はじめに

2020 年に東京で再びオリンピックが開催されることになりました。オリンピックの誘致に関しては様々な意見がありますが、自国において世界のトップアスリート達の競技を生で観戦できる機会に恵まれることは、大変喜ばしいことであると素朴に感じます。

約 50 年前の 1964 年に開催された前回の東京オリンピックは、多くの日本人に感動を与えただけではなく、我が国の高度経済成長も力強く牽引しました。また、この時期を境に日本の科学技術が長足の進歩を遂げたことは多くの人が認めるところでしょう。オリンピックの翌年、1965 年には朝永振一郎博士がノーベル物理学賞を受賞し、その後、多くの日本人科学者がノーベル賞の栄誉に浴しています。また、基礎科学のみならず、我が国の半導体や自動車製造分野における技術開発も日の出の勢いで進み、数多くの日本製品が世界各国の市場を席巻しました。しかし、1990 年代のバブル崩壊後に始まったデフレの長期化や、新興国の台頭により、今日では日本企業の産業競争力が一時期の力強さを失ってしまっているのも事実です。

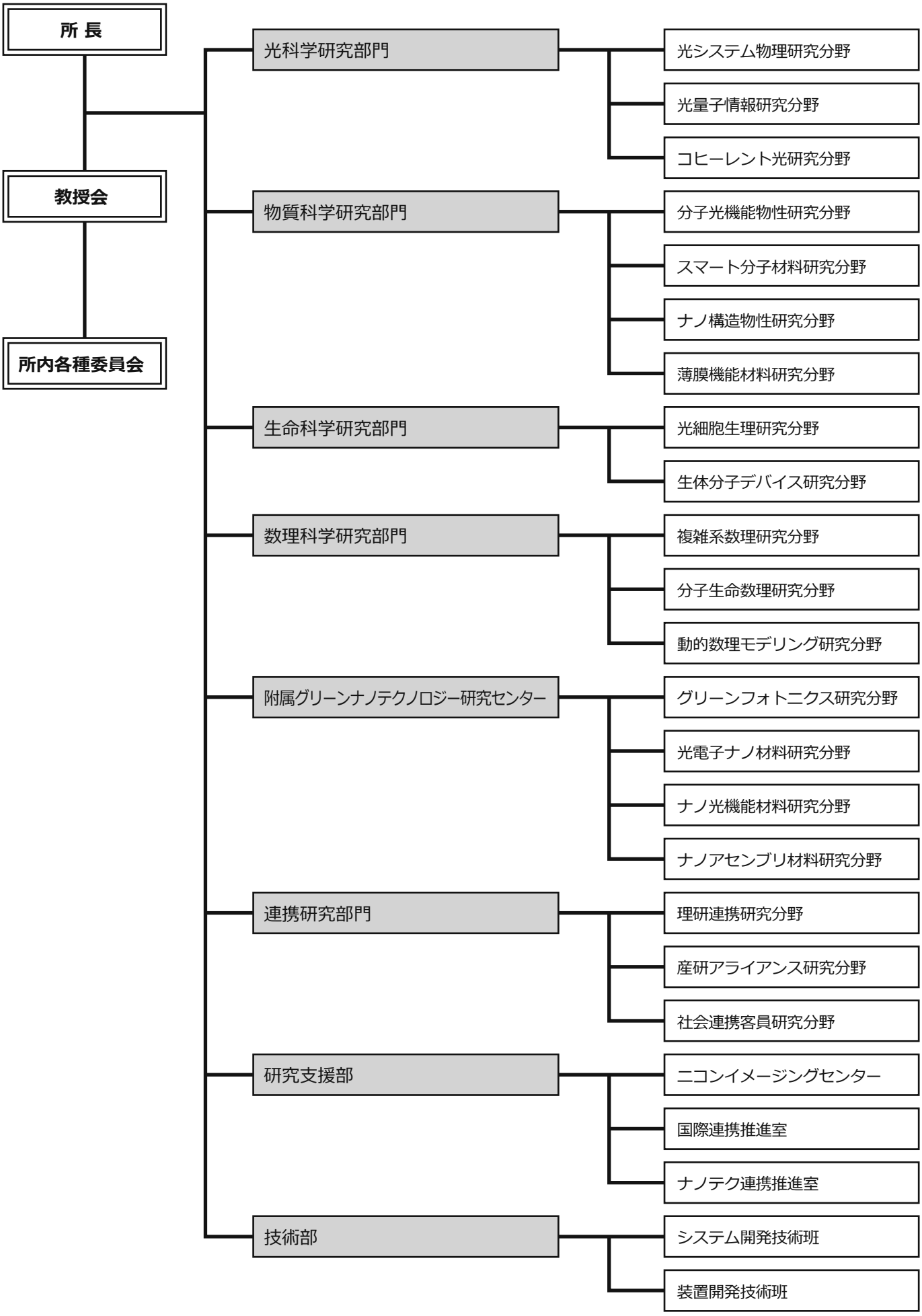
このような状況を挽回すべく昨年末からアベノミクスが進められています。ここ 1 年を振り返ってみると、金融政策によって我が国の経済状況は表面的には好転しつつありますが、人口の減少、民間企業の生産拠点のアジア各国へのシフトや、研究開発への投資の停滞などが大きく改善されたわけではありません。持続的な発展を可能にする社会を目指すために、成長戦略によるイノベーションの加速が強く求められており、大学における基礎研究をイノベーションに繋げることへの期待も高まっています。このような期待に応えるためには、研究室単位での産学共同研究ではなく、関連研究を展開する複数の研究室によって組織された研究拠点を構築し、我が国の産業の発展に資する多角的な質の高い共同研究を推進することが必要です。研究拠点の構築は研究大学としての重要なミッションの一つとなりつつありますが、我が国において附置研究所として先導的な研究の推進を担ってきた電子科学研究所は、これに先駆けて学内外、そして海外の研究組織とネットワークを構築し、革新的な同研究を進めてきた実績を有しており、研究拠点の中核として研究活動を進めています。

今後、新たな学術領域の開拓と我が国の産業への貢献のために、現在の研究ネットワークの充実や拡張を図り、電子科学研究所発のキラーサイエンスやキラーテクノロジーを 50 年後に残せるよう所員一丸となって研究を進めていく所存ですので、皆様のご指導とご鞭撻をお願いいたします。

平成 25 年 9 月

北海道大学　電子科学研究所所長

三澤弘明


所 長
教授会
所内各種委員会
光科学研究部門
光システム物理研究分野
光量子情報研究分野
コヒーレント光研究分野
物質科学研究部門
分子光機能物性研究分野
スマート分子材料研究分野
ナノ構造物性研究分野
薄膜機能材料研究分野
生命科学研究部門
光細胞生理研究分野
生体分子デバイス研究分野
数理科学研究部門
複雑系数理研究分野
分子生命数理研究分野
動的数理モデリング研究分野
附属グリーンナノテクノロジー研究センター
グリーンフォトニクス研究分野
光電子ナノ材料研究分野
ナノ光機能材料研究分野
ナノアセンブリ材料研究分野
連携研究部門
理研連携研究分野
産研アライアンス研究分野
社会連携客員研究分野
研究支援部
ニコンイメージングセンター
国際連携推進室
ナノテク連携推進室
技術部
システム開発技術班
装置開発技術班

目　次

組織図

Ⅰ．研究成果・活動
光科学研究部門
光システム物理研究分野 …… 4
光量子情報研究分野 …… 10
コヒーレント光研究分野 …… 17

物質科学研究部門
分子光機能物性研究分野 …… 24
スマート分子材料研究分野 …… 30
ナノ構造物性研究分野 …… 34
薄膜機能材料研究分野 …… 39

生命科学研究部門
光細胞生理研究分野 …… 44
生体分子デバイス研究分野 …… 50

数理科学研究部門
複雑系数理研究分野 …… 58
分子生命数理研究分野 …… 65
動的数理モデリング研究分野 …… 74

附属グリーンナノテクノロジー研究センター
グリーンフォトニクス研究分野 …… 80
光電子ナノ材料研究分野 …… 89
ナノ光機能材料研究分野 …… 94
ナノアセンブリ材料研究分野 …… 100

連携研究部門
理研連携研究分野 …… 108

研究支援部
ニコンイメージングセンター …… 111
ナノテク連携推進室 …… 113

Ⅱ．予算
Ⅱ－１．　研究成果公表に関する各種の統計表 …… 117
Ⅱ－２．　予算 …… 118
Ⅱ－３．　外国人研究者の受入状況 …… 120
Ⅱ－４．　修士学位及び博士学位の取得状況 …… 121

Ⅲ．研究支援体制
Ⅲ－１．　技術部…… 125
Ⅲ－２．　学術情報…… 126

Ⅳ．資料
Ⅳ－１．　沿革…… 129
Ⅳ－２．　建物…… 132
Ⅳ－３．　現員…… 132
Ⅳ－４．　教員の異動状況 …… 133
Ⅳ－５．　構成員…… 134

表紙の説明「結晶成長過程のシミュレーション」

Ⅰ. 研究成果・活動

光科学研究部門

研究目的

本研究部門では、光や電子の波動性を利用した並列・高速・精密計測技術をベースとして、光の量子性・波動性をフルに活用した新しい概念に基づく光計測・光制御・光情報処理、光子を自在に制御・検出するための光量子デバイスや単一光子源、コヒーレントＸ線を用いた新しい計測技術の開発に取り組んでいます。このような研究は、新しい世代の光科学・光技術として、量子工学や生物学などの分野に応用されます。

光システム物理研究分野

教　授　　笹木敬司（阪大院、工博、1997.11～）
准教授　　藤原英樹（北大院、工博、2008.6～）
助　教　　酒井恭輔（京大院、工博、2010.12～）
特任助教　石田周太郎（名大院、工博、2012.12～）
研究員　　高島秀聡（北大院、情科博、2007.4～）
研究員　　田中嘉人（阪大院、工博、2008.10～）
院　生
　博士課程　任　芳
　修士課程　兼田翔吾、小松聖矢、近藤圭、長尾優樹、煮雪亮、野村健介

１．研究目標

本研究分野では、光テクノロジーの究極を目指して、光の量子性・波動性をフルに活用した新しい概念に基づく光情報処理、光計測制御など、新しい世代の光科学の研究に取り組んでいる。具体的には、単一光子制御デバイスや高効率レーザーの開発を目指して、微小球やトロイド、ランダム構造、金属ナノ構造等の微細構造体における光子閉じ込めの解析や発光ダイナミクス制御の研究を進めている。さらに、ナノ空間の光計測技術や光マニピュレーションを利用した極微弱な力の解析、単一光子源の開発に向けた単一分子・単一ナノ微粒子の分光計測システムの開発、光の偏光・位相による電子状態制御に関する物理の深化を行っている。

２．研究成果

(a)　ギャップモード多重極プラズモン場の干渉パターン

光の電場の任意の空間分布は、適切な振幅と位相を持つ個々の波数モード場の干渉を通して形成されるが、遠方場における最大波数は光の波長によって制限される。対照的に、局在表面プラズモン(LSP)には、回折限界を超えるナノメートルスケールの領域に光子を強く閉じ込める能力がある。特に、ギャップモードLSPは、ホットスポットと呼ばれる数ナノメートル程度のきわめて高強度の局在場を作る。本研究では、ホットスポット内部におけるLSP場のナノスケール空間プロファイルが、単一のピークではなく、複雑な微細構造を示すことを明らかにした（図１）。このナノパターンは、双極子や四重極子、さらに高次の多重極プラズモンモードの強め合いや弱め合いの干渉によって生成され、励起光学系のパラメータを制御することで、パターンを劇的に変化させることができる事を示した。本解析は、ナノ空間における光と物質の相互作用を操作・制御する新しい概念の提案に役立つ可能性がある。

(b)　局在プラズモン場を用いた超解像トラッピング

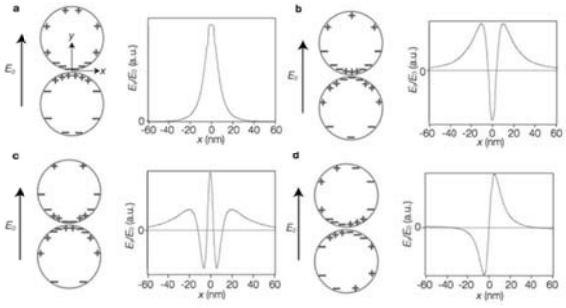


図１　各モードにおける電荷密度分布(左図)とｘ軸方向の電場分布(右図)．それぞれ、(a) 双極子，(b) 四重極子，(c) 六重極子，(d) 四重極子モードの反対称モードの結果．

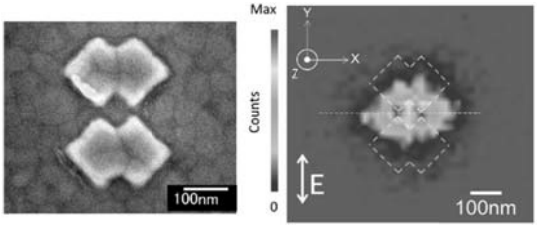


図２　ダブルナノギャップ構造の SEM 像（左図）とナノギャップに捕捉された単一ナノ粒子（粒径 100nm）の位置揺らぎの 2 次元ヒストグラム．

集光レーザーを用いた光トラッピングでは、その回折限界によりナノスケールで二つのトラップサイトを生成することは困難である。しかしながら、局在プラズモン場のナノスケールでの高い局在性を利用した光トラッピングにおいて、ナノスケールで分離したトラッピングサイトを生み出すことができると考えられる。本研究では、100 nm以下に二つのトラッピングサイトを生成するために、二つのナノギャップを持つダブルナノギャップ構造を作製し（図２左図)、二つのトラッピングサイトを観察するため、本構造を用いた単一ナノ粒子のプラズモントラッピングの実験を行った。図２右図はダブルナノギャップ構造上で捕捉された粒径100 nmの単一ナノ粒子の2次元位置ゆらぎヒストグラムを示しており、トラッピングサイトがX軸方向に広がりながらもギャップ近傍において２つに分離（ギャップ幅：80 nm）している様子が確認できる。この結果は、回折限界を遥かに超える間隔でナノ粒子をトラップできる可能性を示唆しており、精密なナノ粒子の位置制御を実現できる可能性を示唆している。

(c)　多重極子プラズモンモードの選択励振

金属ナノ粒子に形成するプラズモンモードには、双極子モードに加え多重極子モードが存在する。多重極子モードは、双極子モードに比べて放射損失が小さいほか、双極子モードとの干渉からFano共鳴が見られるなど興味深い特徴を有しており、近年注目を集めている。しかし、入射平面波と多重極子モードの電磁界の対称性は異なり、多重極子モードの励振は簡単ではない。サンプル形状の対称性を下げる、もしくは光照射の方向を斜めや横方向とするなど工夫が必要であり、顕微鏡下での単純な研究は困難である。

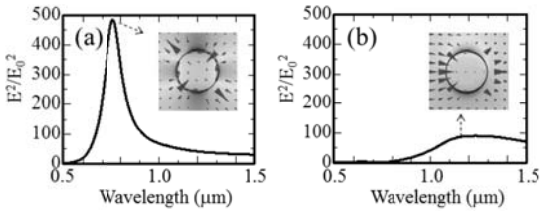


図３　金ナノ円板(直径:400nm, 厚み:30nm)近傍の近接場スペクトルと電磁界分布(色:紙面垂直方向の磁界、矢印:電界ベクトル). (a)四重極モードに合致したベクトルビームを照射した場合. (b)直線偏光の平面波を照射した場合.

