成されている。しかし本研究では、環状骨格とダンベル骨格を切断してロタキサン **10** を合成した。すなわち、ケイ素とベンゼン環との容易な結合形成およびこの結合の酸による容易な切断反応を利用したシラ炭化水素ロタキサン合成戦略を立てた。このロタキサンの特長は、2つのケイ素以外はすべて炭化水素で構成され、環状分子と軸分子との間に電子的な相互作用がほとんどないため、この間の立体相互作用のみを観察することができる単純構造のロタキサンである。

合成したロタキサン **10** は、溶液中で環状分子が軸分子状を高速にシャトリングしていることが示された。さらにロタキサンのダンベルは、環状分子がはまり込んでない軸分子だけの時よりアンチ配座を占めやすいことが明らかになった。これは、ロタキサン **10** では、環状分子のシャトリングの速さが、ダンベルのメチレン部位の C-C 結合

周りの回転よりも速いため、ダンベルの配座が最安定状態に固定されたと考えられる。環状分子のダンベルに対する静的な配座制御については知られていたが、今回シャトルリングによる動的な配座制御が可能であることを示すことができた。

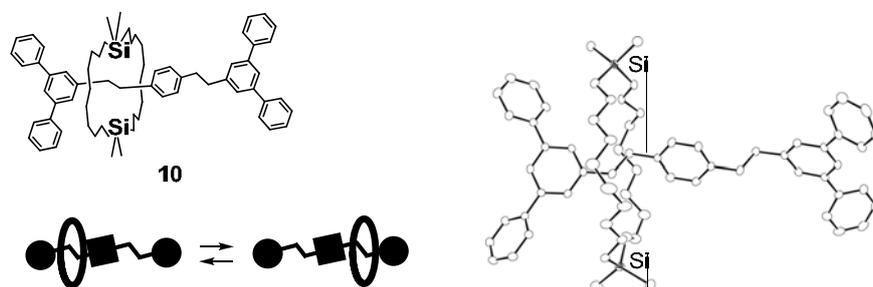


図 4. ロタキサン 10 の分子式と分子運動および結晶中の構造

### 3. 今後の展開

生体内には、ATP合成酵素や鞭毛など一方向回転運動する器官や、チューブリン・キネシン系など一方向直線運動する器官がいくつか知られている。近年これらのたんぱく複合体の構造が明らかにされた。一方向回転や一方向移動のメカニズムについては、ブラウンモーター理論が広く受け入れられているが、これを再現するモデル実験は存在せず、議論の余地のある問題である。従って、このような熱運動による一方向運動をモデル分子で実現することは、構造有機化学における挑戦的な課題の1つとして知られている。今回合成した分子ジャイロコマ、分子ギア、および分子シャトルは、極力無駄な置換基を取り除いたモデル分子として位置づけられる。今後、分子サイズや置換基を導入することで、分子の熱運動の制御についても検討したい。また、今回分子内部の熱運動に由来する機能性の一端を解明することができた。今後も新規な機能性の発見に向けた研究を展開していきたい。

### 4. 自己評価

本研究開始当初は、ポリシラアルカン鎖をかご骨格とする分子ジャイロコマ 7a の合成達成し、その結晶中の構造のみ明らかになっており、この分子系のベンゼン環の配向制御と光機能性の発見をさきがけ研究の目標としていた。分子ジャイロコマの回転子であるベンゼン環の配向制御は、温度を変化させて回転運動を加速することで、結晶内におけるベンゼン環の一方向配向からランダム配向への達成することができた。またこれに伴う光機能性として、複屈折変化や偏光吸収スペクトルの変化を観察することができた。このように、研究開始当初の目標は部分的に達成した。さらに、分子ジャイロコマの改良による第二世代分子 1 の合成法確立や、分子ギア 8 および分子シャトル 10 など特異な分子運動を示す分子系の合成と構造解析の研究を展開することができ、特異な熱運動を示す動的有機分子の化学イノベーションという点で研究を発展させることができた。

しかし、ベンゼン環に双極子モーメントを導入し、電場配向させるという点では、未解決問題のままである。これは、個々のジャイロコマ分子が結晶中において互いに離れているため、双極子モーメントを有する回転子の配向制御に分子間相互作用を利用できず、分子の配向エネルギーを熱ゆらぎよりも大きくすることができていないからである。このように原因が特定されつつあるため、引き続き今後の研究課題としたい。

### 5. 研究総括の見解

瀬高研究者は、大型かご型骨格内にベンゼン環などのπ共役分子を配置した分子ジャイロコマを合成し、分子ジャイロコマの運動を確認すること、そしてこの分子ジャイロコマを用いた光機能性などの機能を発現させることを目標に研究を展開した。アルカン鎖をかご骨格に

用いることで分子構造的に明確な分子ジャイロコマが合成できることを示し、回転子であるフェニレン環の運動の温度依存性をNMRを用いて詳細に調べ、分子ジャイロコマが室温では高速回転していることを明らかにしたことは大きな成果である。また、分子ジャイロコマから成る結晶の光学物性と、分子ジャイロコマの運動性とは関係していることを示した。更に、分子ジャイロコマに双極子モーメントを導入した外部刺激に応答する系の構築や、分子ギアや分子シャトルの合成などの、分子設計概念上、更に拡張された研究も展開している。

今後は、分子ジャイロコマやその関連分子の合成により新しい現象を発現させ、新規機能性の開拓に繋げる研究を継続することと並行して、新規に生み出された分子ジャイロコマの物性研究を、物性研究者とも連携して更に掘り下げることが期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	W. Setaka, S. Ohmizu, M. Kira, "Molecular Gyroscope Having a Halogen-substituted <i>p</i> -Phenylene Rotator and Silaalkane Chain Stators", <i>Chem. Lett.</i> , <b>39</b> , 468 (2010). (Editor's Choice)
2.	瀬高 渉, 吉良 満夫, "ケイ素の特長を利用した分子機械研究", <i>有機合成化学協会誌</i> , 930 (2010).
3.	W. Setaka, T. Nirengi, C. Kabuto, and M. Kira, "Introduction of Clutch Function into a Molecular Gear System by Silane-Silicate Interconversion", <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>130</b> , 15762 (2008).
4.	S. T. Phan, W. Setaka, and M. Kira, "Silicon-based Synthesis of [2]Rotaxanes without Polar Functional Groups", <i>Chem. Lett.</i> , <b>37</b> , 976 (2008).
5.	W. Setaka, K. Hirai, H. Tomioka, K. Sakamoto, M. Kira, "Formation of a stannylstannylene via intramolecular carbene addition of a transient stannaacetylene (RSn≡CR)", <i>Chem. Commun.</i> , <b>2008</b> , 6558 (2008).

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

発明者: 瀬高 渉・山口 健太郎  
 発明の名称: 「 $\pi$ 電子系が結晶中で一軸回転する分子コマによる有機結晶材料と複屈折の制御方法」  
 出願人: 科学技術振興機構  
 出願日: 2010/4/16

発明者: 瀬高 渉・山口 健太郎  
 発明の名称: 「結晶中で $\pi$ 電子系が回転する分子コマおよびその製造方法」  
 出願人: 科学技術振興機構  
 出願日: 2010/3/15

### (3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

1. Wataru Setaka, Kentaro Yamaguchi, "Synthesis, structure and functions of a phenylene-bridged disilaalkene macrocage as a framed molecular top", Pacificchem 2010, Honolulu(USA), 2010.
2. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, Kentaro Yamaguchi, and Mitsuo Kira, "A Phenylene-Bridged Silaalkane Macrocage as a Framed Molecular Top", International Conference of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto (Japan), 2010.

3. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, and Mitsuo Kira, "PHENYLENE-BRIDGED POLYSILAALKANE MACROCAGE AS A MOLECULAR COMPASS", The third *Joint International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry (III ISMSC)*, Las Vegas (USA), 2008.
4. Wataru Setaka, Soichiro Ohmizu, and Mitsuo Kira, "THIOPHENE-BRIDGED SILAMACROCAGE AS A MOLECULAR COMPASS", The 15<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry (ISOS-XV), Jeju (Korea), 2008,6.
5. Wataru Setaka, Son Thanh Phan, and Mitsuo Kira, "SYNTHESIS AND STRUCTURE OF SILAHYDROCARBON ROTAXANE", The 41<sup>st</sup> Silicon Symposium, San Francisco (USA), 2008.

# 研 究 報 告 書

## 「光と磁気・電気の相関による新規相転移現象の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：所 裕子

### 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研究対象物質とし、光と磁気-電気の相関による新規な相転移現象の創製およ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、混合原子価状態をとり得、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。このような強磁性金属錯体では、温度、光、電場、や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、まず、新規な相転移現象の創製として、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”の提案をめざした。物質開発という観点からは、光磁性現象を示すシアノ架橋型金属錯体を新たに見出し、今までにないような光磁気効果を観測することを目的とした。光、磁気、電気物性の相関現象としては、光応答性を示す磁性錯体材料を用いて強誘電等の相転移を伴った電気物性を観測することをめざした。相転移の動的挙動の解明という観点からは、時間変化する光磁気挙動を相転移理論に基づいて解明していくことを目指した。また、測定手法の開発としては、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、光磁気効果を測定できるよう改良していくことを目的として研究を行った。

### 2. 研究成果

#### 新しいタイプの光誘起相転移現象

RbMnFeシアノ錯体は、温度を変化させることにより高温相(立方晶:  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ )と低温相(正方晶:  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ )間で温度ヒステリシスを伴った電荷移動型相転移現象を示す。本研究では、RbMnFeシアノ錯体における相転移現象を理論的に解析することにより、隠れた安定相の存在を指摘し、準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移を引き起こすことに成功した。

まず、RbMnFeシアノ錯体 ( $\text{Rb}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(x+2)/3} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ) を対象とした理論計算により、相転移熱力学パラメータである転移エンタルピー( $\Delta H$ )、転移エントロピー( $\Delta S$ )、および転移サイト間相互作用エネルギー( $\gamma$ )を変化させると、系統的に相転移物性を制御できることを見出した。さらに、熱力学パラメータに特異な条件を課すと、温度を変化させても相転移が起こらないケースがあることを理論的に見出した。そこで、実際に物質合成を行い相転移挙動を実験的に検討することで、RbMnFeシアノ錯体のRb含有量( $x$ )および格子欠陥量が、熱力学パラメータである $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、および $\gamma$ に寄与することを見出した。この計算による予測に基づき  $\text{Rb}_{0.43}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.43$ ) を合成したところ、温度を変化させても相転移は発現せず、双安定物質であるにも関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に成功した。このような物質では、光によってのみ現れる特殊な光誘起相が存在すると考え、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

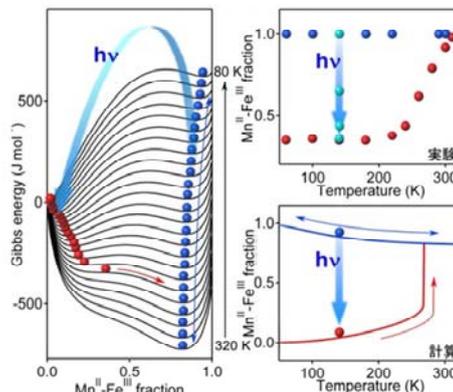
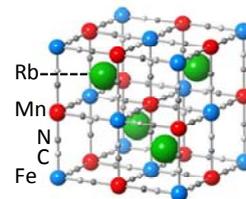