そこで、本研究では、高い対称性を有するサンプルでも垂直上方からの光照射で多重極子モードを励振できる手法を考案した。鍵となるのは、多重極子モードと対称性の合致するベクトルビームを照射することである。本方法の有効性を検討するため、有限要素法に基づく数値シミュレーション解析を行った。図３に、金ナノ円板の垂直上方より光照射を行った場合の近接場スペクトル、および近傍の電磁界分布を示す。(a) 四重極子モードに合致した対称性を有するベクトルビームを照射した場合、760nm 付近にプラズモン共鳴ピークが現れ、ピーク波長での電磁界分布は四重極子モードの分布を示した。これに対して、(b) 直線偏光の平面波を照射した場合、1200nm 程度にピークをもつ幅広いスペクトルが得られ、電磁界分布は双極子モードの分布を示した。ここで注目すべきは、(a)の場合にベクトルビームが四重極子モードを選択的に励振している点である。本方法により、四重極子モードのみを純粋に取り扱うことが可能になった。より高次の多重極モードについても、適切なベクトルビームを選ぶことで選択的な励振が可能であることも確認している。今後は、本方法を応用し、多重極モードを利用したプラズモン研究や光反応場の実現を行っていきたい。

(d)　テーパファイバ結合トロイド共振器を介した高効率局在プラズモン励起による第二高調波発生

光と金属ナノ構造との相互作用により金属ナノ構造の表面近傍に入射光の電場より遙かに強い光局在場（局在表面プラズモン）が生じ、この光局在場を利用した光反応の増強効果が様々な分野で研究されている。しかし、局在プラズモンを励起させる際に、伝搬光のモード断面積と金属ナノ構造サイズとの間のミスマッチにより、伝搬光を金属ナノ構造に効率よく結合させる事は困難である。この問題に対して、高 Q 値微小共振器を介す事により、局在プラズモン共鳴と共振器の共鳴効果によって、金属ナノ構造のナノメートルスケールの微小空間に100%の光結合効率で全入射光エネルギーを集光する事が可能となる。本年度は、金属ナノ構造中に実際に高強度のプラズモン場が発生する事を実験的に検証するため、テーパファイバ結合微小球共振器と金属ナノ構造（金コート AFM チップ）間の高効率光結合による金コート AFM チップからの第二高調波発生(SHG)ついて研究を行った（図４）。その結果、微弱な CW レーザー励起（波長：776 nm, 強度：3.6kW/cm^2）にも関わらず、金コートチップから励起光の半分の波長である388 nm 付近において明瞭な発光ピークを確認した。また、入射励起光の偏光方向を90° 回転させたところ、チップからの SHG 光が消失した。これらの結果は、テーパファイバ結合微小球共振器を介して金コート AFM チップに誘起された高強度の局在プラズモン場によって、微弱な CW 励起でも非線形な現象である SHG が観測された事を示唆している。

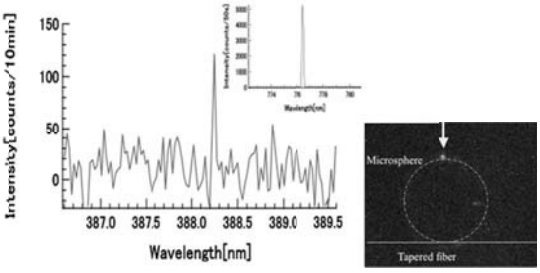


図４　左図：金コートチップからの SHG 信号のスペクトル．挿入図は励起光の散乱スペクトル．右図：テーパファイバ結合微小球を介した金コートチップからの散乱像（白矢印）.

(e)　TiO_2基板上の単一CdSe/ZnS量子ドット発光特性

量子ドットは蛍光標識や太陽電池等の光・電子デバイスを構成する新規ナノ材料として広く注目されている。しかし、単一量子系特有の発光明滅現象による発光効率の減少が問題となっており、この現象の機構解明や抑制が課題となっている。この挙動は光励起キャリアの基板表面等のトラップ準位への捕捉によって起きるため、量子ドットの置かれた基板状態に強く依存する事が知られている。本研究では、産業的に重要な基板の一つである TiO_2基板に着目し、基板へのニオブ（Nb）ドープ量に依存した単一量子ドットの振る舞いについて測定を行った。図５(A)は、各基板上での量子ドットの発光強度時間変化を示している。結果から、TiO_2 基板上(b)では、ガラス基板上(a)に比べて発光強度の減少と発光明滅現象が確認できるが、Nb ドープ TiO_2 基板(c) では、ガラス基板や TiO_2基板に比べ、若干の発光強度の上昇と発光明滅現象の抑制が確認できる。また、光子検出時間差（PIT）法による測定結果（図５（B））から、Nb ドープ TiO_2基板(b)では、発光明滅現象の抑制に伴い、トラップ状態からの回復レート(遅い減衰成分)が速くなってい

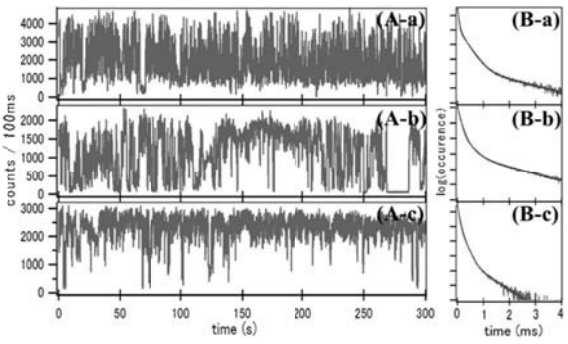


図５　各基板上における測定結果. A: 発光強度時間変化, B: PIT 測定結果.(a: ガラス基板, b: TiO_2 基板, c: Nb ドープ TiO_2 基板).

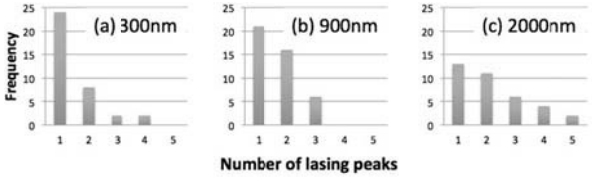


図６　各欠陥サイズにおけるレーザー発振モード数のヒストグラム．欠陥サイズ：(a)300, (b)900, (c)2000nm.

ることが分かる。これらの結果は、基板の電荷密度の違いにより、量子ドット−基板間の電荷移動レートの変化が量子ドットの発光特性に対して重要な役割を果たしていることを示唆している。

（f）酸化亜鉛ナノ粒子フィルム内欠陥を用いたランダムレーザー発振ピーク数制御

本研究では、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中に誘起される局在モードを制御した新しいランダムレーザー発振の提案を行っている。本手法では、均一化したナノ粒子散乱体のミー共鳴により局在周波数を制御するとともに、意図的に導入した微粒子（欠陥）により局在位置を同時に制御する事が可能となる。これまでに均一化した酸化亜鉛（ZnO）ナノ粒子散乱体と高分子微粒子を用いて作製したランダム構造中においてレーザー発振を誘起したところ、欠陥において、少数モードかつ低しきい値の新規なランダムレーザー発振が誘起される事を示した。本年度は特に、導入する欠陥微粒子サイズに対するランダムレーザー発振特性の変化について検証を行った（図６）。その結果、欠陥サイズの現象とともに現れる発振ピーク数が減少する一方で、発振波長やしきい値に変化が現れない事を確認した。この結果は、発振波長やしきい値に関しては散乱体の共鳴特性が支配的な役割を行っている一方で、レーザー発振モードが誘起される確率は欠陥サイズに依存して変化しているものと理解する事が出来る。

３．今後の研究の展望

本研究分野では現在、科学研究費課題として、「もつれ合い局在プラズモンによる超高効率２光子反応プロセス」、「プラズモン局在場による放射圧クーリング」、「金属表面ラフネス内の欠陥領域を利用したプラズモン制御技術の開発」、「不規則構造を利用した高効率光捕集構造の開発」、「１分子光捕捉を目指したプラズモニックナノ構造の作製」の研究を遂行中である。これらのプロジェクトの展開として、(a)テーパファイバ結合微小球・トロイド構造を用いた光子制御デバイスの開発、(b)輻射場を制御した単一分子の分光計測、(c)もつれ合い光子を用いた量子リソグラフィ要素技術の開発、(d)高空間分解分光イメージングシステムの構築、(e)単一光子制御デバイスの作製と特性解析、(f)ナノ構造体による光制御技術の開発、(g)光ナノ計測を用いた微粒子間相互作用力測定、(h)光の偏光・位相制御によるプラズモンモード制御、等の研究テーマを遂行する予定である。

４．資料

4.1　学術論文等

１）H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki: “Low-threshold and quasi-single-mode random laser within a submicrometer-sized ZnO spherical particle film”, Appl. Phys. Lett. 102 : 061110/1-061110/4 (2013).

２）T. Chiba, J. Qi, H. Fujiwara, and K. Sasaki: “Analysis of Trap State Dynamics of Single CdSe/ZnS Quantum Dots on an Indium Tin Oxide Thin Film with Applying External Electric Field”, J. Phys. Chem. C. 117 : 6/2507-2510 (2013).

3） H. Fujiwara, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, K. Sasaki: “Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film”, Proc. SPIE-Int. 8599, 859912 (2013).

4） F. Ren, K. Kitajima, H. Takashima, H. Fujiwara, and K. Sasaki: “Second harmonic generation from the top of an Au-coated tip via a tapered fiber coupled microsphere resonator”, Proc. SPIE-Int. 8463, 846305 (2012).

5） T. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi, and K. Sasaki: “Experimental evaluation of diffusion constant in a thin polymer film by triplet lifetime analysis of single molecules”, J. Photochem. Photobiol. A 238, 24-28 (2012).

6） Y. Tanaka, A. Sanada, and K. Sasaki: “Nanoscale interference patterns of gap-mode multipolar plasmonic fields”, Sci. Rep. **2**, 764 (2012).

7） N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijiro, K. Sasaki, and Y. Osada: “Nanopattern fabrication of gold on hydrogels and application to tunable photonic crystal”, Adv. Mater. 24, 5243-5248 (2012).

4.2　講演

ａ．招待講演

１） 笹木敬司*「Nanoscale Interference Patterns of Gap-Mode Multipolasr Plasmonic Fields」、1st Forum on Environmental Nanotechnology、Harbin Institute of Nanotechnology（2012-08）

２） 藤原英樹*「微小共振器構造を用いた光増強反応場の構築」、第2回光科学異分野横断萌芽研究会、岡崎コンファレンスセンター（2012-8）

３） 笹木敬司*「プラズモニックナノ構造による光マニピュレーション」、文部科学省「物質・デバイス領域共同研究拠点」第２回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、北海道大学電子科学研究所（2012-11）

４） 藤原英樹*「ZnO ナノ粒子薄膜からの疑似単一モードランダムレーザー発振」、2013年 日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス（2013-3）

５） 笹木敬司*「デザインされたプラズモン場によるナノマニピュレーション」、2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

ｂ．一般講演

１） 川越寛之，石田周太郎，榊原陽一，面田恵美子，片浦弘道，西澤典彦「高出力スーパーコンティニューム光源を用いた波長1.7um帯超高分解能OCTの高感度・高進達化」、2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

２） 酒井恭輔*，山本岳明，野村健介，田中嘉人，笹木敬司「ベクトルビームを用いた多重極プラズモンモードの励振」、2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

３） 煮雪 亮*，石川 善恵，越崎 直人，辻 剛志，藤原 英樹，笹木 敬司「酸化亜鉛ナノ粒子フィルムにおける単一モードランダムレーザー発振の実現」、2013年第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

４） 西島喜明*，藤原英樹，Khurgin Jacob，Rosa Lorenzo，Juodkazis Saulius「周期／ランダム配列におけるプラズモン共鳴とラマン特性」、2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

５） 高島秀聡*，芳任，田中嘉人，藤原英樹，笹木敬司「ファイバ-微小球共振器に結合した金属ナノ構造体からの非線形発光」、2013年 第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学（2013-3）

６） 西澤典彦*，石田周太郎「スーパーコンティニューム光源を用いた超高分解能３次元光断層計測」、平成２４年度 物質・デバイス領域共同研究拠点 特定研究[A-1] 公開ワークショップ、大阪大学 産業科学研究所（2013-2）

７） 笹木敬司*「金属ナノ構造と微小共振器を結合した高効率光採集システム」、平成24年度 特定研究課題（A-1） ワークショップ、大阪大学産業科学研究所（2013-2）

８） N. Nishizawa*, S. Ishida, M. Hirose, S. Sugiyama, T. Inoue, Y. Mori, K. Itoh, and H. Matsumura「Ultrahigh-resolution optical coherence tomography imaging of protein crystals using gel inclusion technique」、SPIE Photonics West 2013、The Moscone Center（2013-2）

９） H. Fujiwara*, R. Niyuki, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, T. Tsuji, and K. Sasaki「Quasi-single-mode random lasing within a ZnO nanoparticle film」、SPIE Photonics West 2013、The Moscone Center（2013-2）

１０）K. Sasaki*, A. Sanada, and Y. Tanaka「Nanoscale interference patterns of gap-mode multiplier plasmonic fields」、SPIE Photonics West 2013、The Moscone Center（2013-2）

１１）S. Ishida*, H. Kawagoe, M. Aramaki, Y. Sakakibara, E. Omoda, H. Kataura, and N. Nishizwa1「Ultrahigh resolution optical coherence tomography using high power fiber laser supercontinuum at 1.7 um wavelength region」、SPIE Photonics West 2013、The Moscone Center（2013-2）

１２）石田周太郎*「Three-dimensional ultrahigh-resolution optical coherence tomography imaging of lung tissues」、SPIE Photonics West 2013、The Moscone Center（2013-2）

１３）東優磨，辻剛志，辻正治，藤原英樹，石川善恵，越崎直人「液中レーザー溶融法によるサブミクロン真球粒子の作製サブミクロンサイズ原料からのアプローチ」、レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会、姫路商工会議所（2013-1）

１４）長尾優樹*，斉君，千葉孝志，藤原英樹，笹木敬司「ITO基板上の単一CdSe/ZnS量子ドットの発光特性解析」、第48回応用物理学会北海道支部合同学術講演会、釧路市生涯学習センター まなぼっと幣舞（2013-1）

１５）煮雪亮*，辻剛志，藤原英樹，笹木敬司「ZnOナノ粒子フィルムにおけるランダムレーザー発振特性」、第48回応用物理学会北海道支部合同学術講演会、釧路市生涯学習センター まなぼっと幣舞（2013-1）

１６）F. Ren*, H. Takashima, H.Fujiwara, K. Sasaki「Second harmonic generation by an efficient localized plasmon excitation via a tapered fiber-coupled microresonator」、The 13th RIES-Hokudai International Symposium [ritsu] Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project、Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo（2012-12）

１７）Y. Tanaka*, K. Sasaki「Plasmonic trapping with small arrays of gold nanoblock pairs」、The 13th RIES-Hokudai International Symposium [ritsu] Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project、Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo（2012-12）

１８）小松聖矢*、田中嘉人、藤原英樹、笹木敬司「プラズモン増強場の高空間分解分光イメージングシステムの開発」、日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2012、タワーホール船堀（2012-10）

１９）近藤圭*、田中嘉人、藤原英樹、笹木敬司「擬イソシアニン色素分子を吸着した金属ナノ構造からのプラズモン増強非線形発光」、日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2012、タワーホール船堀（2012-10）

２０）田中嘉人*、真田彬央、笹木敬司「ギャップモード局在プラズモンのナノスケール干渉パターン」、2012年秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北

地区（2012-9）

２１）煮雪亮*、辻剛志、藤原英樹、笹木敬司「酸化亜鉛ナノ粒子フィルム内欠陥を用いたランダムレーザー発振」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２２）兼田翔吾*，田中嘉人，笹木敬司「プラズモントラッピングのナノスケール2次元マッピング」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２３）辻剛志*，東優磨，辻正治，藤原英樹，石川善恵，越崎直人「液中レーザー溶融法によるサブミクロンサイズ真球粒子の作製:サブミクロンサイズ原料からのアプローチ」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２４）長尾優樹*，斉君，千葉孝志，藤原英樹，笹木敬司「ITO基板上の単一CdSe/ZnS量子ドット発光特性の電場依存性」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２５）野村健介*，酒井恭輔，田中嘉人，笹木敬司「金属ナノギャップ周期構造の光学特性IⅡ - 固有モードと分散関係 -」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２６）K. Sakai*, K. Nomura, Y. Tanaka and K. Sasaki「Near-field optical response of periodically arrayed plasmonic nanogap antennas」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２７）酒井恭輔*，野村健介，田中嘉人，笹木敬司「金属ナノギャップ周期構造の光学特性I - ユニット形状依存性 -」、2012年 秋季 第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学城北地区（2012-9）

２８）K. Sakai*, K. Nomura, Y. Tanaka, K. Sasaki「Strong field enhancement of periodically-arrayed gap-mode nanoantennas」、Photon12、Durham University, Durham, UK（2012-9）

２９）F. Ren*, K. Kitajima, H. Takashima, H. Fujiwara, and K. Sasaki「Second harmonic generation from the top of an Au-coated tip via a tapered fiber coupled microsphere resonator」、SPIE Optics + Photonics、San Diego Convention Center（2012-8）

３０）K. Sakai*, K. Nomura, Y. Tanaka, K. Sasaki「Periodically-arrayed Plasmonic Nanogap Antenna」Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion（第６６回山田コンファレンンス)、The National Museum of Emerging Science and Innovation (Miraikan) in Tokyo（2012-6）

３１）K. Sasaki*「Single-Nano-lmaging of Gap-Mode Multipolar Plasmonic Fields」、Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion（第６６回山田コンファレンス)、The National Museum of Emerging Science and Innovation (Miraikan) in Tokyo（2012-6）

4.3 特許

１）藤原英樹*、笹木敬司、辻剛志、越崎直人、石川善恵「ランダムレーザー素子及びその製造方法」国内特許、2012-183134（2012）

4.4 共同研究

１）三澤 弘明、福井 孝志、西井 準治、笹木 敬司、村越 敬、上野 貢生、松尾 保孝（低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業（文部科学省））：「光アンテナ搭載高効率光電変換システム研究拠点の整備構想」、2010 年度～、ハブ拠点との連携によって、低炭素社会に貢献する次世代太陽光発電のための新規な光電変換材料およびデバイス研究を推進することを目的とする。（2012）

２）辻剛志（九大先導研）「均一化ナノ粒子を用いたランダムレーザー発振制御に関する研究」(2012 年 9 月～現在)

３）越崎直人、石川善恵（産総研）「サブミクロン球状粒子のランダムレーザー応用に関する研究」(2012 年 10 月～現在)

4.5 予算獲得状況（研究代表者、分類、研究課題、期間）

１）笹木敬司：基盤研究（A)「もつれ合い局在プラズモンによる超高効率２光子反応プロセス 」2011～2013年度

２）笹木敬司：萌芽研究「プラズモン局在場による放射圧クーリング」2011～2012年度

３）藤原英樹：若手研究Ａ「金属表面ラフネス内の欠陥領域を利用したプラズモン制御技術の開発」2010～2012年度

４）藤原英樹：萌芽研究「不規則構造を利用した高効率光捕集構造の開発」2012～2013年度

５）田中嘉人：科研費 特別研究員奨励費「プラズモニックアレイによるナノ空間光マニピュレーション」2012～2014年度

4.6 社会教育活動

ａ．公的機関の委員

１）笹木敬司:日本学術振興会科学研究費委員会 専門委員(2009年12月01日～2012年11月30日))

２）笹木 敬司 ：科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CREST)領域アドバイザー （2008年05月26日～2014年03月31日）

３）笹木敬司：日本学術振興会産学協力研究委員会「フォトニクス情報システム第179委員会」委員 （2006年04月01日～2016年03月31日）

ｂ．国内外の学会の役職

１）笹木敬司 ：応用物理学会刊行委員 （2012年03月12日

～現在）
2）笹木敬司 : 日本分光学会北海道支部長 （2011年04月01日～2013年03月31日）
3）藤原英樹 : 応用物理学会 北海道支部幹事（2012年4月～2014年3月）

c．兼任・兼業

1）笹木 敬司 : 電気通信大学 レーザー次世代研究センター 共同研究員 （2008 年 04 月 01 日～2014 年 03 月 31 日）

d．新聞・テレビ等の報道

1）藤原 英樹 :「酸化亜鉛粒子を用いた発振特性に優れたランダムレーザー素子を開発」、産総研プレス・日経電子版・マイナビ・nanotech Japan（2013）
2）藤原 英樹 :「ランダムレーザー素子に酸化亜鉛のサブマイクロ粒子」、日刊工業新聞、21面（2013）
3）藤原 英樹 :「発振特性優れるランダムレーザー素子開発ZnO粒子利用」、化学工業日報、8面（2013）

e．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1）情報科学研究科、電子情報工学演習Ⅱ、笹木 敬司、2012年10月01日～2013年03月31日
2）工学部、電磁気学、藤原 英樹、2012年10月01日～2013年03月31日
3）情報科学研究科、光情報システム学特論、笹木 敬司、2012年10月01日～2013年03月31日
4）全学共通、全学教育科目「環境と人間：ナノって何なの？最先端 光・ナノテク概論」、藤原 英樹、2012年06月22日
5）情報科学研究科、情報エレクトロニクス特別研究第二、笹木 敬司、2012年04月01日～2013年03月31日
6）情報科学研究科、情報エレクトロニクス特別演習、笹木 敬司、2012年04月01日～2013年03月31日
7）情報科学研究科、情報エレクトロニクス特別研究第一、笹木 敬司、2012年04月01日～2013年03月31日
8）工学部、光エレクトロニクス、笹木 敬司、2012年04月01日～2012年09月30日
9）情報科学研究科、電子情報工学実験III、酒井 恭輔、2012年4月1日～2012年9月30日
１０）情報科学研究科、電子情報工学実験IV、酒井 恭輔、2012年10月1日～2013年3月31日
１１）情報科学研究科、電子情報工学実験VI、藤原 英樹、2012年10月1日～2013年3月31日

f．ポスドク・客員研究員など

・ポスドク（２名）：
1）高島秀聡（電子科学研究所学術研究員）
2）田中嘉人（電子科学研究所博士研究員）

g．修士学位及び博士学位の取得状況

修士学位（３名）：
1) 兼田翔吾:「局在プラズモンによるナノ粒子光トラッピングの ポテンシャル解析に関する研究」
2) 小松聖矢:「プラズモンモード干渉による光局在スポットマニピュレーション」
3) 近藤圭 :「局在表面プラズモンによる 色素分子の非線形蛍光増強に関する研究」

光量子情報研究分野

教　授　竹内繁樹（京大院、理博、2007.6～）
准教授　辻見裕史（北大院、理博、2007.6～）
助　教　岡本　亮（北大院、工博、2007.8～）
助　教　藤原正澄（阪市大院、理博、2009.1～）
博士研究員　趙　洪泉（中国科学院、工博、2009.4～）
博士研究員　岡野真之（京大院、理博、2010.4～）
博士研究員　Shanthi Subashchandran（Anna Univ., India, Ph.D., 2010.4～2012.9.30）
博士研究員　小野貴史（広大院、理博、2010.8～）
外国人客員研究員　Mohamed Almokhtar（2012.11.1～）
院　生
博士課程
谷田真人、田中　陽、柳澤　朋李
修士課程
横井宇慧、大山悟史、上岡俊也、江藤 祐、最上　超

１．研究目標

本研究分野では、光子１粒１粒を発生させ、その状態間の量子相関を自在に制御することで、これまでの「光」を超える「新しい光」の実現と応用について実験的な研究を行っている。光子を自在に制御、検出するために、ナノスケールの微小光デバイスの研究と、その光量子デバイスや単一光子源の実現について研究している。また、応用としては、光子を操る量子コンピュータ・光量子回路のほか、通常の光の限界を超えた「光計測」、「光リソグラフィー」の研究に主に実験的に取り組んでいる。また、量子コンピュータや量子暗号通信の実現に向けて、量子力学的なもつれ合いをもつ光子対の発生や制御、高効率な光子検出装置の開発、光子情報処理システムのプロトタイプの構築に取り組んでいる。

また、物質が相転移を起こすときには、その物質に隠れていた特性が顕在化する。この顕在化した特性の動的な原因を究明することにより、高機能特性を持つ電子材料を創世する設計指針を得ることも目的としている。

２．研究成果

(a)　適応的（アダプティブ）な量子状態推定の実証

できるだけ少ない回数の測定によって、正確に量子状態を推定することは、量子情報技術はもちろん、微弱光計測などにおいても非常に重要である。この問題に対して、量子1つ1つの計測結果に応じて毎回「測定方法」を最適化する、適応的（アダプティブ）な推定の理論が電気通信大学の長岡浩司教授らによって提案され、大阪大学の藤原彰夫教授らによって、その最適性（強一致性、漸近有効性）が証明されていた。