図1. RbMnFeシアノ錯体における光誘起相崩壊

相に光誘起相転移することに成功した。このような光誘起相転移現象に、光誘起相崩壊と名付けて提案した。

#### 光磁性現象を示すシアノ架橋型金属錯体

##### (i) RbMnFe ヘキサシアノ錯体における光磁気効果

RbMnFeシアノ錯体錯体は、強磁性を示す電荷移動型の相転移錯体である。この物質の可視光領域における分光エリプソメトリーによる誘電率スペクトルを測定すると、高温相では410 nmに $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子金属間電荷移動 (LMCT) 吸収帯と帰属されるピークが、低温相では金属間電荷移動 (MM' CT) 吸収帯に帰属される強い吸収型のピークが470 nmを中心に観測された。低温相のMM' CT吸収帯が420 - 540 nmで観測されたので、低温相への光照射には、緑色レーザー光 (532 nm)を用いた。低温相は磁気相転移温度 12 Kのフェロ磁性体であるが、温度3 Kで低温相に532 nm光を照射すると、磁化は減少し、光誘起相に410 nmを照射すると、磁化が増加した。このような光可逆性は532 nm光と410 nm光を交互に照射することにより繰り返し観測された。この可逆光磁気効果のメカニズムは、532 nm光を照射するとMM' CT吸収( $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ )が励起され、低温相 ( $\text{Mn}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$ ) は光励起状態Iを経て、高温相と同じ電子状態を持つ光誘起相 ( $\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ ) となる。一方、410 nm光照射では $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ のLMCT吸収 ( $\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ) 励起により、光励起状態IIを経て初期状態の低温相へと転移するためと考えられる。中性子回折の結果より、低温相は $\text{Mn}^{\text{III}}$ のスピンの整列したフェロ磁性体、光誘起相は層状反強磁性体であることが分かった。このような強磁性と反強磁性の間の可逆的に光スイッチングを示す物質は、本例が初めてであった。

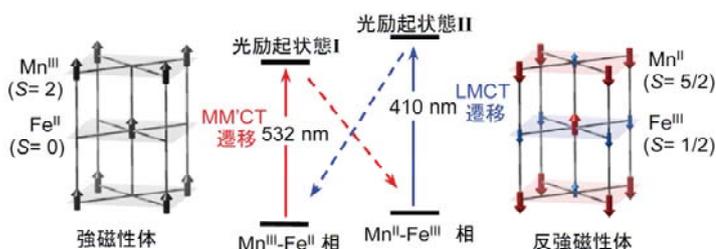


図2. RbMnFeシアノ錯体における可視光可逆光磁性

##### (ii) CoW オクタシアノ錯体における光磁気効果

CoWオクタシアノ錯体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{prm})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (prm= pyrimidine) は $\text{Co}^{\text{II}}$ と $\text{W}^{\text{V}}$ 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(3 K)で840 nm光を照射すると、常磁性状態 ( $\text{Co}^{\text{III}}(S=0)-\text{W}^{\text{V}}(S=0)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$ ) から、強磁性状態 ( $\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)-\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)$ ) へ、光誘起相転移を示した。この光強磁性相は、磁気相転移温度が40 K、保磁力が12 kOeであった。さらに、光で誘起された強磁性相に532 nmの光を照射すると元の常磁性状態に戻り、840 nmと532 nmという2種類の波長の光を交互に照射することにより、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出した。この光磁性現象のメカニズムを調べると、光照射前の電子状態は $\text{Co}^{\text{III}}(S=0)-\text{W}^{\text{V}}(S=0)$  であるが、840 nm光を照射すると $\text{W}^{\text{V}}$ から $\text{Co}^{\text{III}}$ への電荷移動が起こり、 $\text{Co}^{\text{II}}(S=3/2)-\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)$ 状態に光誘起相転移し、この光強磁性相に532 nm光を照射すると、 $\text{Co}^{\text{II}}$ から $\text{W}^{\text{V}}$ へ逆電荷移動が起こることに起因していると考えられる。観測された40 Kという磁気相転移と12 kOeという保磁力の値は、これまでの光誘起磁性錯体の中で最も高い磁気相転移温度および大きな保磁力の値である。

##### (iii) CuMo オクタシアノ金属錯体における光磁気効果

CuMo オクタシアノ錯体  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]_2[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (cyclam= 1,4,8, 11-tetraaza cyclodecane) は、 $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$ と $\text{Mo}^{\text{IV}}(S=0)$ 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(3 K)で410 nm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することを見出した。また、この光誘起相に658 nm光照射を行うと、光照射前の状態へと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出した。これは、

Cu<sup>II</sup>(*S* = 1/2)-NC-Mo<sup>IV</sup>(*S* = 0)の金属間電荷移動吸収帯を 410 nm 光照射で励起することにより原子価異性体 Cu<sup>I</sup>(*S* = 0)-NC-Mo<sup>V</sup>(*S* = 1/2)が生成し、658 nm 光照射で逆電荷移動吸収帯を励起することにより初期状態に復元したと考えられる。また、赤外分光の結果より、410 nm 光照射で生成した光誘起相は [Cu<sup>II</sup>(cyclam)]<sub>1.5</sub>[Cu<sup>I</sup>(cyclam)]<sub>0.5</sub>[Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sub>0.5</sub>[Mo<sup>V</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sub>0.5</sub> · 10H<sub>2</sub>O であると考えられ、光で変化せず残留した Cu<sup>II</sup>と、光照射の結果生成した Mo<sup>V</sup>(*S* = 1/2)の間で強磁性的な相互作用が働くことにより、反強磁性相互作用が働く状態と強磁性相互作用が働く状態の間で可逆的な光変化が観測されたと考えられる。さらに、光照射により低温で発現した光誘起相は室温付近まで維持され、広い温度領域にわたって安定であった。光誘起転移を示す物質群の中でも、このような光誘起相は珍しい例である。

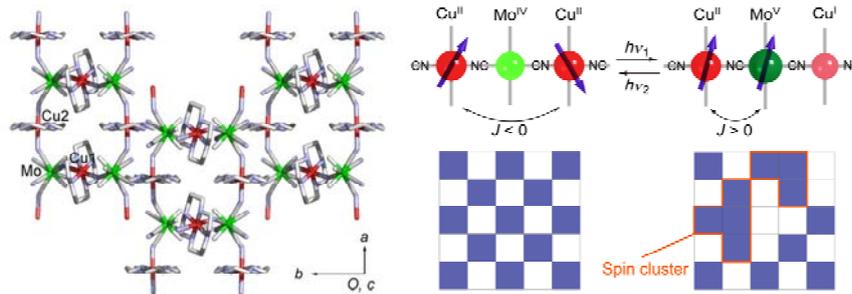


図3. CuMo(cyclam)オクタシアノ錯体の結晶構造と光磁気効果

### 光磁性錯体における強誘電性

CuMoオクタシアノ錯体 Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>[Mo<sup>IV</sup>(CN)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O はアモルファス的な XRD パターンを示し結晶構造は完全には決定していないが、Cu に 4 個のシアノ基と 2 個の水が、Mo に 8 個のシアノ基がそれぞれ配位し、3 次元ネットワーク構造を形成していると考えられる。この錯体において分極-電場曲線を測定したところ、145 K 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。残留分極 (*P*<sub>r</sub>) と抗電界 (*E*<sub>c</sub>) の温度依存性を調べると、*P*<sub>r</sub> と *E*<sub>c</sub> 値は 150 K 付近で値が増加していた。また、IR スペクトルの温度依存性を調べると、3200 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が 150 K 付近で増加していた。これは、温度を下げると Cu 配位水-結晶水間の水素結合が凍結し、水の OH 伸縮振動が変化したこと起因すると考えられる。これらの結果から、本錯体は、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る。

### 相転移の動的挙動の解明

RbMnFe シアノ錯体で観測された時間発展する光磁気挙動は、磁気相転移と電荷移動型構造相転移が起源となって発現していると考えられる。本研究では、この時間発展する光磁気挙動を、相転移理論に基づいて解明していくことを目指した。磁気相転移に関しては、これまでの研究から一定の知見を得ていたため、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、このようなモデルでは、長距離相互作用が現れてくるという重要な知見を見出した。そして、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、短距離相互作用に基づく相転移では見られない、動的臨界現象としてのスピノーダルが現れることを見出した。これは、相転移理論的に新しい知見である。現在、時間発展する光磁気挙動の発現メカニズムとして、この長距離相互作用に基づく相転移特有のスピノーダルが重要な役割を果たしていると考えており、メカニズム解明に向けて極めて重要な知見を得ることができた。

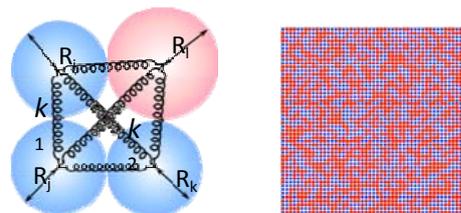


図4. 体積変化モデルおよび臨界現象における2次元格子マップ図

### 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の開発を行い、光磁気効果を示す RbMnFe シアノ錯体の磁気特性を、単一粒子(粒子サイズ 3・m 程度)で測定することを試みた。共同研究により開発を進めた結果、RbMnFe シアノ錯体の単一粒子で強磁性温度領域で外部磁場曲線を測定し、磁気ヒステリシスを観測することができた。光磁気効果を測定できるよう、今後改良を重ねていく予定である。

### 3. 今後の展開

物性現象を実験的に観測するだけでなく、理論的側面からも解明していくというスタンスで本研究を推進した結果、例えば、物質固有と思われていた現象が実はユニバーサルであり、他の物質系へと展開することが可能という知見を得ることができた。このような知見を活かし、本研究では基礎研究的傾向の強かった物質創製に関して、例えば現象が発現する温度を室温にまで引き上げていくことを目標に掲げるなど、産業界への貢献を視野に応用的側面からも有意義な研究へと発展させていくことを目指している。

### 4. 自己評価

本研究では、光と磁気・電気の相関による新規な相転移現象の創製およびその動的挙動の解明を目的とした。本研究の具体的な目標として、(i)隠れた安定相への光誘起相転移、(ii)時間発展を伴う光磁性、(iii)高速光磁極反転、(iv)光強誘電強磁性体、(v)微小磁化測定装置の開発、以上の5項目を提案した。(i)隠れた安定相への光誘起相転移に関しては、目標とする現象を観測し、理論的な解析にも成功した。このタイプの光誘起相転移を他の物質系へと適応することが可能であるという知見を得ることができ、物質開発における設計指針という観点から、予測していた以上に研究を展開することができた。(ii)時間発展を伴う光磁性に関して、当初は、光磁気効果を実験的に観測していくことがメインの計画であった。しかし、研究を推進していく中で、まず現象の起源を理論的に明らかにしていくことが最重要課題との認識を得た。そこで、理論モデル構築およびモデル計算に力点を置き研究を推進した結果、相転移理論の一般則として新規な相転移挙動を見出すことができ、本現象のメカニズム解明に向けて極めて重要で発展的な知見を得ることができた。(iii)高速光磁極反転に関しては、今後も引き続き研究を行っていく予定であるが、関連物質を合成していく中で次々と興味深い光磁気効果を示す物質を見出し、物質創製という観点から研究が大いに発展した。例えば、光可逆的に強磁性と反強磁性が入れかわる光磁性体、極めて強い磁気異方性を有する光磁性体、光可逆的に磁気相互作用が入れかわる常磁性体などを見出すに至った。(iv)光強誘電強磁性体では、光磁性体材料において強誘電性を観測した。さらに、共同研究を行うことにより、相転移と電気物性の相関という観点から想定以上の成果として、光磁性体における電場誘起電荷移動相転移を引き起こすことに成功した。これにより、光磁性体において特異な電気物性を見出すという課題に対して、研究が進展したと考えている。(v)微小磁化測定装置の開発に関しては、研究対象物質を単一粒子で測定することができ進展したが、光磁気効果を検討できる装置への改良という課題に関しては、未だ進行中である。