今回、藤原グループと共同で、この「適応量子状態推定」の実証に、光子を用いて初めて成果した(Phys. Rev. Lett. **109**, 130404 (2012))。実験では、パラメトリック下方変換を用いた伝令付き単一光子源から射出された光子を、ある特定の直線偏光状態に準備し、その偏光角度の推定を行った。光子300個に対する測定を500回繰り返し行い、その実験データを解析した結果、適応量子状態推定の最適性(強一致性、漸近有効性）を厳密に確認した。この適応量子状態推定は、従来法の量子状態トモグラフィーよりも効率的な状態推定が可能なことがわかっており、今後、量子情報処理・通信や量子メトロロジーといった広い領域にわたって役立つことが期待される。

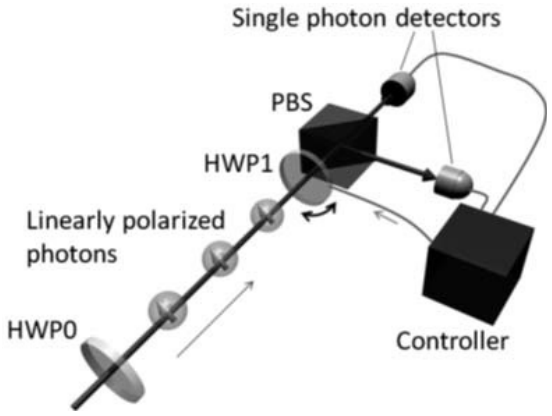


図１：適応量子状態推定の実験系

(b)　モノサイクル量子もつれ光子対光源に向けた超広帯域パラメトリック蛍光対の実現

モノサイクル量子もつれ光子対とは、光が1周期振動する程度の極短時間内に、同時に2つの光子が存在する状態である。我々は、この新規な光状態の実現を目指し、パラメトリック蛍光対の広帯域化に取り組んできた(Opt. Express **20**, 13977-13987 (2012))。今回、物質・材料研究機構との共同研究により、10%チャープ分極反転デバイスを作製し、世界最大の帯域（820nm, 周波数194 THz）をもつパラメトリック蛍光対の発生に成功した(Opt. Express **20**, 25228-25238 (2012))。　昨年度、南京大学との共同研究により開発に成功していた超伝導ナノワイヤ単一光子検出器により計測した、パラメトリック蛍光対の周波数スペクト

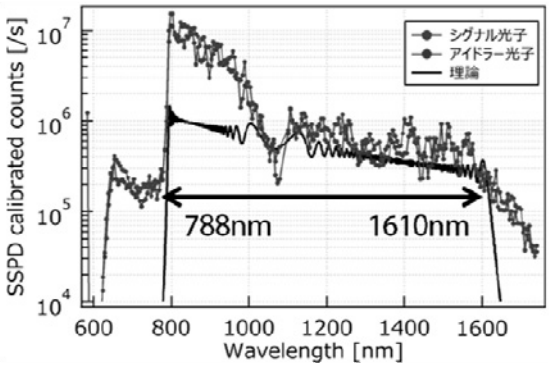


図２：超広帯域パラメトリック蛍光対の周波数スペクトル

ルを図2に示す。励起光と非同軸方向に発生した2光子がともに波長788nmから1610nmまで1オクターブに渡る、超広帯域光源の実現に成功した。適切なスペクトル位相補償をした場合に、4.4 フェムト秒（理論計算）というモノサイクルに近い相関時間を持つ光状態を達成できる。これにより、応用として0.5ミクロンという世界最高の深さ分解能を持つ量子光コヒーレンストモグラフィの実現などが期待できる。

(c) ナノ光ファイバとダイヤモンドナノ結晶の結合による単一光子デバイスの実現

光子と半導体量子ドットなどの異種量子を強く結合させるためのデバイスとして、直径が光の波長以下になるまでテーパー状に引き延ばした光ファイバ（ナノ光ファイバ）がある。ナノ光ファイバは単一発光体と強く結合するため、例えば、これら単一発光体からの発光を非常に効率よくシングルモード光ファイバネットワークに導くことが可能となり、光量子情報通信における光源の役割を担う単一光子源デバイスへと応用可能である。これまでに我々は、このナノ光ファイバを用いて、その上に配置された単一の量子ドットからの全発光量の 7.4%もの発光を光ファイバに結合可能な事を示してきた（Nano Lett. 11, 4362-4365 (2011)）。しかしながら、この実験に用いられたコロイド型量子ドットは顕著な蛍光の明滅（ブリンキング）や広い発光線波長幅のために、現実の光量子回路に組み込むことは困難であった。今回、我々はこれらの問題を持たない有望な単一発光体として、単一窒素欠陥（NV）中心を含むダイヤモンドナノ結晶とナノ光ファイバの結合に成功した（Opt. Express 20(10), 10490-10497 (2012)）。その結果、単一 NV 中心から毎秒 689,000 個の光子をシングルモード光ファイバに結合する事に成功した。これは単一 NV 中心から光ファイバに結合した値として世界最大の値である。

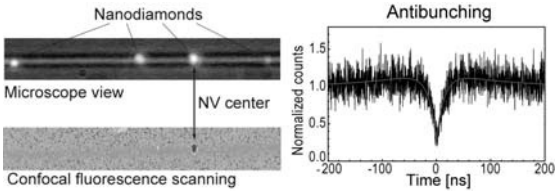


図３：ナノ光ファイバ上に配置された NV 中心と単一 NV 中心からの単一光子発生を示すアンチバンチング

(d) $SrTiO_3$におけるブロード・ダブレット

$SrTiO_3$の量子常誘電状態（双極子・双極子相互作用と量子ゆらぎが拮抗する臨界状態）だけに、ブロード・ダブレット（BD）という光散乱ピークが特異的に出現する。このBDの物理的起源は第二音波（フォノンの粗密波）であるという説がある[1,2] 。その一方、我々は、$SrTiO_3$の量子常誘電状態は一様な状態では無く、母体は常誘電状態であるが、その中に島状に点在する強誘電領域が存在し、BD の物理的起源は、この強誘電領域を伝搬する横波音響フォノンであるという説を提唱している[3] 。

図４は、温度16.5Kで一軸性圧力下σ=19.4kgf/mm^{2}で得た光散乱スペクトルで、BD の強度が一致するようVV偏光特性のスペクトルを6.6倍して（赤色の実線）、HHのもの（黒色の実線）と重ねた図である。図から縦波音響モードLAの強度は両偏光で極端に異なっていることが分かる。したがって、LAは粗密波であるからBD は粗密波ではないことを、この図は明確に示めしている。つまり、BD が第二音波であるとする説が終焉を迎えたことになる。

[1] B. Hehlen *et al*., PRL 75 (1995) 2416.
[2] A. Koreeda *et al.*, PRL 99, 265502 (2007).
[3] Y. Tsujimi and M. Itoh, JKPS 51, 819 (2007).

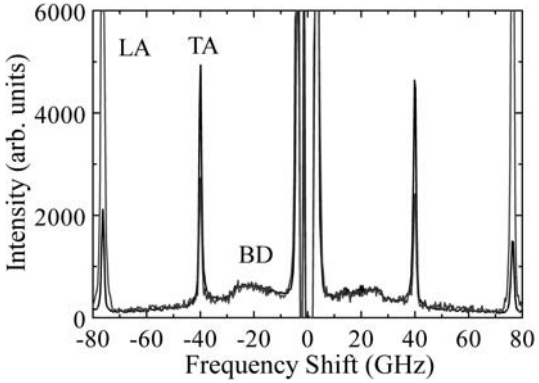


図４：一軸性圧力下でのスペクトル偏光特性

３．今後の研究の展望

本研究分野では現在、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業のプロジェクト「モノサイクル量子もつれ光の実現と量子非線形光学の創成」、ならびに新学術領域研究「量子サイバネティクス」の計画研究「光量子回路による量子サイバネティクスの実現」、科学研究費課題として、「ダイヤモンド結晶欠陥をλ型原子として利用した、単一光子の高効率量子メモリの実現」、「非蛍光分子のための輻射場制御型光吸収単一分子分光法の開拓」、「一軸性圧力誘起量子常誘電相における時空間スケーリング」を実施している。これらのプロジェクトの展開として、(a) テーパファイバ結合微小球を用いた単一光子制御研究、(b) 光量子回路の高度化と応用、(c) パラメトリック蛍光対を用いた新光子源の開発（d) 単一発光体の精密分光計測、(e) あらたな光子検出器の開発と応用（f) もつれ合い光子の極限計測への応用などの研究テーマを遂行する予定である。また、量子相転移に関連して、量子常誘電体が示す特異な異常現象と、それをモディファイした物質で発現する超伝導状態とを、時空間スケーリングの観点から統一的に解釈して行く。さらに、磁性体で見られる量子臨界現象との関わりを追求する。

4．資料

4.1　学術論文等

1）T. Schröder, M. Fujiwara, T. Noda, H.Q. Zhao, O. Benson and S. Takeuchi : “A nanodiamond – tapered fiber system with high single-mode coupling efficiency as key element for integrated quantum technology and nanophotonics”, Opt. Exp., 20 (10) : 10490-10497 (2012).

2）T. Chiba, H. Fujiwara, J. Hotta, S. Takeuchi and K. Sasaki : “Experimental evaluation of diffusion constant in a thin polymer film by triplet lifetime analysis of single molecules”, J. Photochem. Photobiol. A, 238 : 24-28 (2012).

3）M. Okano, R. Okamoto, A. Tanaka, S. Subashchandran and S. Takeuchi : “Generation of broadband spontaneous parametric fluorescence using multiple bulk nonlinear crystals”, Opt. Exp., 20 (13) : 13977-13987 (2012).

4）M. Tanida, R. Okamoto and S. Takeuchi : “Highly indistinguishable heralded single-photon sources using parametric down conversion”, Opt. Exp., 20 (14) : 15275-15285 (2012).

5）H.Q. Zhao, M. Fujiwara and S. Takeuchi : “Suppression of fluorescence phonon sideband from nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals by substrate effect”, Opt. Exp., 20 (14) : 15628-15635 (2012).

6）M. Fujiwara, T. Noda, A. Tanaka, K. Toubaru, H.Q. Zhao and S. Takeuchi : “Coupling of ultrathin tapered fibers with high-Q microsphere resonators at cryogenic temperatures and observation of phase-shift transition from undercoupling to overcoupling”, Opt. Exp., 20 (14) : 19545-19553 (2012).

7）H.Q. Zhao, M. Fujiwara and S. Takeuchi : “Effect of substrates on the temperature dependence of fluorescence spectra of nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals”, Jpn. J. Appl. Phys., 51 (9) : 090110 (2012).

8）R. Okamoto, M. Iefuji, S. Oyama, K. Yamagata, H. Imai, A. Fujiwara and S. Takeuchi : “Experimental demonstration of adaptive quantum state estimation”, Phys.Rev.Lett., 109 (13) : 130404 (2012).

9）M. Furuhashi, M. Fujiwara, T. Ohshiro, K. Matsubara, M. Tsutsui, M. Taniguchi, S. Takeuchi and T. Kawai : “Embedded TiO_2 waveguides for sensing nanofluorophores in a microfluidic channel”, Appl.Phys.Lett., 101 (15) : 153115 (2012).

10）A. Tanaka, R. Okamoto, H.H. Lim, S. Subashchandran, M. Okano, L. Zhang, L. Kang, J. Chen, P. Wu, T. Hirohata, S. Kurimura and S. Takeuchi : “Noncollinear parametric fluorescence by chirped quasi-phase matching for monocycle temporal entanglement”, Opt.Exp., 20 (23) : 25228-25238 (2012).

11）T. Yanagisawa, Y. Tsujimi and M. Iwata: “Photo-Induced Phenomena in $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$”, Ferroelectrics 429 103-109 (2012).

12）I. Kusunoki, Y. Tsujimi and M. Iwata: “Low frequency optical phonons in $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$”, Ferroelectrics 433 34-40 (2012).

13）Y. Tsujimi, H. Minaki and H. Uwe: “Light Scattering Study in $SrTiO_3$ under Uniaxial Pressure”, Ferroelectrics 430 50-56 (2012).

4.2　総説・解説・評論等

1）藤原正澄、竹内繁樹：「ナノテーパ光ファイバを駆使した光量子デバイス」、化学工業、63 (9) : 25-30 (2012) .

2）竹内繁樹、岡本亮、岡野真之、Subashchandran Shanthi, 田中陽:「分極反転光デバイスによる新しい光量子科学-モノサイクル量子もつれ光の実現に向けて」、オプトロニクス、31 (371) : 121-125 (2012) .

3）竹内繁樹：「1個の光子で他の光子を制御」、日経エレクトロニクス、1102 : 65-66 (2013) .

4.3　講演

a. 招待講演

ⅰ）学会

1）S. Takeuchi*, R. Okamoto, M. Okano, A. Tanaka, S. Subashchandran, S. Kurimura, N. Nishizawa, J. Chen, P. Wu and T. Hirohata : “Realization of ultra-broadband entangled photons and application to quantum sensing”, Quantum2012, Torino, Italy (2012-05).

2）S. Takeuchi*, R. Okamoto, M. Okano, A. Tanaka, S. Subashchandran, S. Kurimura, N. Nishizawa, J. Chen, P. Wu and T. Hirohata : “Realization of ultra-broadband entangled photons and application to quantum sensing”, 21th International Laser Physics Workshop, Calgary, Canada (2012-07).

3）R. Okamoto*, M. Iefuji, K. Yamagata, H. Imai, M. Fujiwara, H.Q. Zhao, A. Fujiwara and S. Takeuchi : “Demonstration of adaptive quantum estimation with photons”, SPIE Optics＋Photonics ″Quantum Communications and Quantum Imaging X″, California, USA (2012-08).

4）M. Fujiwara*, T. Noda, A. Tanaka, K. Toubaru, H.Q. Zhao and S. Takeuchi: “Efficient coupling of ultrathin tapered fibers with nanomitters and microsphere resonators”, Durham, UK (2012-09).

5）R. Okamoto, M. Iefuji, S. Oyama, K. Yamagata, H. Imai, A. Fujiwara and S. Takeuchi* : “Experimental demonstration of adaptive quantum state estimation”, SPIE Photonics West 2013, California, USA (2013-02).

6）岡野真之*、西澤典彦、栗村直、竹内繁樹：「量子光コヒーレンストモグラフィがよせる分極反転デバイスへの期待」、2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会、厚木市神奈川県 (2013-03) .

7）Y. Tsujimi*：“Broad Doublet Spectra under Uniaxial Stress in $SrTiO_3$”, Joint International Workshop of WFF&WFSO Sapporo, Japan (2013-03)

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1） S. Takeuchi*：“Nano photonics for quantum information science”, RIES-CIS Symposium, Sapporo, Hokkaido (2012-10).

b. 一般講演

i）学会

1）M. Fujiwara*, K. Toubaru, T. Noda, H.Q. Zhao and S. Takeuchi：“″Highly Efficient Coupling of Photons from Single CdSe/ZnS Nanocrystals into Single-Mode Optical Fibers”, CLEO-QELS 2012 (Conference on Lasers and Electro-Optics and Quantum Electronics and Laser Science Conference), CA, USA (2012-05).

2）T. Ono*, R. Okamoto and S. Takeuchi：“Experimental realization of an entanglement microscope”, SPIE Optics＋Photonics ″Quantum Communications and Quantum Imaging X″, California, USA (2012-08).

3）H.Q. Zhao*, M. Fujiwara, T. Schröder, O. Benson and S. Takeuchi：“Toward the realization of efficient indistinguishable single photon sources using diamond NV centers on optical nanofibers”, 12th Asian Quantum Information Science Conference , Suzhou, China (2012-08).

4）小野貴史*、岡本亮、竹内繁樹：「もつれ合い顕微鏡の実現-標準量子限界を超える位相測定感度の応用-」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

5）上岡俊也*、藤原正澄、竹内繁樹：「高効率単一光子源応用を目指したナノ微細加工テーパ光ファイバの作成」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

6）大山悟史*、家藤美奈子、岡本亮、山形浩一、今井寛、藤原彰夫、竹内繁樹：「光子の位相パラメータの適応量子推定実験Ⅱ」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

7）岡野真之*、岡本亮、田中陽、Shanthi Subashchandran、石田周太朗、西澤典彦、竹内繁樹：「量子光断層撮影に向けた二光子量子干渉信号幅の狭窄化と高次分散の影響」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

8）田中陽*、岡本亮、H.H. Lim、岡野真之、S.Subashchandran、栗村直、L.Zhang、L.Kang、J.Chen、P.Wu、廣畑徹、竹内繁樹：「チャープPPSLT素子から発生する広帯域パラメトリック蛍光対の周波数相関測定」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

9）宮本洋子*、尾崎雄亮、竹内繁樹、武田光夫、笹木敬司：「ホログラムシフト法による光子の軌道角運動量もつれ合い状態の検出」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜市、神奈川県（2012-09）.

10）A. Tanaka*, R. Okamoto, H.H. Lim, S. Subashchandran, M. Okano, L. Zhang, L. Kang, J. Chen, P. Wu, T. Hirohata, S. Kurimura and S. Takeuchi：“Spectral properties of ultra-broadband entangled photons generated from chirped-MgSLT crystal towards monocycle entanglement generation”, SPIE Photonics West 2013, California, USA (2013-02).

11）H.Q. Zhao*, M. Fujiwara, M. Okano and S. Takeuchi：“Ultra-high resolution PL measurement of temperature-dependent inhomogeneous broadening of zero-phonon line from NV-center in nanodiamond at cryogenic temperatures”, 日本物理学会第68回年次大会、東広島市、広島県（2013-03）.

12）Y. Tsujimi*, T. Yanagisawa, and T. Mogami: “Photo-Induced Phenomena in $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$”, The 9th Korean Japan Conference on Ferroelectricity, Ulsan (2012-08).

13）辻見裕史*、柳澤朋李、最上透：「一軸性圧力下における$SrTiO_3$のブロードダブレット光散乱スペクトル」、日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学（2012-09）.

14）中村翔太*、辻見裕史：「一軸性圧力下における$SrTiO_3$のブロードダブレット光散乱スペクトルII」、日本物理学会第６８回年次大会、広島大学（2013-03）.

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1） J. Chen, P. Wu, L. Zhang, S. Subashchandran, 藤原正澄*、岡本亮、竹内繁樹：「光子を用いた量子情報素子の実現に関する研究」、第2回物質デバイス共同研究拠点活動報告会、目黒区、東京都（2012-04）.

2） 藤原正澄*、岡本亮、竹内繁樹：「ナノ光ファイバによる単一発光体の高効率検出と単一光子源への応用」、目黒区、東京都（2012-04）.

3） 岡本亮*、竹内繁樹：「経路もつれ合いの付与による伝令付き光量子ゲート」、第26回量子情報技術研究会（QIT26）、福井市、福井県（2012-05）.

4） S. Kurimura*, L.H. Hong, I. Shoji, N. Mio and S. Takeuchi：“Recent progress in Stoichiometric Lithium Tantalate”, NLO50(50 Years of Nonlinear Optics International Symposium, Barcelona, Spain (2012-10).

5） S. Takeuchi*：“Adaptive quantum state estimation”, 「物質・デバイス亮共同研究拠点」第２回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、札幌市、北海道（2012-11）.

6） 岡野真之*、岡本亮、田中陽、Shanthi Subashchandran、石田周太朗、西澤典彦、竹内繁樹：「広帯域パラメトリック蛍光対による量子光断層撮影の分散耐性実証実験」、第27回量子情報技術研究会（QIT27）、横浜市、神奈川県（2012-11）.

7）岡本亮*、家藤美奈子、大山悟史、山形浩一、今井寛、藤原彰夫、竹内繁樹：「適応的な量子状態推定の実証実験」、第27回量子情報技術研究会（QIT27）、横浜市、神奈川県（2012-11）.

8）江藤祐*、岡野真之、田中陽、Shanthi Subashchandran, 岡本亮、Hwan Hong Lim, 栗村直、竹内繁樹：「和周波発生によるパラメトリック蛍光対の時間相関幅測定に向けて」、第27回量子情報技術研究会（QIT27）、横浜市、神奈川県（2012-11）.

9）横井宇慧*、岡野真之、岡本亮、竹内繁樹：「Hong-Ou-Mandel干渉の入射光子レートの影響」、第27回量子情報技術研究会（QIT27）、横浜市、神奈川県（2012-11）.

１０）谷田真人*、小野貴史、岡本亮、竹内繁樹：「複数の量子ゲートからなる光量子回路のエラー解析」、第27回量子情報技術研究会（QIT27）、横浜市、神奈川県（2012-11）.

１１）M. Okano*, R. Okamoto, A. Tanaka, S. Subashchandran, S. Ishida, N. Nishizawa and S. Takeuchi：“Dispersion-tolerant quantum optical coherence tomography by broadband spontaneous parametric fluorescence”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium ″律″[ritsu] joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Hokkaido (2012-12).

１２）M. Tanida*, T. Ono, R. Okamoto, S. Takeuchi：“Implementation of quantum controlled-SWAP operation using a photonic quantum circuit”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium ″律″[ritsu] joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Hokkaido (2012-12).

１３）岡野真之*、岡本亮、竹内繁樹：「量子もつれ光子対による高分解能量子光断層撮影」、北海道大学電子科学研究所平成24年度研究交流会、札幌市、北海道（2013-01）.

１４）A. Tanaka*, R. Okamoto, H.H. Lim, S. Subashchandran, Y. Eto, M. Okano, L. Zhang, L. Kang, J. Chen, P. Wu, T. Hirohata, S. Kurimura and S. Takeuchi：“Ultra-broadband correlated photon spectroscopy towards realization of mono-cycle photonic entanglement”, The 16th SANKEN International Symposium 2013, Ibaraki, Osaka (2013-01).

１５）竹内繁樹*：「量子もつれ光と、物質・材料・生命研究」、平成24年度　物質・デバイス領域共同研究拠点　特定研究[A-1]公開ワークショップ「量子もつれ光を用いた、新しい物質・材料・生命研究の創成」、茨木市、大阪府（2013-02）.

１６）岡野真之*、竹内繁樹、西澤典彦：「高分解能量子コヒーレンストモグラフィ」、平成24年度　物質・デバイス領域共同研究拠点　特定研究[A-1]公開ワークショップ「量子もつれ光を用いた、新しい物質・材料・生命研究の創成」、茨木市、大阪府（2013-02）.

１７）岡野真之*：「量子光断層撮影～もつれ光子対の応用に向けて～」、第14回関西量子情報Student Chapter、豊中市、大阪府（2013-03）.

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

１）竹内繁樹*：「光子量子回路による量子サイバネティクスの実現」、第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

２）竹内繁樹*：「アダプティブ量子推定」、第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

３）竹内繁樹*：「ナノ光ファイバと単一イオンの結合」、第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

４）竹内繁樹*：「まったく異なる物理系による実装の比較を元にした、新規光子量子情報処理の探索」、第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

５）竹内繁樹*：「光子と固体量子ビットの相互量子制御に向けた、ダイヤモンドNV中心に関する共同研究」、第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

６）M. Fujiwara*, K. Toubaru, T. Noda, H.Q. Zhao and S. Takeuchi：“Highly efficient coupling of photons from single nanomitters into single-mode fibers using ultrathin tapered fibers”, 第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

７）H.Q. Zhao*, M. Fujiwara and S. Takeuchi：“Investigation of substrate effect on the zero-photon line of NV cenetrs in nanodiamonds”, 第7回科研費量子サイバネティクス総括班会議、京都市（2012-06）.

８）藤原正澄*、岡本亮、竹内繁樹：「光量子情報処理とナノフォトニックデバイスの開発」、附置研究所間アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ（G１）分科会(信州大学ジョイントシンポジウム)、北佐久郡、長野県（2012-08）.

９）藤原正澄*：「ナノフォトニクスを用いた量子情報デバイス」、平成24年度特定研究課題[A-1]研究集会「光・量子制御とナノ構造体」、茨木市、大阪府（2012-08）.

１０）S. Takeuchi*：“Nano optical fibers for photonic quantum information”, 量子ICTフォーラム・第１回会合, 東京都（2012-10）.

１１）小野貴史*、岡本亮、竹内繁樹：「量子もつれ光子を用いた高感度微分干渉装置の実現」、大阪大学産業科学研究所第68回学術講演会、茨木市、大阪府（2012-11）.

１２）竹内繁樹*：「光を用いた量子計測」、FIRST「量子情報処理プロジェクト」/新学術領域「量子サイバネ

ティクス」全体会議2012、文京区、東京都(2012-12).

１３） 岡本亮*、家藤美奈子、大山悟史、山形浩一、今井寛、藤原彰夫、竹内繁樹：「適応的な量子状態推定の実証実験」、FIRST「量子情報処理プロジェクト」/新学術領域「量子サイバネティクス」全体会議2012、文京区、東京都（2012-12）.

１４） M. Fujiwara*, T. Noda, A. Tanaka, K. Toubaru, H.Q. Zhao and S. Takeuchi：“Fiber-coupled microsphere systems for cavity QED using diamond NV centers”, FIRST「量子情報処理プロジェクト」/新学術領域「量子サイバネティクス」全体会議2012、文京区、東京都（2012-12）.

１５） 小野貴史*、岡本亮、竹内繁樹：「もつれ合い顕微鏡の実現」、FIRST「量子情報処理プロジェクト」/新学術領域「量子サイバネティクス」全体会議2012、文京区、東京都（2012-12）.