全体としては、研究を推進していく中で、当初設定した課題に対して適切に軌道修正を施すことにより、結果的には基礎学術的に極めて重要な知見や、より先端的な物性現象を見出すことができたと考えている。

### 5. 研究総括の見解

所研究者は、光と磁気・電気の相関による新規な相転移現象の創製とその動的挙動の解明を目的として、集積型シアノ架橋型金属錯体材料の相転移現象を研究した。高温相と低温相間で温度ヒステリシスを伴った電荷移動型相転移現象を示すシアノ錯体の相転移現象の理論的な解析から、隠れた安定相の存在の可能性を見だし、準安定相から隠れた安定相への光誘起相転移を実験的に検証することに成功した。この成果から光照射によるのみ出現する光誘起相崩壊という新しい概念を創出した。又いくつかのシアノ架橋錯体におい

て、光誘起相転移により可逆的な光磁気効果が起こる系を見だし、解析を進めた。新規なシアノ架橋錯体の創出、その相転移現象の理論的解析と実験結果との対応関係の考察を通して、より普遍性がある相転移現象の理解へと進めることができたのは大きな成果である。

今後、より広範な系の物質探索を行い新規な物性を示す系を開拓すると同時に、一般化された物性論的な光相転移の理解を深めてゆくことも期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. S. Ohkoshi, K. Nakagawa, K. Tomono, K. Imoto, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro  
“High proton conductivity in Prussian blue analogs and the interference effect by magnetic ordering”  
*J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6620 (2010).
2. H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi  
“Photo-reversible switching of magnetic coupling in a two-dimensional copper octacyanomolybdate”  
*Chem. Lett.*, 38, 338 (2009).
3. H. Tokoro, T. Matsuda, T. Nuida, Y. Moritomo, K. Ohoyama, E.D.L. Dangui, K. Boukheddaden, S. Ohkoshi  
“Visible light-induced reversible photomagnetism in rubidium manganese hexacyanoferrate”  
*Chem. Mater.*, 20, 423 (2008).
4. H. Tokoro, S. Ohkoshi  
“Phase collapse caused by blue-light irradiation in a cyanobridged coordination polymer”  
*Appl. Phys. Lett.*, 93, 021906 (2008).
5. Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, S. Miyashita  
“Monte Carlo simulation of pressure-induced phase transitions in spin-crossover materials”  
*Phys. Rev. Lett.*, 100, 067206 (2008).

### (2)特許出願

研究期間累積件数：1件

発明者：大越慎一、所裕子、尾崎仁亮

発明の名称：光磁気記録媒体及び光磁気記録方法

出願人：独立行政法人科学技術振興機構、国立大学法人東京大学

出願日：2010/11/4

### (3)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 【著書】

1. “Photo-induced phase transition in RbMnFe Prussian blue analog-based magnet”  
H. Tokoro, S. Ohkoshi  
Progress in Nano Electro-Optics VII; Springer Series in Optical Science, 155, 1 (2009).

#### 【学会発表(招待講演・本人登壇)】

2. “Novel transition phenomena in cyano-bridged metal assemblies”, H. Tokoro, S. Ohkoshi, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2010, Tsukuba University (JAPAN)(2010/2/8)
3. “Light-induced phase collapse in a rubidium manganese hexacyanoferrate”, H. Tokoro, International conference on Photo-Induced Phase Transitions (PIPT) 2008, Osaka City University (JAPAN)(2008/11/13)

4. “Photo-induced phase transition in rubidium manganese hexacyanoferrate”、H. Tokoro, S. Miyashita, S. Ohkoshi、Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2008、Bordeaux (FRANCE)(2008/1/15)

**【受賞】**

5. 第 2 回 日本物理学会若手奨励賞(2008 年 3 月)

6. 第 60 回 日本化学会進歩賞(2011 年 3 月)

# 研究報告書

## 「超分子集合体に基づく太陽電池の創製」

研究期間：平成18年10月～平成23年3月

研究者：羽曾部 卓

### 1. 研究のねらい

近年、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。従って、超分子化学的手法の基盤である化学結合を巧みに使い分けることにより、単一また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できるだけでなく、逆に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駆動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。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. 研究成果

#### A. 有機色素ナノ粒子のサイズ制御と励起子拡散特性

一般に、有機薄膜における励起子拡散やキャリア移動特性は薄膜中の微小グレインの構造に大きく依存すると考えられている。特に、グレイン内部とその境界部では拡散(もしくは移動)特性が異なり、多層膜で得られる従来測定法での結果は両者の異なる挙動が混ざったものであると考えられる。従って、一つのグレイン内部を純粋に評価したものとは言い難い。一方、結晶性が同じでサイズのみ異なる孤立したグレイン集合体を系統的に作製できれば、粒子内部のみの励起子やキャリアの挙動を基本的に評価することができる。そこで、同一の結晶性でありながらサイズのみ異なる直径数十～数百ナノメートル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することに成功し(Fig. 2)、その光消滅過程(一重項-一重項:  $\gamma_S$ 及び三重項-三重項消滅過程:  $\gamma_T$ )を時間分解分光法により速度論的議論を行った。その結果、励起子消滅過程の粒子サイズ依存性について初めて定量的に示した( $\gamma_T$ :  $3.9\text{--}6.5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ )。このような励起子拡散挙動のサイズ依存性という知見は有機系デバイス構築にむけた基礎物性として重要な意義があると考えられる。

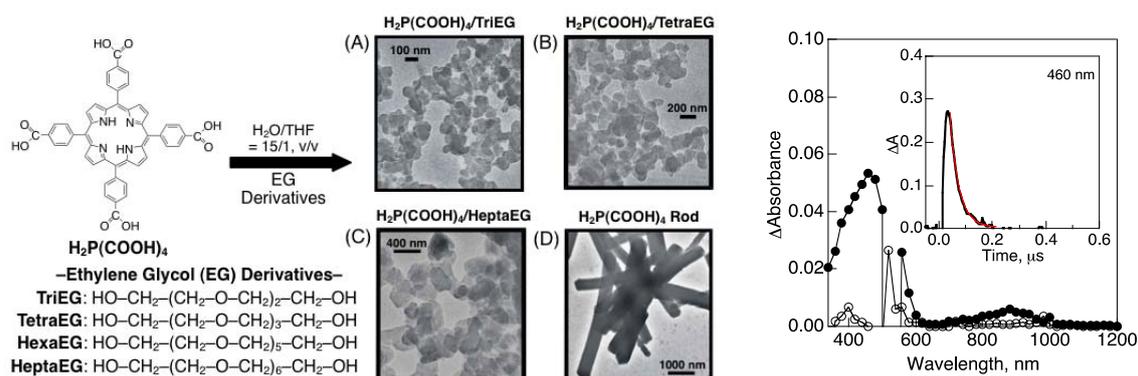


図1 【左】鎖長の異なるエチレングリコール(EG)を利用したポルフィリンナノ粒子の作製 (A)  $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TriEG}$  ナノ粒子, (B)  $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TetraEG}$  ナノ粒子, (C)  $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{HeptaEG}$  ナノ粒子, (D)  $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4$  ロッド (EGなし) 【右】  $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4/\text{TriEG}$  ナノ粒子の混合溶媒 ( $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ , 15/1, v/v) 中アルゴン雰囲気下におけるナノ秒過渡吸収スペクトル 励起波長: 532 nm (ca. 3 mJ/pulse): 0.1  $\mu\text{s}$  (●) 及び 1.0  $\mu\text{s}$  (○) 挿入図: 460 nmにおける経時変化 [ $\text{H}_2\text{P}(\text{CO}_2\text{H})_4$ ] = 0.05 mM

## B 超音波照射法を用いたポルフィリンナノロッドの構築

本研究課題では次に、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の開発を行っている。本超音波照射法では従来法と比較して、① 結晶核を容易に形成、② 短時間での均一な分散結晶を作製可能 などの特徴が挙げられる。本研究では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系統的に検討するために、図2に示すようなポルフィリン環のメソ5,10,15,20位に3,5-*di-tert*-butylphenyl基を系統的に配置したポルフィリン2種類を準備した。

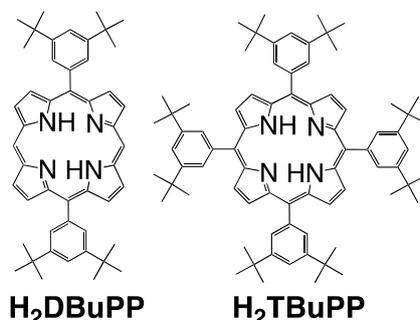


図2 本研究で用いるポルフィリン誘導体

ポルフィリン集合体の作製はまず、0.35 mMポルフィリンのアセトニトリル/トルエン(v/v = 9 : 1) 混合溶液を準備する。次に、独自にセットアップした超音波照射装置で定温条件下、超音波照射 (45 kHz)を行うことにより簡便に作製可能となる。図3は透過型電子顕微鏡(TEM)による集合体構造を示す。ポルフィリン環メソ5,15位のみには置換基を有するH<sub>2</sub>PDBuPP集合体では直径360 ± 130 nm、長さ5.02 ± 1.94 μmの異方性の高いナノロッドを無数に確認できる(図3A)。より長い棒状集合体を構築するために上記の超音波照射後、6日間放置・結晶化させて光学顕微鏡にて観察を行った(図3B)。その結果、直径:890 ± 270 nm、長さ:27.2 ± 6.9 μm のより長いファイバー構造が確認された。図2Aのナノロッドと比較すると、幅方向(約2倍)に対して長さ方向(約6倍)に大幅に結晶成長していることが分かった。一方、ポルフィリン環のメソ5,10,15,20位に置換基を有する場合は対照的に、異方性の小さい四角型結晶を多数観測することができた(図3C)。これらの結果から基本ユニットであるポルフィリン環のメソ位における置換基配置が結晶形成に大きな影響を与えることが分かった。

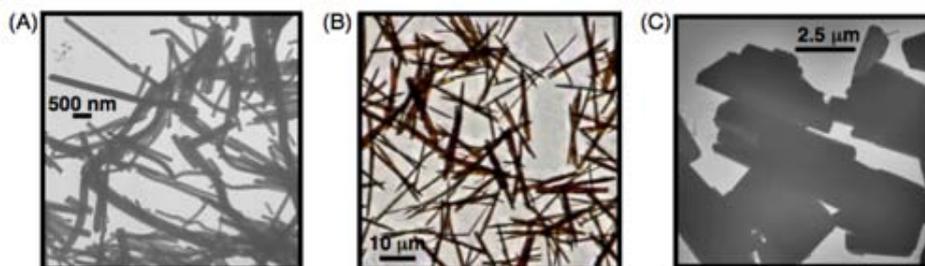


図3 (A) H<sub>2</sub>DBuPP ナノロッドのTEM画像、(B) H<sub>2</sub>DBuPP ファイバーの光学顕微鏡画像、(C) H<sub>2</sub>TBuPP 集合体の TEM画像