4.4 シンポジウムの開催（組織者名、シンポジウム名、参加人数、開催場所、開催期間）

１） 竹内繁樹、:「平成24年度物質・デバイス領域共同研究拠点特定研究[A-1]公開ワークショップ「量子もつれ光を用いた、新しい物質・材料・生命研究の創成」、50名、大阪大学産業科学研究所（大阪）(2012)、2012年2月27日

4.5 共同研究

a．海外機関との共同研究

１）英国ブリストル大学（Prof. Jeremy O’Brien）

２）独国フンボルト大学（Prof. Oliver Benson）

３）南京大学（Prof. P.H. Wu, Prof. Jian Chen）

b．所内共同研究

１）光システム計測研究分野（笹木敬司教授、藤原英樹准教授）と密接に共同研究を実施した

２）バイオ分子ナノデバイス研究分野（居城邦治教授、松尾保孝助教)単一オリゴヌクレオチド/銀ハイブリッドナノ粒子の発光特性解析に関して共同研究を実施した

d．受託研究

１）竹内繁樹、栗村直、ホフマン F. ホルガ（科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業「先端光源を駆使した光科学・光技術の融合展開」）:「モノサイクル量子もつれ光の実現と量子非線形光学の創成」、2009年度－2014年度

２）竹内繁樹、最先端研究開発支援プログラム、2009年度－2013年度

4.6 予算獲得状況

a．科学研究費補助金

１)竹内繁樹、新学術領域研究、量子サイバネティクス － 量子制御の融合的研究と量子計算への展開、2009年度－2014年度

２）竹内繁樹、越野和樹、基盤研究 A、ダイヤモンド結晶欠陥をλ型原子として利用した、単一光子の高効率量子メモリの実現、2011年度－2014年度

３）藤原正澄、若手研究B、非蛍光分子のための輻射場制御型光吸収単一分子分光法の開拓、2011年度－2012年度

４）辻見裕史、基盤研究C、一軸性圧力誘起量子常誘電相における時空間スケーリング、2010年度－2012年度

b．科学技術振興調整費

１）竹内繁樹：平成18年度科学技術振興調整費先端融合領域イノベーション創出拠点「ナノ量子情報エレクトロニクス連携研究拠点」研究分担者

d. 奨学寄付金

１）竹内繁樹：光科学技術研究振興財団

4.7 社会教育活動

a．公的機関の委員

１）竹内繁樹：独 情報通信研究機構 高度通信・放送研究開発委託研究評価委員会 専門委員（2004年4月1日－2010年3月31日）

b．国内外の学会の役職

１）竹内繁樹：電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ第２種時限専門委員会 委員（1998年11月1日－現在）

c．併任・兼業

１）竹内繁樹：大阪大学産業科学研究所　招聘教授（2007年10月1日－現在）

２）竹内繁樹:東京大学 ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構 委嘱教授（2007年4月1日－現在）

３）国立情報学研究所 最先端研究開発プログラム 客員教授（2010年3月1日－2014年8月31日）

４）竹内繁樹：文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 専門調査員（2011年4月1日－2012年3月31日）

５）竹内繁樹：独立行政法人情報通信研究機構専門委員(2011年4月1日－現在)

d．その他

１）竹内繁樹：Nonlinear Optics, Quantum Optics 編集委員(2003年4月1日－現在)

２）竹内繁樹：SPIE Photonics+Optics, Quantum communications and Quantum Imaging (Program Committee member)

e．新聞・テレビ等の報道

１）竹内繁樹、京都新聞　2012年11月29日「ダンスや科学子ら体感」

f．外国人研究者の招聘

１）Geoff Pryde, Griffith University (2012年8月8－9日)

２）Ulrik Lund Andersen, Technical University of Denmark (2012年10月22－23日)

３）Abdel-Mola Mohamed Almokthar, Physics Department

Assiut University (2012年11月1日－2013年8月31日)

4）Barry Sanders, Calgary University (2012年11月28日－12月1日

g．北大での担当授業科目

1）情報科学研究科､情報エレクトロニクス特別研究第一、竹内繁樹、2011年4月1日－2012年3月31日

2）情報科学研究科､情報エレクトロニクス特別研究第二、竹内繁樹、2011年4月1日－2012年3月31日

3）情報科学研究科、情報エレクトロニクス特別演習、竹内繁樹、2011年4月1日－2012年3月31日

4）情報科学研究科、光情報システム学特論、竹内繁樹、2011年4月1日－2012年3月31日

5）理学部物理学科、外国語文献講読、辻見裕史、2012年4月1日－2012年9月31日

6）理学部物理学科、相転移物性物理学（物質構造と構造相転移)、辻見裕史、2012年前期集中講義

j．修士学位及び博士学位の取得状況

・博士課程（1名）

1）谷田真人（大阪大学基礎工学研究科）

・修士課程（1名）

1）横井宇慧（大阪大学基礎工学研究科）

コヒーレント光研究分野

教　授　西野吉則（阪大院、理博、2010.4～）
助　教　Marcus Newton (University College London, Ph.D., 2011.1～)
　　木村隆志（阪大院、工博、2011.4～）
技術補助員　倉本真弓（2012.10～）
事務補助員　田頭ひさよ（2012.3～2013.1）
　　齋藤優希（2013.1～）
研究生　Krishna Khakurel
院生　添田慧（MC1）

１．研究目標

Ｘ線は、伝統的に、結晶試料に対する原子構造解析に威力を発揮してきた。さらに、位相の揃ったコヒーレントＸ線を用いることにより、例えば、細胞や細胞小器官など、結晶化できない試料に対しても、高空間分解能での構造解析への扉が開く。Ｘ線の高い透過性を活かすことにより、透過電子顕微鏡では困難な、マイクロメートルを超える厚みのある試料も、薄切片にする必要なく、丸ごと ３次元的にイメージングできる。これにより、試料が機能する自然な状態に近い内部構造の観察が実現する。

本研究分野では、放射光や自由電子レーザーなどの先端的短波長コヒーレント光源の特徴を最大限活かし、マクロな世界から原子の世界までをイメージングする基礎および応用研究を展開する。これは、我々にとって関心の対象となるマクロな機能を、原子・ナノ構造と結びつけて理解する上で極めて重要であり、生命科学から物質科学に至る幅広い科学分野で、新しい科学的知見を与えるブレークスルーをもたらすと期待する。

２．研究成果

(a)　Ｘ線自由電子レーザーを用いた複雑系生体分子の構造可視化に向けた研究

新世代のＸ線であるＸ線自由電子レーザー（ＸＦＥＬ）を用いた複雑系生体分子の構造可視化法の構築を目指した研究を進めた。ＸＦＥＬパルスがフェムト秒オーダーの時間幅をもちコヒーレントであることを活用し、溶液中で自然な状態にある生体分子を、分子の動きの時間スケールよりも短いＸ線露光で、止まった構造を可視化する未踏の手法を構築することを目標にする。図１に、我々が提案するパルス状コヒーレントＸ線溶液散乱法の模式図を示す。

本年度は、ＸＦＥＬ施設ＳＡＣＬＡを用いたパルス状コヒーレントＸ線溶液散乱法実験を推し進めた。ＳＡＣＬＡから発生したＸＦＥＬを、光学ハッチに設置された全反射ダブルミラーで高次光を除去し、ビームライン３の実験ハッチ３に設置された 1μｍコヒーレント集光装置で集光して、ＭＡＸＩＣ内に設置した試料に照射した。試料ホルダーには、独自に開発をした環境セルを用いた。試料からのコヒーレントＸ線回折パターンは、ＭＰＣＣＤ（マルチポートＣＣＤ）を用いて測定した。高精度のコヒーレントＸ線回折パターンを測定するため、ＭＡＸＩＣ内に設置した２組の四象限スリットで試料以外からの寄生散乱を除去した。ＭＰＣＣＤはタンデムに２段に配置され、上流のオクタルセンサーで広角領域をカバーし、下流のセンサーでは、オクタルセンサーの中心部の開口を通り抜けた小角領域をカバーした。下流センサーの直前にはビームストップを設置して、非常に強度の強いＸＦＥＬのダイレクト光が検出器に当たらないようにした。

試料として、金ナノ粒子集合体、SiO_2 ビーズ、生細胞、リボソームを用いてコヒーレントＸ線回折測定を行った。金ナノ粒子集合体は、Ｘ線に対する散乱断面積が大きいために、最初に試みる試料に適している。この試料は最近開発された新規材料であり、ラマン分光における表面プラズモン増強などへの応用が期待されている。SiO_2 ビーズは、形や大きさが揃っているため、計算から予想される理想的なコヒーレント回折パターンが得られるかのチェックに適している。生細胞は、比較的大きいマイクロメートルサイズの生体試料として測定を試みた。リボゾームは、生体分子巨大複合体の例として測定を試みた。その結果、コヒーレントＸ線回折パターンを、ＸＦＥＬのシングルショットで、高精度計測することに成功した。

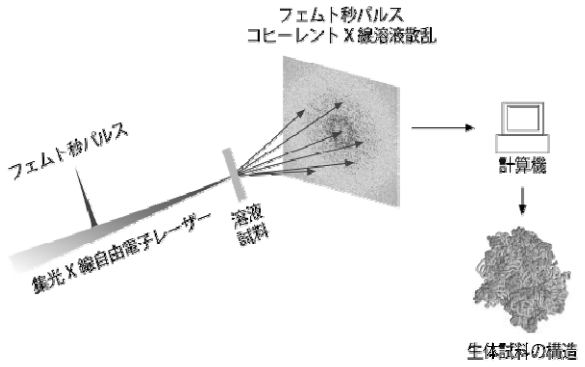


図１．パルス状コヒーレントＸ線溶液散乱法の模式図

(b)　コヒーレントＸ線を用いた走査透過Ｘ線顕微鏡システムの構築

放射光Ｘ線の優れた性能を最大限に活用した顕微鏡として、コヒーレントＸ線の波面を制御することで、損失無しで自由自在にＸ線のビームサイズをマイクロからナノレベルまで変えることができるシステムの開発を進めている。これにより、電子密度マッピング機能と、元素、化学結合状態の分析機能を併せもつ走査・透過Ｘ線顕微鏡システムを構築する。ビームサイズ制御には、色収差のない、形状可変アダプティブ全反射集光鏡を用いる。この顕微鏡システムの生命科学分野への展開として、広範ながんに治療効

果が認められる白金製剤の作用機序の解明を目指している。

今年度は、昨年度開発したミラーマニピュレータと新たに作製した２枚のアダプティブ鏡を用いて大型放射光施設ＳＰｒｉｎｇ－８のＢＬ２９ＸＵにて２次元集光実験を行った。また、アダプティブ鏡の調整に用いるＸ線基準の波面計測技術であるペンシルビーム法の精度向上のために、ビーム軌道(重心)を測定できるビームモニターを開発し、ＳＰｒｉｎｇ－８の実験でその有効性を確かめた。ペンシルビーム法は自動化させ易く、最終的にはアダプティブ鏡の自動チューニングシステムの開発が可能になると期待する。

アダプティブ鏡の開発には高精度な電源システムが必要となる。そのため、多チャンネル電源の開発を行った。アダプティブ鏡に使用する電源には特に低ノイズ・長時間安定性に配慮した性能が求められるため、光電子増倍管用アンプを使用した 40 チャンネル定電圧出力回路を設計･作製した。

アダプティブＫＢ光学系により実現される集光ビームを用いた回折顕微鏡の新規像回復アルゴリズムの詳細な検討・高精度化を行った。昨年度までに空間的に広がった試料を２個の集光点を持つ本光学系の特徴を利用してＸ線集光ビームを制御することによって像回復が可能であることを確認している。今年度は更に、計測試料に濃度ムラが存在するなどより現実に近い条件であっても、オーバーサンプリング比等のパラメータを適切に設定することにより試料像回復が可能であることを示した。図２に、この新規イメージング法の数値シミュレーションの結果を示す。

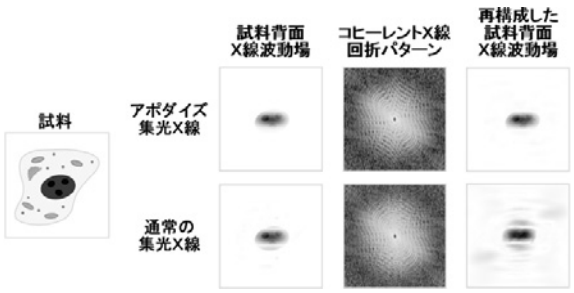


図２．広がった試料に対する新規イメージング法の数値シミュレーション

(c)　超高速光誘起構造変化の動画イメージング

新規Ｘ線源であるＸＦＥＬパルスは、フェムト秒オーダーの時間幅をもつため、これまで困難であった原子レベルの位置敏感性をもった超高速測定が可能となる。ＸＦＥＬのこの特徴を活かし、光誘起構造変化をピコ・フェムト秒の時間分解能で動画観察することを目指した研究を進めている。研究では、現在手法の構築を進めている時間分解コヒーレントＸ線回折法を用いる。時間分解コヒーレントＸ線回折法は、サブミクロンサイズの結晶材料中の格子歪み分布をイメージングできるブラッグ反射配置Ｘ線回折顕微法と、超高速時間分解測定法であるポンプープローブ法を組み合わせた手法である。

本年度は、二酸化バナジウムナノワイヤー試料に対する時間分解コヒーレントＸ線回折実験を、ＸＦＥＬ施設ＳＡＣＬＡを用いて行った。二酸化バナジウムは、Tc=67.8℃において金属-絶縁体相転移と急激な結晶構造変化を起こす物質として知られているが、そのダイナミクスは未知な部分が多い。相転移前後での、電気抵抗の変化に着目するとスイッチング素子・記憶への応用が、また体積変化に着目するとマイクロアチュエータへの利用が期待される。試料の二酸化バナジウムナノワイヤーは､北海道大学において、蒸気輸送法を用いて合成した。

時間分解コヒーレントＸ線回折実験では、波長 800 nm のチタンサファイアレーザーをポンプ光、波長 1.4Å のＸＦＥＬをプローブ光として用いた。試試料は神津精機製の４軸回折計 RSG-7 にマウントした。試料からのコヒーレントＸ線回折パターンは、試料からの距離 1.644 m の位置に設置したＭＰＣＣＤを用いて測定した。図３は実験の様子を示す。測定の結果、サブピコ秒の時間分解能で、様々な遅延時間に対するコヒーレントＸ線回折パターンを測定することに成功した。

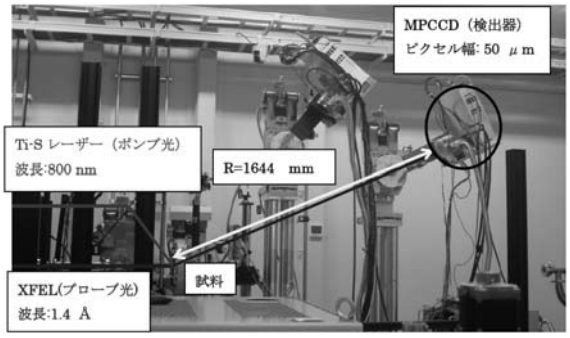


図３．ＸＦＥＬ施設ＳＡＣＬＡでの時間分解コヒーレントＸ線回折実験の様子

(d)　ナノ結晶中の制御された歪みの３次元イメージング

材料の設計や改良においては材料内部に存在する歪みを把握する必要がある。そこで、ブラッグ反射配置Ｘ線回折顕微法によりナノ結晶中の歪みを３次元イメージングする研究を進めている。