また、H<sub>2</sub>PDBuPPナノロッドの吸収スペクトルを測定したところ、H<sub>2</sub>PDBuPP単量体と比較して非常に幅広い吸収特性を有していることが分かった。この結果はX線構造回折結果を踏まえ、ポルフィリン環同士の強い相互作用が原因として考えられる。この幅広い吸収特性が実際に光電変換

において有用かどうか検討するために、図4Aに示すように酸化スズ透明電極(OTE)上にポルフィリンナノロッドを集積化し、湿式光電変換セル(湿式二極系)で光電流発生作用スペクトル測定を行った。その結果、通常のポルフィリン単量体とは明らかに異なる可視光全域に渡る幅広い光応答が観測され、さらに励起スペクトルと良い一致を示した(図4B)。また、光電流発生時の外部量子収率(IPCE)の最高値は460 nmにおいて約5.5%となった。以上、超音波照射法を用いて作製したポルフィリンナノロッドを光電変換セルにおける光活性層として用いることにより光電流応答性を可視光全域に広域化することに成功した。

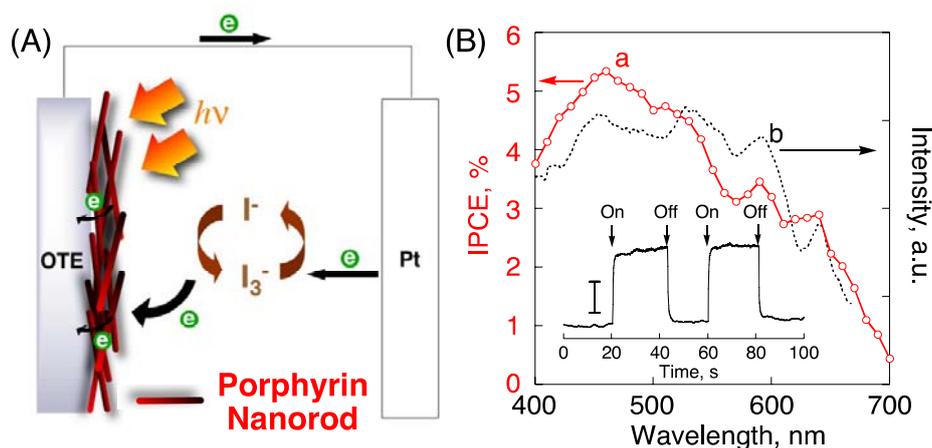


図4 (A) 湿式型光電気化学セルの概略 (B) (a) AM1.5疑似太陽光照射下( $42 \text{ mW cm}^{-2}$ )におけるポルフィリンナノロッド電極の光電流発生作用スペクトル 電解液:  $0.5 \text{ M LiI}$  及び  $0.01 \text{ M}$  のアセトニトリル溶液 (b) 蛍光励起スペクトル(観測波長:  $710 \text{ nm}$ ) 挿入図は光電流応答(短絡電流)であり、基準棒は  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  を表す。

### C 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

前項で示したような棒状ナノロッド集合体の内部に電子アクセプター分子の集合体を筒状に内包できれば、一つのロッド内部にP/N接合界面を形成でき、光捕集・電荷分離・キャリア移動という一連の光電変換プロセスの系統的駆動が可能となる。そこで、新たにアクセプター分子として幅広く利用されているフラーレンに着目し、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の作製に取り組んだ。フラーレン内包ポルフィリンナノロッドの作製は図5のような手順で行った。まず、ピリジル基を有する亜鉛ポルフィリン  $\text{ZnP(Py)}_4$  とフラーレンのDMF溶液に、界面活性剤(セチルトリメチルアンモニウムブロマイド: CTAB)を含む7.5倍体積量のアセトニトリルを注入する。この時、 $\text{ZnP(Py)}_4$  とフラーレンのDMF/アセトニトリル中(2/15, v/v)での最終的な濃度はそれぞれ  $0.03 \text{ mM}$  及び  $0.02 \text{ mM}$  となる。注入直後において  $\text{ZnP(Py)}_4$  及びフラーレンそれぞれの形状の異なる分子集合体が多数観測された(図5A)。 $\text{ZnP(Py)}_4$  集合体では薄片集合体が観測されるのに対して、フラーレン集合体では粒子状集合体が多数観測された。この時、フラーレンナノ粒子の粒子サイズと置換基配置の関連について動的光散乱測定(DLS)を用いて調べた結果、表1のようになった。無置換基の  $\text{C}_{60}$  および  $\text{C}_{70}$  の場合、平均粒子径が  $15\text{--}20 \text{ nm}$  程度であるのに対して、置換基を有する  $\text{C}_{60}\text{Ph}$  (Ph: phenyl基) 及び  $\text{C}_{60}t\text{Bu}$  ( $t\text{Bu}$ : 3,5-di-tert-butylphenyl基) ではそれぞれ約  $60$  及び  $80 \text{ nm}$  となり、置換基の嵩高さ増大に伴い、粒子サイズが大幅に大きくなることが分かった。この集合体形成は最終的に数分間溶液中で攪拌することにより  $\text{ZnP(Py)}_4$  とフラーレンから構成されるナノロッドとなる[図5B 及び C: fullerene- $\text{ZnP(Py)}_4$  rod]。ナノロッドのサイズはフラーレンナノ粒子のサイズ増加に伴い、系統的に大きくなる(表1)。

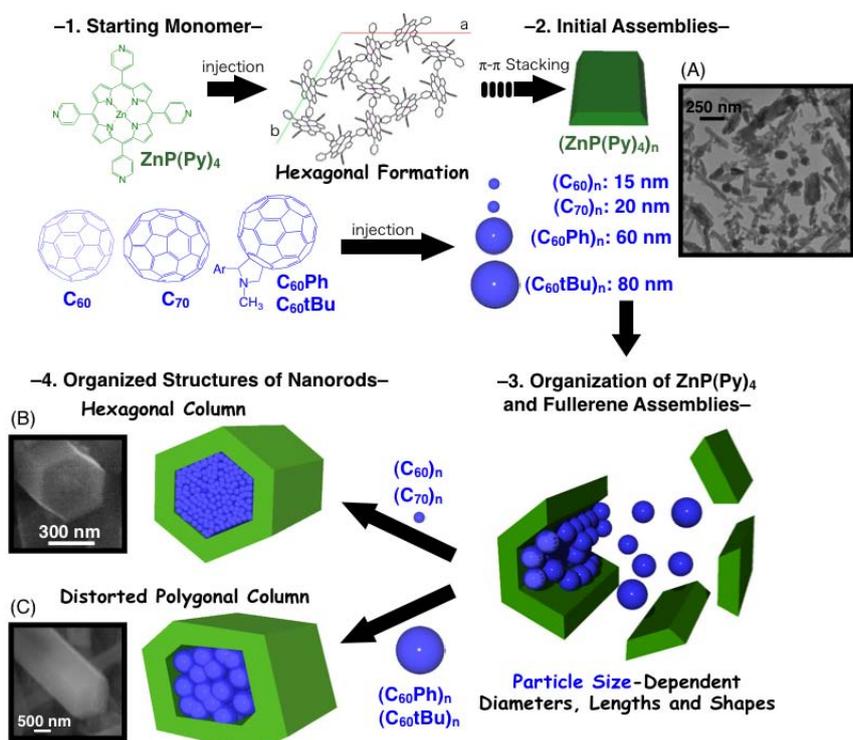


図5 フラーレンナノ粒子によって集合体形成されるポルフィリンナノロッドの概略。界面活性剤CTABは省略している。TEM図(A) C<sub>60</sub>tBu 及び ZnP(Py)<sub>4</sub> の混合集合体(1分後)、(B) 六角柱型C<sub>60</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod、(C) 多角柱型C<sub>60</sub>tBu-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod

表1 ZnP(Py)<sub>4</sub> tube, C<sub>60</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod, C<sub>70</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod, C<sub>60</sub>Ph-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod, C<sub>60</sub>tBu-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod 及び対応するフルーレンナノ粒子のサイズ解析結果

Nanorod/Nanotube	Rod length ・ $\mu\text{m}$ <sup>a</sup>	Rod outside Diameter (nm) <sup>a</sup>	Fullerene particle diameter (nm) <sup>b</sup>
ZnP(Py) <sub>4</sub> tube	2.13 ± 0.27	540 ± 30	-
C <sub>60</sub> -ZnP(Py) <sub>4</sub> rod	4.12 ± 0.94	490 ± 90	15
C <sub>70</sub> -ZnP(Py) <sub>4</sub> rod	4.50 ± 0.71	480 ± 40	20
C <sub>60</sub> Ph-ZnP(Py) <sub>4</sub> rod	6.45 ± 1.71	700 ± 160	60
C <sub>60</sub> tBu-ZnP(Py) <sub>4</sub> rod	7.82 ± 2.07	940 ± 240	80

<sup>a</sup> SEMIによる解析 <sup>b</sup>DLSによる平均粒径

次に、棒状分子集合体の光電変換特性を評価するために、上述と同様に酸化スズ透明電極基板上(O<sub>2</sub>E/SnO<sub>2</sub>)に、電気泳動法により棒状集合体薄膜化させた。その後、ナノロッド集合体が被覆した透明電極(O<sub>2</sub>E/SnO<sub>2</sub>)[作用極]、白金[対極]及びI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>溶液[電解質溶液]を用いた図6Aと同様の湿式2極系による光電変換セルを構築した。実際の光電流発生時の外部量子効率(IPCE)の作用スペクトル評価を行ったところ、図6Aに示すようにfullerene-ZnP(Py)<sub>4</sub> rodはいずれもフルーレンの内包していないZnP(Py)<sub>4</sub> tube(最高IPCE: ~5%)と比較して高いIPCE値と幅広い光応答が観測された。特に、C<sub>60</sub>Ph-ZnP(Py)<sub>4</sub>の系が最も高く、最高IPCE 35%まで向上した。次に、光電変

換効率 ( $\eta$ ) を算出するために、図6Bに示すように電流-電圧曲線の測定を行った。疑似太陽光照射下(AM1.5)の入射光量  $I_{in} = 20 \text{ mW cm}^{-2}$  において測定を行ったところ、図6Bのような曲線が得られ、光電変換効率  $\eta = 0.6\%$  と算出することができた。フラーレンを内包していない  $\text{ZnP(Py)}_4$  tube ( $\eta = 0.03\%$ ) と比較すると、約20倍の特性改善が達成されたことになる。

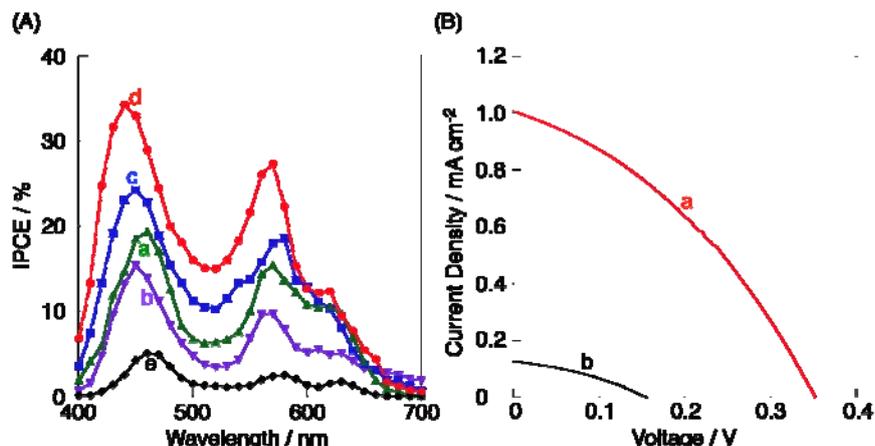


図6. (A) 光電流発生作用スペクトル(a) OTE/SnO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> electrode, (b) OTE/SnO<sub>2</sub>/C<sub>70</sub>-ZnP(Py)<sub>4</sub> electrode, (c) OTE/SnO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>Ph-ZnP(Py)<sub>4</sub> electrode, (d) OTE/SnO<sub>2</sub>/C<sub>60</sub>tBu-ZnP(Py)<sub>4</sub> electrode and (e) OTE/SnO<sub>2</sub>/ZnP(Py)<sub>4</sub> electrode. 電解液: 0.5 M LiI 及び 0.01 M のアセトニトリル溶液 (B)  $I$ - $V$  曲線, AM 1.5 条件下で入射光量: 20 mW/cm<sup>2</sup>, 電解液: 0.5 M LiI 及び 0.01 M のアセトニトリル溶液

また、蛍光寿命及びナノ秒過渡吸収スペクトルからロッド内部での光誘起電子移動過程を評価した。その結果、ロッドサイズの増加につれて、電荷分離及び電荷再結合の両過程ともに系統的に速度定数が小さくなるという結果が得られた。光電変換特性評価の結果から、ロッドサイズが大きい系 [C<sub>60</sub>Ph-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod 及び C<sub>60</sub>tBu-ZnP(Py)<sub>4</sub> rod] において高い特性が得られていることから本系において電荷再結合プロセスの制御が光電変換特性の向上に寄与したと考えられる。以上の結果から光電流発生メカニズムは次のようになる。まず、ZnP(Py)<sub>4</sub> の励起一重項状態 (<sup>1</sup>ZnP\*/ZnP\*+ = -1.0 V vs NHE) から C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub><sup>•-</sup> = -0.2 V vs NHE) への電子移動が起こる。さらに、C<sub>60</sub><sup>•-</sup> から酸化スズ透明電極の伝導体 (CB) へ電子注入が起こる。一方、ZnP の酸化体 (ZnP/ZnP\*+ = 1.0 V vs NHE) は電解液中のヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) によって電子移動還元を受けて、最終的に光電変換が達成される。

#### D その他の系

ポルフィリンに対してのアクセプター材料としてカーボンナノチューブやグラフェンを導入した D/A 集合体における電荷分離挙動や光電変換特性、多環芳香族炭化水素を用いた有機色素薄膜パターニング手法の提案等を行い、いずれの場合も超分子組織化により光電変換機能の向上に効果があることを確認できた。

#### 3. 今後の展開

本研究では合成化学・超分子化学的手法を効果的に用いることにより光電変換機能が発現可能な階層的分子集合体を構築することができた。今後はより光電変換機能が発現しやすい分子集合体を設計・合成するだけでなく、配向性の高い積層膜を構築することにより光電変換特性の向上を考えていく必要がある。また、励起子拡散、電荷分離及びキャリア移動過程についてはより定量的な評価・比較が必要となるはずである。本研究で取り上げた光吸収及び励起子拡散、電荷分離、キャリア移動といった各機能は他の電子デバイスにおける機能発現においても必須なプロセスであり、本手法は有機エレクトロニクス全般へと展開可能であると自負している。

#### 4. 自己評価

本研究では超分子化学的手法を用いることにより、‘光電変換機能を有する分子集合体’という従来にない新たな概念の提唱を行い、本戦略が光電変換特性向上に有用であることを明らかにした。薄膜や集合体を形成する基本ユニット分子の化学構造が同じでも、集積化の手法を変えるだけで光電変換機能や実際の光電変換効率を劇的に向上できることを定量的に示した。分子集合体設計の最適化や積層手法の改良など高効率化・実用化への課題はまだ多いものの、本合成戦略の有用性そのものは示すことができたのではないかと考えている。

#### 5. 研究総括の見解

有機色素類のナノ集合体の微細構造や形状を制御する超分子集合体の手法は、太陽電池などの有機エレクトロニクスに利用する半導体材料を設計する有力な手段である。羽曾部研究者は単一また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、更に巨視的なレベルでの構造形成も可能となるような超分子的戦略を構築し、その結果を太陽電池の高性能化に反映させることを目標に研究を実施した。有機色素ナノ粒子のサイズを制御、超音波照射によるポルフィリンナノロッドの構築、ドナー層とアクセプター層を層分離した構造を持つ棒状ナノロッドの構築などの成果をあげた。これらを光電変換系に組み込み、励起子拡散、電荷分離過程、キャリア移動過程を調べ、光電変換効率向上の指針を提示したが、光電変換効率の大幅な向上を実証するには至っていない。

今後、本研究で確立した超分子集合体の作製手法をより高度化して、太陽電池の性能を大幅に向上するための実践的な実験研究が展開されることを期待したい。

#### 6. 主要な研究成果リスト

##### (1)論文(原著論文)発表

1.	Hasobe, T.; Rabbani, M. G.; Sandanayaka, A. S. D.; Sakai, H.; Murakami, T.: Synthesis and aggregate formation of triphenylene core-centered porphyrin hexamers. <i>Chem. Commun.</i> <b>2010</b> , <i>46</i> , 889-891.
2.	Maligaspe, E.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Ito, O.; D'Souza, F.: Sensitive Efficiency of Photoinduced Electron Transfer to Band Gaps of Semiconductive Single-Walled Carbon Nanotubes with Supramolecularly Attached Zinc Porphyrin Bearing Pyrene Glues. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>2010</b> , <i>132</i> , 8158-8164.
3.	Sandanayaka, A. S. D.; Araki, Y.; Wada, T.; Hasobe, T.: Structural and Photophysical Properties of Self-Assembled Porphyrin Nanoassemblies Organized by Ethylene Glycol Derivatives. <i>J. Phys. Chem. C</i> <b>2008</b> , <i>112</i> , 19209-19216.
4.	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. <i>Chem. Commun.</i> <b>2008</b> , 3372-3374.
5.	Hasobe, T.; Oki, H.; Sandanayaka, A. S. D.; Murata, H.: Sonication-assisted supramolecular nanorods of meso-diaryl-substituted porphyrins. <i>Chem. Commun.</i> <b>2008</b> , 724-726.

##### (2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

##### 受賞

2009年3月	PCCP Prize 2009 for Outstanding Achievement of Young Scientists in Physical Chemistry and Chemical Physics (イギリス王立化学会)
2010年4月	平成22年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞 (文部科学省)

# 研 究 報 告 書

## 「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」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：藤原 英樹

### 1. 研究のねらい

ナノ粒子の凝集体や基板表面のラフネス等に代表される波長オーダーの不規則な屈折率分布をも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盛んに報告されている。この構造は、従来の周期性や対称性のきれいな共振器構造とは異なり、散乱体の凝集や表面ラフネスを利用する事で簡単に作製が可能であるという利点を持ち、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近年注目を集めている。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点を持つ。そこで本研究では、無秩序な構造を持つために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しない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する事によって、簡便・安価に作製可能な新規な光反応場を実現する事を目的とした。

### 2. 研究成果

欠陥領域を利用したランダム構造内の局在モード制御(図1)を実現するための制御指針の確立および検証を行うため、以下の様な研究課題に取り組んだ。

#### (1)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

レート方程式を導入した2次元時間領域差分(FDTD)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。図2に示す様な点状あるいは導波路状の欠陥構造を含んだ2次元ランダム構造モデルを作成し、その内部に誘起される局在モードの発生条件について、散乱体屈折率やサイズ、充填率等の構造パラメータが及ぼす影響について検討を行った(図2、3)。その結果、最適な充填率(～50%)において、散乱体サイズに依存して周辺ランダム構造の透過ディップ帯がシフトし、これに応じて現れる長寿命の局在モードの共鳴周波数が変化する様子を確認した(図3)。また、これらの共鳴周波数における強度分布を計算した所、図2に示す様に欠陥領域に強く束縛された局在モードが現れる事を確認

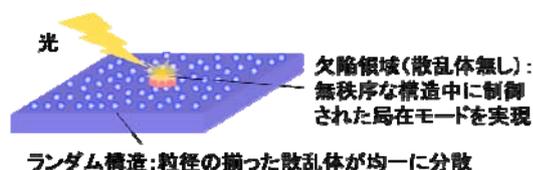


図1 欠陥領域を用いた光局在モード制御の概念図。周辺ランダム構造の反射特性と一致した周波数において欠陥領域に束縛される局在モードを誘起する。

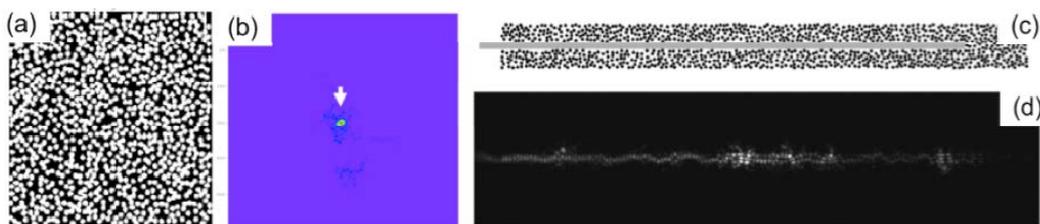


図2 欠陥領域を持つランダム構造の(a,c)数値解析モデルと(b,d)共鳴周波数における強度分布。

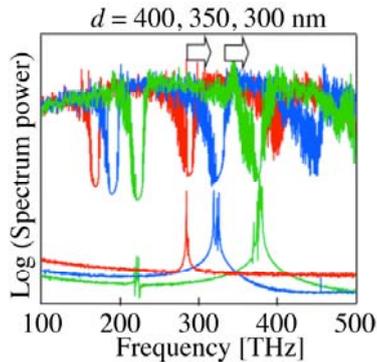


図3 共鳴スペクトル(下線)と周辺ランダム構造の平均透過特性(上線)の散乱体サイズ依存性.

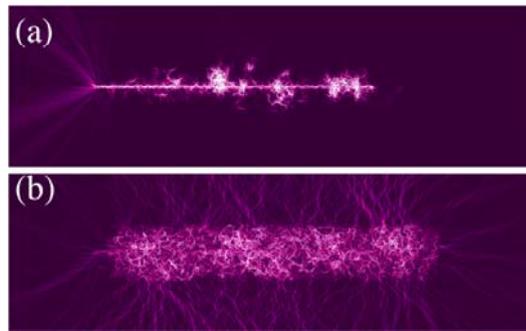


図4 導波路欠陥をもつランダム構造におけるランダムレーザー発振の利得中心周波数依存性. 利得の中心周波数が(a)共鳴、(b)非共鳴条件の場合.