本年度は、金ナノ結晶試料に対するブラッグ反射配置コヒーレントＸ線回折実験を大型放射光施設ＳＰｒｉｎｇ－８のＢＬ１９ＬＸＵにおいて行った。ブラッグ反射配置Ｘ線回折顕微法では、試料の電子密度分布に加えて、原子レベルの位置敏感性を有するナノメートル分解能の歪み場分布が得られる。しかし、従来のデータ解析アルゴリズムでは、歪み場のイメージングは、結晶性がほぼ完全な、歪みが極めて小さい試料に対してのみ成功していた。実用材料にブラッグ反射配置でのＸ線回折顕微法を適用するためには、大きな歪みをもつ試料に対しても像再構成が行えるデータ解析アルゴリズムの開発が求められる。このため、本

実験では、データ解析アルゴリズムの開発に用いるモデルケースの実験データを得るため、金ナノ結晶中に制御された歪みを導入し、コヒーレントＸ線回折実験を行った。

試料の金ナノ結晶は、北海道大学において、シリコン基板上に金薄膜をスパッタリングし、これを電気炉でアニーリングすることにより合成した。様々な合成条件を試した結果、コヒーレントＸ線回折測定に適した１μｍ程度の大きさをもつ結晶が得られた。

ブラッグ反射配置コヒーレントＸ線回折実験では、波長1.4Å のアンジュレータ放射光Ｘ線を、ビームライン光学ハッチの Si 111 二結晶分光器により単色化し、高調波Ｘ線は全反射ダブルミラーにより取り除き試料に照射した。試料は神津精機製の４軸回折計 RSG-7 にマウントした。試料に制御された歪みを加える試料台を独自に設計し実験に用いた。金ナノ結晶の 002 反射付近のコヒーレントＸ線回折パターンを、試料からの距離 0.93 m の位置に設置したＸ線直接照射型ＣＣＤ（Roper Scientific 社製 PI-LCX1300）を用いて測定した。

図４は、歪みを加えていない状態での３次元コヒーレントＸ線回折パターンを示す。測定したコヒーレントＸ線回折パターン中のフリンジ間隔から、金ナノ結晶試料の大きさが 1.4 μｍと見積もられた。また、各歪み量ごとに変化したコヒーレントＸ線回折パターンを測定することにも成功した。

図４．金ナノ結晶からのコヒーレントＸ線回折パターン。

３．今後の研究の展望

ＸＦＥＬは現在、日本とアメリカの２カ所でのみ利用可能な先端的光源である。日本のＸＦＥＬ施設ＳＡＣＬＡは昨年度末（平成２４年３月）にユーザー利用が開始され、当研究分野では今年度この新規光源を利用した研究を推進した。具体的には、溶液中で自然な状態にある生物試料をイメージングする研究や、原子レベルの位置敏感性とフェムト秒の時間分解能を併せ持つ未踏のイメージングを行う研究を行った。研究は順調に進んでおり、来年度以降データ解析を進め、これらの研究の論文発表を目指す。

放射光を用いた研究では、コヒーレントＸ線を用いた走査透過Ｘ線顕微鏡システムの開発と、生物学や医療をターゲットにしたイメージング研究を引き続き推し進める。また、ナノ結晶中での歪み分布のイメージングについても研究を進める。

４．資料

4.1　学術論文等

１）Y. Tanaka, K. Ito, T. Nakatani, R. Onitsuka, M. C. Newton, T. Sato, T. Togashi, M. Yabashi, T. Kawaguchi, K. Shimada, K. Tokuda, I. Takahashi, T. Ichitsubo, E. Matsubara and Y. Nishino : “Time-resolved Bragg coherent X-ray diffraction revealing ultrafast lattice dynamics in nano-thickness crystal layer using X-ray free electron laser”, J. Ceramic Soc. Jpn., 121 : 283-286 (2013)

２）A. Chainani, A. Yamamoto, M. Matsunami, R. Eguchi, M. Taguchi, Y. Takata, H. Takagi, S. Shin, Y. Nishino, M. Yabashi, K. Tamasaku and T. Ishikawa : “Quantifying covalency and metallicity in correlated compounds undergoing metal-insulator transitions”, Phys. Rev. B, 87 : 045108 (2013)

３）J. W. Jung, J. S. Lee, N. Kwon, S. J. Park, S. E. Chang, J. K. Kim, J. Pyo, Y. Kohmura, Y. Nishino, M. Yamamoto, T. Ishikawa and J. H. Je : “Fast microtomography using bright monochromatic x-rays”, Rev. Sci. Instrum., 83 : 093704 (2012)

４）Y. Joti, T. Hikima, Y. Nishino, F. Kamada, S. Hihara, H. Takata, T. Ishikawa and K. Maeshima : “Chromosomes without a 30-nm chromatin fiber”, Nucleus, 3 : 404-410 (2012)

５）M. C. Newton, Y. Nishino and I. K. Robinson : “Bonsu: the interactive phase retrieval suite”, J. Appl. Cryst., 45 : 840-843 (2012)

６）M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi, R. Eguchi, Y. Takata, M. Oura, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, M. Kosaka and S. Shin : “Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in $YbAl_2$”, J. Phys. Soc. Jpn., 81 : 073702 (2012)

７）Y. Nishino, M. Eltsov, Y. Joti, K. Ito, H. Takata, Y. Takahashi, S. Hihara, A. S. Frangakis, N. Imamoto, T. Ishikawa and K. Maeshima : “Human mitotic chromosomes consist predominantly of irregularly folded nucleosome fibres without a 30-nm chromatin structure ”, EMBO J., 31(7) : 1644-1653 (2012)

4.2　総説・解説・評論等

１）J. Perez and Y. Nishino : “Advances in X-ray scattering: from solution SAXS to achievements with coherent beams”, Curr. Opin. Struct. Biol., 22 : 670-678 (2012)

4.3　講演

ａ．招待講演

ｉ）学会

1）西野 吉則*：「X線自由電子レーザー施設ＳＡＣＬＡがついに指導～X線イメージングの最前線～」、第 23 回生物試料分析科学会、大阪 (2013-02)

2）Y. Nishino* : “Exploring the Nanoworld using Coherent X-rays”, Korean Physical Society Meeting (KPS2012-Spring), Daejeon, Korea (2012-04)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）西野 吉則*：「コヒーレントX線を用いた自然の階層をまたいだイメージング」、第 2 回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、北海道大学 電子科学研究所 (2012-11)

2）Y. Nishino* : “Coherent Imaging with XFEL”, The 5th International Workshop on FEL Science: Creation of New Science, Gyeongju, Korea (2012-10 ～ 2012-11)

3）Y. Nishino* : “Coherent Imaging with XFEL”, International workshop on 3D atomic imaging at nano-scale active sites in materials (3D-AINAS 2012), Kashiwa (2012-08)

4）Y. Nishino* : “Coherent Imaging with XFEL”, The 17th Sagamore Conference -IUCr Commission on Charge, Spin and Momentum Densities, Hokkaido (2012-07)

b．一般講演

ⅰ）学会

1）木村 隆志*、別所 義隆、城地 保昌、西野 吉則：「パルス状コヒーレントX線溶液散乱法による溶液中試料構造の解析」、第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋大学 (2013-01)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）西野 吉則*：「X線自由電子レーザーによる先端的イメージング」、物質・デバイス領域共同研究拠点」[B-1]公開シンポジウム、北海道大学 電子科学研究所 (2013-02)

2）木村 隆志*、別所 義隆、城地 保昌、西野 吉則：「X線自由電子レーザーを用いた 溶液中における試料構造解析法の開発」、北海道大学電子科学研究所平成２４年度研究交流会、北海道大学電子科学研究所 (2013-01)

3）T. Kimura*, S. Matsuyama, H. Mimura, H. Nakamori, S. Imai, H. Yokoyama, Y. Komura, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa and K. Yamauchi : “Development of Deformable Mirror for Hard X-rays Diffraction Limited Focusing with Controllable Spot Size.”, 11th International Conference on Synchrotron Radiation, Lyon Convention Centre, France (2012-07)

4）T. Kimura* : “Development of wavefront characterization method for nearly diffraction-limited focused hard X-ray nanobeam.”, 4th international workshop on Metrology for X-ray Optics, Mirror Design, and Fabrication, Barcelona, Spain (2012-07)

5）M. C. Newton* and Y. Nishino : “Coherent X-ray Diffraction Using X-ray Free-Electron Laser.”, The joint workshop of the 5th Asian Workshop on Generation and Application of Coherent XUV and X-ray Radiation (5th AWCXR) and the ISSP International Workshop on Coherent Soft X-ray Sciences, Kashiwa (2012-06)

6）M.C. Newton*, Y. Tanaka and Y. Nishino : “Time-resolved coherent X-ray diffraction imaging of ultra-fast strain dynamics at the nanoscale.”, Coherence 2012, Hilton Fukuoka Seahawk (2012-06)

7）T. Kimura*, S. Matsuyama, K. Yamauchi and Y. Nishino : “Computational Study of Novel X-ray Focusing Optics with Zooming Function for X-ray Diffraction Microscopy.”, Coherence 2012, Hilton Fukuoka Seahawk (2012-06)

4.6 共同研究

a．受託研究

1）西野吉則（文部科学省、X線自由電子レーザー重点戦略研究課題）:「パルス状コヒーレントX線溶液散乱による複雑系生体分子の可視化」、2012 年～2016 年度

2）西野吉則（科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業 CREST）:「コヒーレントX線による走査透過X線顕微鏡システムの構築と分析科学への応用」(代表 : 山内和人)、2010～2016年度

4.4 予算獲得状況

a．科学研究費補助金

1）西野吉則、基盤研究 B、コヒーレントX線回折を用いたクライオバイオイメージング、2010～2012年度

2）西野 吉則、萌芽研究、フェムト秒コヒーレントX線を活用した複雑系生体高分子の溶液構造可視化法の構築、2011～2012年度

3）M. C. Newton、若手研究 A、コヒーレントX線回折を用いた時間分解イメージング (TRICXD)、2012 年～2015 年度

4）木村 隆志、スタートアップ、硬X線汎用光学系構築のための集光用形状可変ミラーの開発、2011～2012 年度

4.5 社会教育活動

a．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1）全学共通、ナノテク・ナノサイエンス概論 II、西野 吉則、2012 年 12 月 06 日

2）全学共通、環境と人間「２０３０年エレクトロニクスの旅」、西野 吉則、2012 年 11 月 20 日

3）工学部、生体工学概論、西野 吉則、2012 年 10 月 03 日

4）工学部、ナノ工学基礎、西野 吉則、2012 年 10 月 01 日～2013 年 03 月 31 日

5）情報科学研究科、バイオナノ工学特論、西野 吉則、2012 年 10 月 01 日～2013 年 03 月 31 日

6）全学共通、物理学ＩＩ、西野 吉則、2012 年 10 月 01 日～2013 年 03 月 31 日

7）全学共通、英語演習、M. C. Newton、、2012 年 10 月 01 日～2013 年 03 月 31 日
8）全学共通、環境と人間「ナノって何なの？最先端 光・ナノテク概論」、西野 吉則、2012 年 07 月 06 日
9）工学部、情報エレクトロニクス演習、木村 隆志、2012 年 04 月 01 日～2012 年 09 月 30 日
１０） 工学部、生体情報工学実験１、木村 隆志、2012 年 04 月 01 日～2012 年 09 月 30 日
１１） 全学共通、フレッシュマンセミナー、木村 隆志、2012 年 04 月 01 日～2012 年 09 月 30 日
１２）工学部、科学技術英語演習、西野 吉則、2012 年 04 月 01 日～2013 年 03 月 31 日

物質科学研究部門

研究目的

本研究部門では、電子科学や生命科学を支える物質創製と物性評価技術をベースとして、光励起ダイナミクスと分子構造および光機能物性との相関解明、生体情報機能を理解するための分子機能材料の創製、トップダウンとボトムアップの両系を繋ぐヘテロ構造を活用したナノ−マクロ融合デバイスの創製に取り組んでいます。このような研究は、分子集合体や細胞内のダイナミクスの解明、新規なナノデバイスの創製に貢献します。

分子光機能物性研究分野

教　授　太田信廣（東北大院、理博、1998.10～）
准教授　中林孝和（東大院、理博、2002.7～）
助　教　飯森俊文（京大院、理博、2003.6～）

院　生
博士課程
Hung-Chu Chiang、Salma Begom
修士課程
生沼 要、本間 将人

１．研究目標

分子や分子集合体に光を照射した時に起こるダイナミクスが外部からの電場や磁場の作用に対してどのような変化を示すのか、光励起に伴う分子構造や電子構造の変化はどうか、また光導電性、電界発光の出現など電気、磁気特性や光電変換特性と光学特性の関係はどうなっているか、等を調べる。これらの結果に基づいて、『光励起ダイナミクス』、『光励起分子の構造』、『光機能物性』がお互いにどのように関係するかを明らかにすると共に、「光誘起超伝導」といった光に関係する全く新しい機能物性の発現を探索する。生体内のダイナミクスと機能およびそれらの電場効果についても、生体内の「場」に着目しながら蛍光寿命イメージング（FLIM）測定に基づいて調べる。