し、非共鳴条件下では、空間全体に広がった分布を示す事を明らかにした。これらの結果から、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事を示し、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事を明らかにした【主要論文1、3、5】。

また、これらの構造において、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、利得スペクトルとランダム構造内の局在モードの周波数特性が一致する場合、欠陥に局在したモードにおいて優先的にレーザー発振が誘起される様子を確認し、ランダム構造内において制御された光反応誘起が可能である事を示唆した(図4)【主要論文1】。これらの結果から、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事を示し、局在モードを制御する為に重要な構造パラメータの設定指針を得ることに成功した。

## (2) 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

本手法の実験的な検証用の試料として、シングルモードファイバーを加熱延伸し、直径が2μm程度のテーパファイバを作製した後、その周辺に散乱体として直径100nm程度の半導体ナノ粒子を塗布する事で、欠陥導波路構造を有するランダム構造の作製を行った。実験では、テーパファイバの片側より白色光を入射し、テーパファイバから透過した光の透過スペクトルを測定し、散乱体塗布前の透過スペクトルで割算する事により、散乱体を塗布したテーパファイバの透過率スペクトルを得た(図5)。散乱体を塗布したテーパファイバでは、透過率ピークが550nm付近に現れる様子を確認し、一方、これとは別に用意した同じ散乱体の薄膜の透過率スペクトルを測定したところ、同様に550nm付近に透過率のディップが現れ、散乱体を塗布したテーパファイバ構造における透過率スペクトルの透過バンドと良く一致する事が分かった。また、散乱体のサイズや種類を変えた場合(図5右図)、これらの透過バンドとディップとも新たな周波数帯にシフトし、散乱体サイズや屈折率に依存して透過バンドが変化する様子を確認した。この結果は、定性的な数値解析結果(図6)とも良く一致する事から、周辺ランダム構造が周波数特性をもつミラーやフィルターとして働いた結果、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たものと解釈でき、実験的に局在モード制御の可能性を示唆する結果を得る事に初めて成功した【論文準備中】。また、ZnO微粒子散乱体を塗布したテーパファイバに、励起光(355nm, 100ps, 1kHz)を入射し、そのテーパファイバ端面から

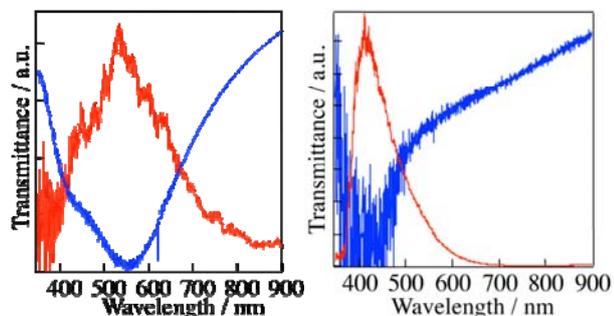


図5 散乱体(左図:平均粒径150nm、右図:平均粒径100nm)塗布テーパファイバの透過スペクトル(赤線)と同じ粒径の散乱体薄膜の透過スペクトル(青線).

### 数値解析モデル

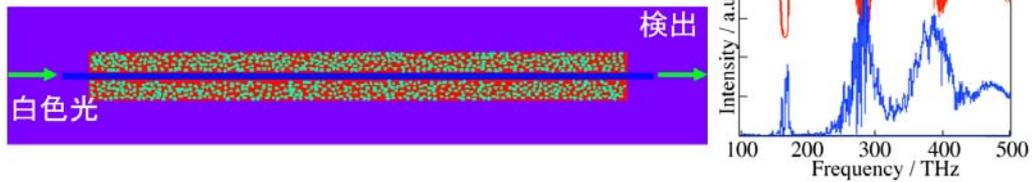


図6 左図: 散乱体を塗布した導波路構造の解析モデル(散乱体: 直径 400nm、屈折率 2.6、導波路: 幅 900nm、屈折率 1.5)。右図: その透過率スペクトル(青線)と散乱体フィルムの透過率スペクトル(赤線)。

の ZnO 微粒子に起因したレーザー発振スペクトルの測定を行った(図7)。その結果、励起光強度の増大に伴い、ファイバ自身からのブロードな発光の増大に加えて、波長 382nm 付近において ZnO 微粒子散乱体からのレーザー発振を同時に観測する事に成功した。同じ励起光強度における ZnO 微粒子散乱体薄膜でのレーザー発振測定では、マルチモードのレーザー発振が観測されるのに対して、散乱体塗布テーパファイバではほぼ単一モードの発振を確認することが出来、導波路欠陥を介した入出力制御および局在モード制御の可能性を示唆した結果を得る事が出来た【論文準備中】。しかしながら、散乱体サイズに依存した発振モード変化等の周波数領域における局在モード制御の実験的な検証までには至っておらず、今後の課題となっている。

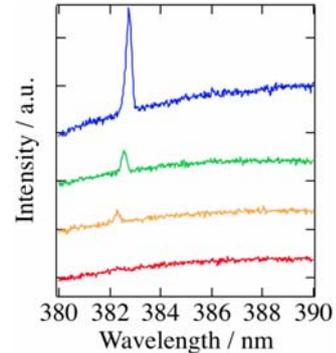


図7 ZnO ナノ粒子を塗布したテーパファイバにおけるレーザー発振スペクトルの励起光強度依存性。

### (3) 金属ランダム構造への本手法の拡張

本提案手法は光の波動としての特性に基づく現象であるため、近年高い注目を集めている金属表面ラフネス等の金属ナノ構造中の表面プラズモンへの応用も期待できる。そこでランダム構造の光閉じ込め効果と金属構造のプラズモン共鳴効果の相乗効果を狙って、本提案手法の金属ランダム構造への拡張を試みた。

金属ナノ構造の解析のため、ドルーデ・ローレンツモデルを Recursive Convolution scheme 法(RC 法)により FDTD 法に導入したプログラムを作成した。金円柱(直径 40~200 nm)が 5 $\mu$ m 四方の領域内にランダムに分布し、その中心に直径 300nm、屈折率 1.5 の欠陥領域を配置した2次元ランダム構造を作成し(図2(a)と類似した構造)、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、TM 励振(紙面垂直)では、単に誘電体ランダム構造に吸収の効果が重畳したような結果となり、誘電体構造と同様に欠陥に束縛された Q 値の低い局在モードが現れる様子を確認した。一方、TE 励振(紙面平行)

では、TM 励振時とは異なり、散乱体表面に垂直な電場振動方向成分が存在する事から、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が現れる様子を確認した(図8)。この周波数における強度分布を計算した所、TE 励振にお

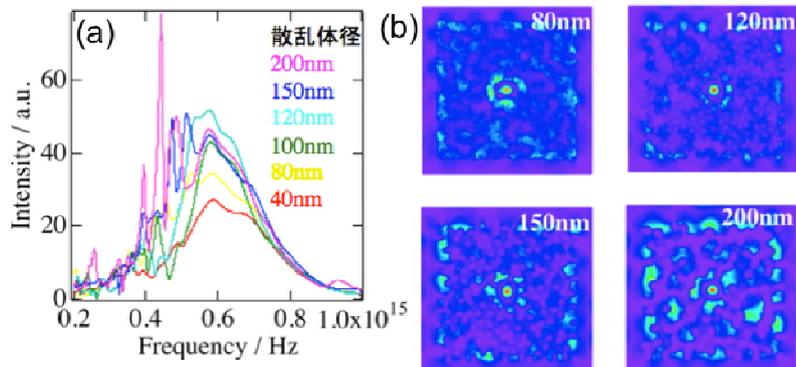


図8 中心に点欠陥をもつ金属ランダム構造の(a)欠陥におけるスペクトルと(b)570THzにおける強度分布のサイズ依存性。図中の数字は散乱体サイズを表す。

いても欠陥領域に強く束縛された局在モードが現れる事を確認し、散乱体サイズ応じて欠陥中の局在場強度が変化する様子も確認できた【論文準備中】。また、欠陥の重要性を確認する為に、同じ条件で作成した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同様に解析を行った。図9は 570THz における強度分布を示しており、欠陥における最大値で規格化している。結果から、欠陥の無い場合

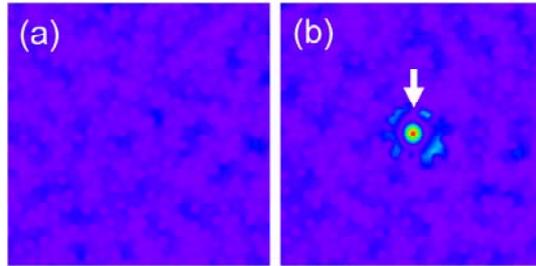


図9 (a)欠陥領域のを持たない2次元ランダム構造と(b)欠陥領域を持つ2次元ランダム構造の周波数 570THz における強度分布。

に比べて、明らかに欠陥領域に強い局在場が発生している事が分かり、本手法が金属ランダム構造においても適用可能である事が示唆されている。特に、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、この様な局在モードが確認できた事は想定外の結果であり、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を期待できると考え、現在更なる解析を継続中である。

### 3. 今後の展開

さきがけ研究では、主に数値解析的な手法により無秩序な構造であるランダム構造内に誘起される光局在モードの新たな制御方法の提案及びその制御指針の確立を行った。得られた結果からは、構造中に欠陥を設けるだけの簡単な手法により無秩序な構造の中から制御された機能の抽出が可能である事を示唆しており、光局在現象に関する学術的な興味だけでなく、太陽電池電極や光触媒フィルム、面発光素子、表面センサー等といった機能性表面構造あるいは光反応場等へのさらなる応用展開が期待される。今後の研究展開では、これらの応用展開を実現するため、次の2点について重点的に研究を進めていく予定である。

#### (1) 本手法の実験的実証とその応用展開

さきがけ実施期間中では、本手法の実験的検証を行うため、導波路欠陥構造を持つランダム構造として散乱体を塗布したテーパファイバでの透過率測定から局在モードの検証を試みた。しかしながらこの方法では、有用な長寿命の局在モードと短寿命のリーキーな局在モードを分離する事が困難であり、長寿命の制御された局在モードの直接的な検証には至っていなかった。このため今後の目標としては、誘電体ランダム構造内の欠陥領域に束縛された局在モードの実験的な実証を目指して、長寿命の局在モードに起因したレーザー発振等の非線形光学現象の観測を行う事によって、欠陥領域に束縛された長寿命の局在モードの実験的な検証を目指す予定である。特に散乱体サイズに依存した発振波長変化や顕微分光イメージングシステム【主要論文4】による発振強度分布の観測により、数値解析的な検証だけでなく、実験的にも本手法が実現可能である事を示す事が重要であると考えている。この目的のため、結晶成長技術を用いて、数値解析モデルと同じ分布の半導体ナノコラム構造の作製し、レーザー発振の測定結果と数値解析結果の直接比較を検討している。

また、レーザー発振等の実験により本手法を実証できれば、その応用に関する展開を狙って行きたいと考えている。特に本手法により制御したランダムな表面テクスチャ形状を検出器等の表面に作製し、顕微分光イメージングシステムを用いて、光照射位置毎の光電流を測定する事で検出感度の場所依存性と欠陥との相関関係を明らかにしたいと考えている。このような研究を通じて、太陽電池や検出器表面のランダム構造による光電変換効率の向上等を図って行く研究につなげたいと考えている。

#### (2) 金属ランダム構造への本手法の展開・応用

金属構造への本手法の展開に関しては、さきがけ研究期間内に、数値計算手法の確立と

典型的な金属ランダム構造内欠陥における光局在の有無の検証までを目指している。これまでの結果からは、欠陥に束縛された局在モードの存在を示唆するデータを得ており、金属構造への本手法の展開が可能である事を示している。しかしながら、誘電体のランダム構造とは異なる局在モードの制御指針が必要であることも同時に示唆されている。この事から次のステップとして、金属ランダム構造での局在モード制御方法の指針について数値解析的に検討を行うため、散乱体サイズや欠陥サイズ等の構造パラメータに対する欠陥領域に束縛された局在モードの特性評価を行っていく予定である。

また、数値解析的なアプローチだけでなく、実験的な検証も目指しており、金属ナノ粒子と欠陥として高分子ナノ粒子を高密度に同時に分散した試料を作製し、欠陥領域(高分子ナノ粒子)における局在モード分布の測定を試みる予定である。全反射照明により励起した試料を、その局在場を原子間力顕微鏡の探針で走査し、局在場の散乱光をロックイン検出する事により、欠陥領域に束縛された局在モード分布の直接観察を行う予定である。既に原子間力顕微鏡をベースとした散乱型の近接場顕微鏡の構築を行い、金ナノダイマー構造中の局在場の直接観察に成功しており【主要論文2】、本システムを用いて金属ランダム構造中の局在モードの直接観察を行い、本提案制御手法の実験的な検証を目指す予定である。

これらの2つの課題の基礎研究を重点的に行う事によって、次への課題として、さきがけ研究計画当初に予定していたように、プラズモン効果とランダム構造の光閉じ込め効果の相乗効果を狙った発光増強や光反応増強につながる応用展開(例えば、太陽電池、面発光素子、検出器、触媒反応等への感度向上のための表面構造としての応用)を狙った研究に着手する。このため、一部の研究テーマは既に、本さきがけ研究をベースとした応用・検証を狙った研究テーマとして科研費等に申請中あるいは採択済み(科研費若手研究(A)(H22~H24))である。

#### 4. 自己評価

当初の計画では、欠陥領域を用いた局在モード制御(周波数・位置)方法の確立を目的とし、(1)局在モード制御指針の確立、(2)ランダム構造を用いた光局在モード制御方法の検証、(3)本手法を用いた光反応増強効果の検証、の3つを主要な研究目標として位置づけ、さきがけ研究期間内において、数値解析的および実験的の両面から研究を進めた。

課題(1)については、数値解析的にランダム構造中の局在モードの構造パラメータ依存性について検討し、局在モードを制御するための構造パラメータの設定指針を得る事に成功した。また、プラズモン共鳴との相乗効果を狙った金属ランダム構造への本手法の拡張に関しても、欠陥領域を利用する事によって欠陥に束縛された局在モードが現れる事を示し、金属特有のプラズモン共鳴効果と強く関係している事を示す事に成功した。これらの結果から、課題(1)については完了し、局在モード制御の為の指針を確立出来たと考えている。

課題(2)については、導波路欠陥を持つランダム構造の数値解析結果との比較を行うため、試料として半導体微粒子を塗布したテーパファイバの透過特性の評価を行い、その結果、周辺散乱体薄膜の透過特性と散乱体塗布テーパファイバの透過特性が相補的な関係にある事を示し、ランダム構造内の局在モード制御に向けた検証の端緒を開く事に成功した。また、同じ試料において、ランダムレーザー発振の観測にも成功し、欠陥領域を介した光入出力制御の可能性についても検証を行う事が出来た。しかしながらこれらの実験では、ランダム構造中の欠陥領域が平均的な透過特性に及ぼす影響を示唆するにとどまり、欠陥を利用した局在モード制御に関する完全な検証を行う所までには至っていない。そこで数値解析との直接比較を目指して、結晶成長技術によりランダムに配置したナノコラム構造の作製、及び、金ナノ粒子高密度分散膜の作製を本学内共同研究として開始しており、今後、レーザー発振現象の観測や顕微分光イメージングによる局在場の直接観測を行う事によって、本手法の実験的な検証を完了する予定である。よって、課題(2)については、実験的な検証用試料の作

製を行い、ランダム構造の透過特性と欠陥領域における局在モード特性間の相関を実験的に示唆する所までは到達できたが、局在モード制御技術の完全な検証にまでは至っておらず、今後の課題となっている。

課題(3)については、課題(2)の検証が完全には完了していないため、残念ながら研究期間内に具体的な応用展開を図る所までには到達出来ていない。本手法の有用性を示す為には、具体的な応用例や実験的な提案が必要不可欠であると考えており、このため現在、他研究費を用いての研究継続を図っており、今後の継続研究課題としたいと考えている。

本手法の応用展開を図る為には、具体的な応用例の実験的な提示が必要不可欠であるとの認識が有ったにも関わらず、課題(3)にまで到達できなかったことが悔やまれる。方向性としては妥当であったと考えているが、研究計画のペース・量としてはもう少しテーマや狙いを絞るべきであり、早期の計画修正や共同研究等の展開について考慮すべきであった。しかし上述の様に、課題(1)及び(2)については、ほぼ完了することができ、最大の目標である“欠陥領域を用いた局在モード制御(周波数・位置)方法の確立”に関して研究期間内に十分な進展が有ったと自負しており、本さきがけ研究により提案アイデアの貴重な端緒を開く事が出来たものと考えている。このため、今後の研究継続により、応用や研究展開の幅を広げる事が出来るものと期待している。

## 5. 研究総括の見解

波長オーダーの不規則的な屈折率分布をも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るが、その特徴であるランダムさの存在のため、局在位置や局在周波数の制御や入出力の制御が困難であった。藤原研究者は、ランダム構造内に欠陥領域を導入することで局在モードを制御し、ランダム構造を用いた光デバイスや光反応場の実現に向けた指針を得ることを目標に研究を展開した。2次元の誘電体のランダム構造内に欠陥部を導入した系について数値解析と光透過実験を並行して行い、局在モード制御のための構造パラメータの設計指針を得た。又、金属のランダム構造体へもモデルを拡張し、プラズモン共鳴効果とランダム構造による光閉じ込め効果の相乗効果発現について議論した。

ランダム構造へ欠陥構造を導入した系は実験的には困難な系であるが、数値解析の併用により、分かりやすい結果を示すことができた点は高く評価できる。今後はこれまでの知見を生かして、ランダム構造の光閉じ込め効果をより高度に発現できるデバイス構造の探索と、誘電体から金属、半導体へと用いる物質系の拡張にも期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Takumi Ikeda, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of random lasing properties in a waveguide defect within a random structure”, Jpn. J. Appl. Phys. <b>49</b> , 112002 (2010).
2.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yoshito Tanaka, Hiroyasu Ishiguro, Atsushi Saito, and Keiji Sasaki, “Direct Observation of Localized Fields in Nanogaps between Metal Particles Using a Scattering-Type Near-Field Microscope”, Appl. Phys. Express <b>2</b> , 102002 (2009).
3.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yosuke Hamabata, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of resonant properties of a waveguide structure within a random medium”, Opt. Express <b>17</b> , 10522-10528 (2009).
4.	Takashi Chiba, <u>Hideki Fujiwara</u> , Jun-ichi Hotta, Shigeki Takeuchi, and Keiji Sasaki, “Dynamical Analysis of Triplet Lifetime of Single Molecules by a Photon Interdetection Time Analysis Method”, J. Phys. Chem. C <b>113</b> , 11652-11656 (2009).
5.	<u>Hideki Fujiwara</u> , Yosuke Hamabata, and Keiji Sasaki, “Numerical analysis of resonant and lasing properties at a defect region within a random structure”, Opt. Express <b>17</b> , 3970-3977 (2009).

(2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

その他の論文・著作物

1. Hideki Fujiwara, Hiroki Ohta, Takashi Chiba, and Keiji Sasaki, “Temporal Response Analysis of Trap States of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on a Thin Metal Substrate”, J. Photochem. Photobio. A (2011), Accepted.
2. 藤原英樹、池田匠、笹木敬司、「欠陥領域を用いたランダム構造内の局在モード特性制御」、光学, 39 巻 9 号(特集:局在現象に見る光の物理), p.431-436 (2010).

招待講演

3. Hideki Fujiwara, Yoshito Tanaka, Hideaki Takashima, and Keiji Sasaki, “Analysis of photon-localization within integrated functional structures using narrow-band laser microimaging spectroscopy”, The 3rd Taiwan-Japan Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, Silks Place Taroko Hotel, Hualien, Taiwan (2010).
4. 藤原英樹, “微小共振器構造を用いた光増強反応場の構築”, 分子科学研究所研究会、分子研、岡崎市 (2010).
5. 藤原英樹, “ランダム構造利用した光増強反応場の構築”, 第 2 回環境・生体に関わる物理・化学の研究会、琉球大学、沖縄 (2010).

# 研 究 報 告 書

## 「光機能性有機強誘電結晶の創製」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：森本 正和

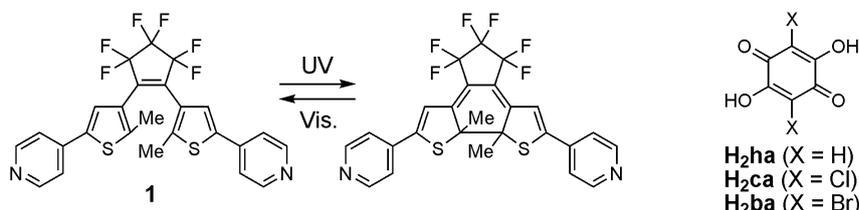
### 1. 研究のねらい

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の発展が期待される。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の変化を示す有機分子結晶を創製することを目的とした。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、なおかつそれらが連動する新しい物質群を開拓することを目指した。

### 2. 研究成果

#### 2-1. アニール酸とフォトクロミック分子からなる酸・塩基型水素結合2成分結晶

強誘電性が発現しているところに光反応で変調を与えるという方針をとった。これを達成するためには、フォトクロミック反応性と強誘電性をあわせ持つ分子結晶を合成することが大きなポイントであり、強誘電性を示し得る構造とフォトクロミック分子とを融合した物質設計を行った。フォトクロミック分子については、光閉環・光開環異性化反応により可逆的な色変化を示し、かつ熱安定性と耐久性に優れているジアリールエテン誘導体を用いた。強誘電性については、アニール酸誘導体を含む酸・塩基型水素結合2成分結晶がプロトン移動機構により優れた強誘電性を示すことが報告されており、これを参考にした。具体的には、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(1)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ていた(図 1a)。塩素原子もしくは臭素原子で置換されたアニール酸(クロラニル酸 $\text{H}_2\text{ca}$ 、ブロマニル酸 $\text{H}_2\text{ba}$ )を含む結晶については、極性をもつ空間群に属することから自発分極をもつことが示唆され、また分極-電場ヒステリシスループの開きが観測されたことから強誘電性を示す兆候が見られた(図 1b)。しかし、単結晶に光を照射しても明確な色変化を示さず、フォトクロミック分子の光反応性が著しく抑制された。アニール酸誘導体は、フォトクロミック分子よりも励起エネルギーが低い(長波長に光吸収を示す)ため、また電子アクセプター性を持つため、フォトクロミック分子の励起状態が、アニール酸との励起エネルギー移動あるいは電子移動などの過程によりクエンチされたと考えられる。アニール酸誘導体との2成分結晶を合成することが強誘電性の発現にはある程度有効であることが分かったが、光反応が抑制されることが問題であった。この他、キノリン環やビピリジン環を有するフォトクロミック分子とアニール酸誘導体との水素結合2成分結晶や、テトラフルフルバレンとアクセプター分子との電荷移動相互作用を含むフォトクロミック分子結晶などを合成したが、強誘電性と光反応性をあわせ持つ結晶には至っていない。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ることが分かった。そして、光反応性と物性を共存させるためにはより適切な分子および結晶構造の設計・合成が必要であると判断した。

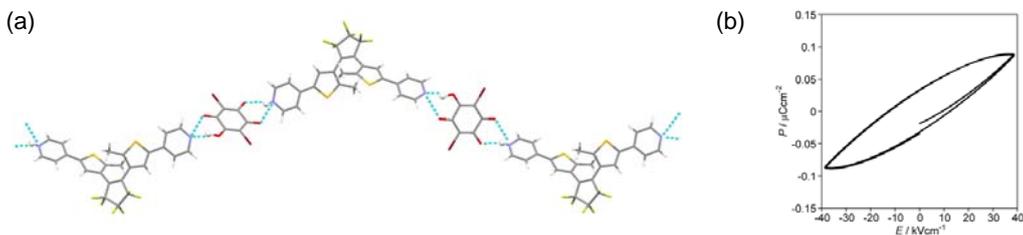


図1 水素結合2成分結晶 1-H<sub>2</sub>baの結晶構造(a)および分極-電場ヒステリシス(b)

## 2-2. 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

プロトン移動に起因する電気物性を発現し、かつフォトクロミック反応をクエンチしない構造として、イミダゾリンの水素結合一次元鎖を考えた(図2)。イミダゾリンは窒素原子を2つ有するヘテロ環化合物であり、結晶状態では分子間の N-H...N 水素結合により一次元鎖構造を形成する。そして、外部電場の印加に伴い分子間でプロトン移動が起これば、イミダゾリンの電気双極子モーメントの方向が反転し、このような動的な分極挙動を誘電率として検出できると期待した。また、イミダゾリンは長波長に光吸収を示さず、強い電子アクセプター性がないため、フォトクロミック分子の光反応を抑制しないと考えた。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(2)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。

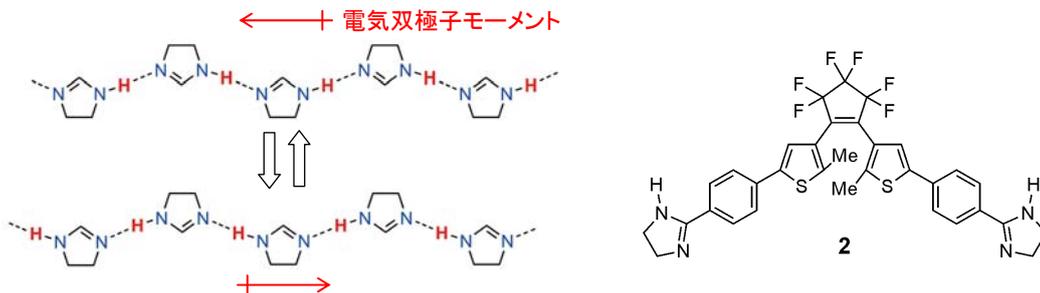


図2 イミダゾリンの水素結合

2の結晶構造を図3aに示す。2の両末端のイミダゾリン環がN-H...N水素結合に関与しており、*c*軸方向の水素結合一次元鎖をジアリールエテン部位で架橋した網目構造を形成している。イミダゾリンのN-H水素原子の位置に注目すると、水素結合部分の窒素原子間の等価な2つのサイトにおいて占有率50:50でディスオーダーしている。これは、N-H水素原子の配向に長距離秩序はなく、互いに反対方向に配向した水素結合一次元鎖がランダムな状態で混在しているためと考えられる。この単結晶について誘電率の測定を行ったところ、低周波数領域において明確な誘電応答があり、温度上昇に伴い誘電率が増大した。結晶中における水素結合の方向を反映した誘電率の異方性が観測されたことから、この物性はイミダゾリンの水素結合一次元鎖における分子間プロトン移動に起因すると考えられる。2-1で述べた2成分結晶とは異なり、この単結晶は光反応が抑制されることはなく、紫外光および可視光の照射により可逆的なフォトクロミズムを示した。フォトクロミック反応による誘電率の変化を検討したところ、紫外光の照射により誘電率が減少し、また可視光の照射により誘電率が回復することが観測された(図3b)。X線解析を用いた単結晶光反応の*in situ*観測によって、フォトクロミック分子の光反応に伴い水素結合方向の*c*軸の長さが可逆的に変化することが観測され、また分子軌道計算によって、光反応に伴いイミダゾリン部分の静電ポテンシャルが変化することが示唆された。これらのことから、フォトクロミック分子の光反応に伴う幾何

構造の変化によって結晶格子が変形すること、あるいは電子構造の変化によってイミダゾリン部分の酸・塩基性度が変化することがプロトン移動挙動に影響を与え、誘電率の変化として観測されたと考えている。イミダゾリンの水素結合とフォトクロミック分子とを組み合わせた結晶構造を構築することにより、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できることが分かった。

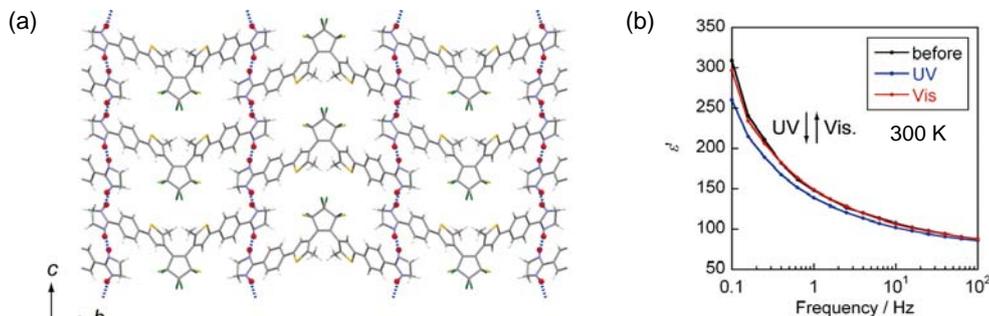


図3 フォトクロミック分子2の結晶構造(a)および光照射による誘電率の変化(b)

### 3. 今後の展開

本研究により、分子結晶の物性をフォトクロミック分子の光反応により制御できる可能性が見えてきた。物性変化の原因については、フォトクロミック分子の光反応に伴う幾何構造の変化あるいは電子構造の変化が影響していると考えているが、これを明らかにするためには、今後も物質合成を続けて、化学構造や結晶構造の異なる結晶について物性や光反応の挙動を比較する必要がある。これが分かれば、フォトクロミック分子の光反応を積極的に利用することにより、本研究で目指した電気物性のみならず、磁気物性や非線形光学物性などの光制御も可能になると期待される。

ジアリールエテン系フォトクロミック分子は結晶相において高い量子収率で光反応を示すことが報告されていたが、アニール酸誘導体との2成分結晶では光反応が著しく抑制された。この原因については、分子間の励起エネルギー移動や電子移動などの過程が関わっていると考えている。フォトクロミック分子の光反応性に及ぼす要因について明らかにすることは、光化学反応の基礎、ならびにフォトクロミック分子を用いた機能創出において重要である。今後、過渡種の時間分解分光測定などを行うことにより明らかにする必要がある。

また、イミダゾリン分子結晶が電気物性を示すことを独自に見出したことで、当初の構想の枠を超えた新しい展開も見えてきた。これまでにプロトン移動機構に基づく物性を示す水素結合性有機分子結晶が報告されているが、イミダゾリンの特徴は、化学修飾を容易に行えることであり、多彩な結晶構造を有する化学物群の中から特異な物性が生まれる可能性がある。今後、イミダゾリン誘導体の化学構造と結晶構造、電気物性の相関についての知見を蓄積し、フォトクロミズムのみならず様々な機能との融合を行うことにより新しい機能性有機分子結晶の合成が可能になると考えている。

### 4. 自己評価

フォトクロミック分子の光化学反応により強誘電性を制御できる有機分子結晶の創製へ向けて、物質合成を行うことにより強誘電性フォトクロミック分子結晶を探索し、最終目標として常温常圧において巨大な強誘電性の変化、分極-電場ヒステリシスの変化を達成することを目指した。

研究開始当初は、強誘電性発現のために水素結合や電荷移動相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を導入したフォトクロミック分子結晶を設計・合成することを提案し、様々な結晶を合成したが、強誘電性とフォトクロミック反応性をあわせ持つ分子結晶を合成することは容易ではなく、研究期間の大半を物質合成で費やした。イミダゾリンの水素結合を用いた物質設計へと移行したところ、プロトン移動に基づく電気物性とフォトクロミック反応性を共存させることができた。

イミダゾリンの系ではプロトンの長距離秩序はなく、強誘電性の光制御、分極-電場ヒステリシスの光制御には至っていないが、フォトクロミック反応により誘電率が可逆的に変化することを観測し、分子結晶の物性を分子の光化学反応により制御できる可能性を見出したことは大きな進展であると考えている。光化学反応と物性が相関する物質において興味を持たれるのは、光反応の進行に対して物性変化がどのような応答を示すのか(非線形性、閾値、履歴の有無など)ということである。これを検討していくための素材となる分子結晶の設計・合成の糸口をつかみ、今後に繋がる物質を合成することはできたと考えている。

## 5. 研究総括の見解

森本研究者は、固体物性を分子の光反応により制御できる分子結晶の創出を目標とし、フォトクロミック分子の光異性化反応により強誘電性を示す有機分子結晶を創製することを目的に研究を行った。強誘電性発現のために水素結合や電荷移動相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用を導入したフォトクロミック分子結晶を合成したが、強誘電性とフォトクロミック反応性を共存させることは困難であった。しかし、イミダゾリンの水素結合を用いることで、プロトン移動とフォトクロミック反応性が共存可能であることを見いだした。イミダゾリンの水素結合を利用することで、誘電率の可逆的な変化が起こることを見だし、フォトクロミック分子結晶の光制御の可能性を示したことは大きな成果である。

今後、見いだしたイミダゾリン系を中心とする広範な物質探索により、光応答性分子結晶に関する研究が進展し、新しい技術分野が開拓されることを期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	<u>M. Morimoto</u> , S. Kobatake, M. Irie, "Absolute asymmetric photocyclization in chiral diarylethene co-crystals with octafluoronaphthalene" <i>Chemical Communications</i> , 335-337 (2008)
2.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "Photochromism of diarylethene derivatives having cyclohexyl and cyclohexenyl groups in single-component crystals and a two-component mixed crystal" <i>Tetrahedron Letters</i> , 50, 3404-3407 (2009)
3.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "A diarylethene cocrystal that converts light into mechanical work" <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 132, 14172-14178 (2010)
4.	<u>M. Morimoto</u> , M. Irie, "Photochemical control of dielectric properties based on intermolecular proton transfer in a hydrogen-bonded diarylethene crystal" <i>Chemical Communications</i> , in press 47, 4186-4188 (2011)

### (2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 学会発表(国内)

1. 森本 正和・入江 正浩, 「ジアリールエテン単結晶の光誘起屈曲変形」, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス
2. 鈴木 将史・森本 正和・入江 正浩, 「ジアリールエテンを含む水素結合性 2 成分結晶のフォトクロミズムと誘電特性」, 日本化学会第 89 春季年会, 平成 21 年 3 月 27 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス
3. 森本 正和・入江 正浩, 「分子間水素結合を含むジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム」, 2010 年光化学討論会, 平成 22 年 9 月 8 日, 千葉大学西千葉キャンパス
4. 森本 正和・入江 正浩, 「水素結合ネットワーク構造を有するジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム」, 日本化学会第 91 春季年会, 平成 23 年 3 月 28 日, 神奈川大学横浜キャンパス

招待講演

5. M. Morimoto, "Photochromism of Diarylethene Single Crystals: Crystal Structures and Photochromic Performance" Second Japanese–French Workshop on NanoBioPhotonics, 26–29 October 2009, Marseille, France