２．研究成果

(a)　有機物質の電気伝導特性への光照射効果

光および電場を作用させることにより、分子の配向や配列のみならず化学反応や緩和過程を変化させることができる。例えば、電界発光の効率や安定性と密接に関係する発光状態からの無輻射緩和過程が電場印加によって変化することは、フォトルミネッセンスに対する電場効果の実験によって明らかにすることができる。このように個々の分子のダイナミクスに変化を与える光と電場は、バルク物質の物性や機能にも大きな影響を与えることが予想される。そこで我々は固体の電気伝導特性に着目し、光と電場を用いた新奇の光機能物性の創出、具体的には金属、半導体、超伝導体間の転移を調べている（図１）。電子間のクーロン相互作用のため特異的な電子状態が出現する強相関電子系は、光や電場に対して大きな応答を示すことが知られている。今回は、有機モット絶縁体として知られている重水素化κ–(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Brの単結晶を研究対象とした。典型的な結晶の幅は1 mm程度であり、結晶表面に約400 μmの間隔で２端子の電極を作成した。電極間に約40～50 msの時間幅を持つパルス電圧を加え、電流値を測定することによって電気伝導度を測定した。

さらに電極間に470 nmのナノ秒パルスレーザー光を照射後の電気伝導度の時間変化を追跡した。試料の抵抗値は温度の低下とともに増加し、温度10 K付近における抵抗値は80 Kの抵抗値のおよそ１万倍の大きさに達する。15 Kにおいて結晶は反強磁性絶縁体状態へ相転移を示すが、この状態でさまざまな大きさのパルス電圧をかけて、電流値を測定した（図2）。

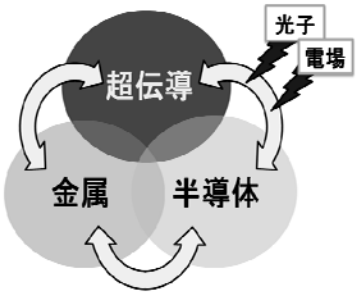


図１．光と電場を用いる物性の変換と制御

その結果、ある電圧値以下では、試料の高い抵抗値を反映して、非常に小さな電流値しか観測できないが、かける電圧をわずかに増大させると、突然電流が流れ始めることがわかった。電流値と電圧値の関係を測定すると図３のような結果が得られ、ある電圧値（図２では22 V）を境に、急峻な電気伝導度の変化（スイッチング）がみられた。また図３に見られるように電圧を上げていった場合と逆に下げていった場合でスイッチングが起こる電圧が異なり、ヒステリシスも観測された。また電圧をかけると同時にレーザー光を照射したところ、非線形伝導特性が変化し、スイッチングが誘起されることを明らかにした（図４）。光照射により非線形伝導特性を制御することが可能であり、有機モット絶縁体の光エレクトロニクスデバイスへの応用の可能性を示すことができたと考えている。結晶を光励起すると、モット絶縁体状態から金属的な状態に光誘起相転移を

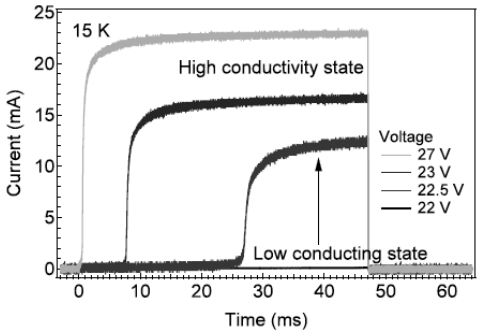


図２．47 ミリ秒の時間幅をもつパルス電圧をかけて測定された電流値の時間変化。時間ゼロからパルス電圧、22 V（黒）、22.5 V（赤）、23 V（青）、27 V（シアン）をかけている。22 V を用いたときには、低伝導状態（すなわち高抵抗状態）、22.5 V を用いると、約 25 ミリ秒経過したあとに高伝導状態（すなわち低抵抗状態）へ変化する。さらに電圧を増加させると、電流の増加が始まる時刻が早くなる。

示し、そのことが伝導性の変化をもたらす原因の一つになっていると推測される。

代表的なイオン伝導体であるヨウ化銀(AgI)についても、インピーダンス分光法を用いることにより、イオン伝導度における光照射効果について研究を行っている。今回、低温(77 K)において測定を行ったところ、室温での測定値と比較して巨大な光応答を示すことを明らかにし、可逆的な伝導度の光スイッチングが生じることを見出した。

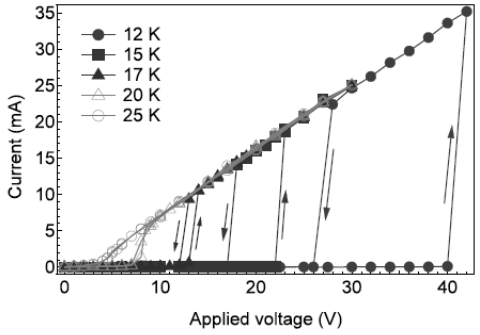


図３. 異なる温度における電流−電圧特性

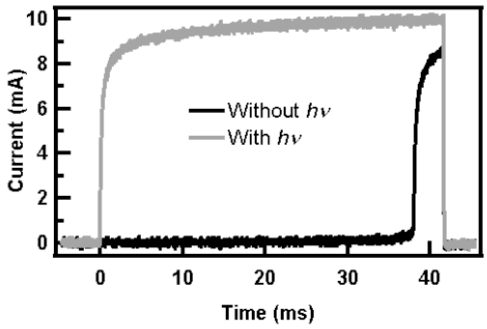


図４. 一定のパルス電場を印加し、光を照射しない場合、および可視光を照射した場合の電流値の時間依存性

(b) ナノ秒パルス電場誘起細胞機能変化:蛍光寿命イメージングによる研究

ナノ秒の非常に短いパルス幅を持つ電場を細胞に印加することによって、細胞膜を傷つけることなく、細胞内部の状態を変化されられることが提案されている。細胞膜の損傷がないために、ナノ秒パルス電場を用いた細胞内状態変化は、胞の培養や疾病の治療などの様々な応用が期待できる。本研究では、蛍光寿命イメージングシステムに電極チャンバーを組み合わせ、細胞のナノ秒パルス電場効果を単一細胞レベルで観察するシステムを製作した。さらに、櫛形金電極間で培養した HeLa 細胞にナノ秒パルス電場を印加し、プログラム化された細胞死であるアポトーシスを誘起することができた。　細胞の電極チャンバーとして、カバーガラス上に櫛形金電極を作成した。約0.1 mm の金電極の間隙で細胞を培養し、細胞の外部電場による変化について、倒立型の蛍光寿命イメージングシステムを用いて観測した。図5に単一 HeLa 細胞のナノ秒パルス電場効果の一例を示す。(A)が電場印加前、(B)が4 MV m^{-1}のパルス電場を60秒間印加した後に測定した画像である。左が HeLa 細胞内の EGFP の蛍光強度画像、右が対応する蛍光寿命画像であり、電場印加前と印加後の蛍光寿命のヒストグラムを図5C に示す。図5B において、電場を印加することによって、細胞に複数の突起ができたアポトーシス特有の構造が観測される。さらに外部電場によって EGFP の蛍光寿命が短くなり、印加前の蛍光寿命が約2.3 ns であるのに対し、印加後は約2.1 ns となった。外部電場が無いときには、蛍光強度および蛍光寿命画像ともに時間変化がないことから、ナノ秒パルス電場を用いることによって、試薬を必要とせず、また数10秒でアポトーシスを誘起できることを示している。また、印加パルス電場数に応じて、EGFP の蛍光寿命が変化し、5から20パルスの印加でも蛍光寿命ヒストグラムの変化が観測された。ポトーシス特有の形態像の変化は、20パルス程度では観測されないことから、EGFP の蛍光寿命を用いることによって、アポトーシスの初期過程を高感度に検出できることを示している。

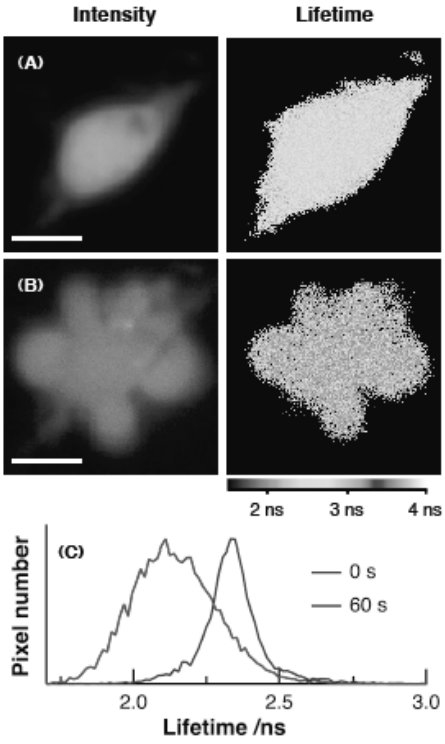


図5. ナノ秒パルス電場印加前(A)と印加後(B)の HeLa 細胞中における EGFP の蛍光強度画像(左)と蛍光寿命画像(右)。パルス幅が約 50 ns の 4 MV m^{-1} の電場を 1 kHz の繰り返しで 60 秒間印加している。(A)と(B)の蛍光寿命画像における蛍光寿命ヒストグラムを(C)に示す。スケールバー 20 μm。 励起波長 440 nm、蛍光波長 515−560 nm、

(c)　自家蛍光寿命を用いた無染色での細胞内 pH イメージング測定

生細胞の蛍光寿命イメージングにおいて、蛍光物質によって試料を染色することなく、生体内に元から存在する蛍光物質の蛍光(自家蛍光)を用いた無染色での細胞内環境計測を提案している。昨年度は、代表的な自家蛍光成分である NADH (Reduced nicotinamide adenine dinucleotide)の自家蛍光寿命を用いて、細胞内 pH を無染色で画像化できることを示した。細胞内イオン濃度を無染色でイメージングした初めての例である。本年度は NADH と同様に代表的な自家蛍光成分である FAD (Flavin adenine dinucleotide)の自家蛍光寿命を用いても細胞内 pH をその場で測定できることを示した。

培養細胞を可視光で励起すると、FADに由来する緑色の蛍光を観測することができる。細胞内pHが7.0のときのHeLa細胞中におけるFADの蛍光強度画像、蛍光寿命画像、

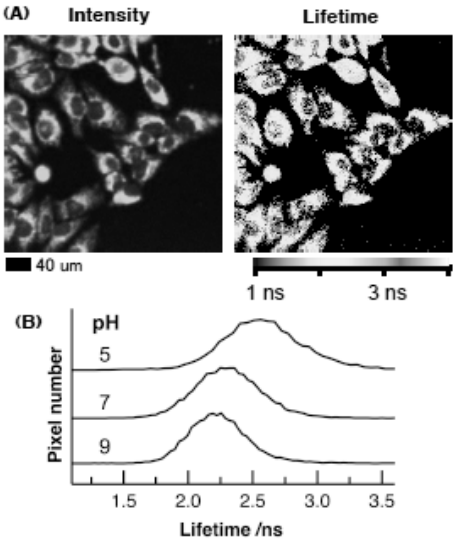


図6. (A) pH 7 における HeLa 細胞中における FAD の蛍光強度画像(左)と蛍光寿命画像(右)。(B) 蛍光寿命画像の全領域における蛍光寿命ヒストグラムの細胞内 pH 依存性。励起波長 450 nm、蛍光波長 515–560 nm。

細胞内pHが5.0、7.0、9.0における蛍光寿命の値のヒストグラムを図6に示す。HeLa細胞中のFADの蛍光寿命ヒストグラムのピーク位置は、細胞内pHが5.0、7.0、9.0においてそれぞれ2.53、2.32、2.22 nsとなった。細胞内pHの増加に伴いFADの自家蛍光寿命が減少しており、FADの自家蛍光寿命と細胞内pHとの間の検量線を作成することによって、FADを用いた無染色でのpHイメージングができることがわかった。一方、緩衝溶液中においては、FADの蛍光減衰曲線の形状はpHが5.0～9.0の領域では一定であり、緩衝溶液中ではFADの蛍光寿命はpHに依存しなかった。蛍光寿命の値も細胞内と緩衝溶液中で異なっており、細胞中では短くなっている。この結果は、観測されたFADの自家蛍光寿命のpH変化は、細胞内でのタンパク質とFADとの相互作用のpH変化を観測していることを示唆している。

3．今後の研究の展望

光化学反応への電場効果を種々の分子系および生体系を対象として固体膜中および溶液中で徹底して調べる。また、有機導電体の電気・磁気的性質および光照射効果を調べることにより、電気伝導機能への光照射効果および電場効果、さらには電子構造や励起ダイナミクスとの関係を明らかにする。特に、単なる光導電性ということではなく、光誘起超伝導発現の可能性を探る。イオン伝導度への光照射効果を調べ、光によって誘起される超イオン伝導特性発現の可能性も探る。また、生体内の局所電場に着目しながら、蛍光寿命イメージング分光法を適用することにより生体系におけるダイナミクスや生体内環境への電場効果を明らかにする。さらには強くて時間幅の小さなパルス電場を作用させた時に生体内のダイナミクスや機能がどのように変化するかを明らかにする。

4．資料

4.1　学術論文等

1) T. Nakabayashi, S. Oshita, R. Sumikawa, F. Sun, M. Kinjo and N. Ohta:" pH Dependence of the fluorescence lifetime of enhanced yellow fluorescent protein in solution and cells",
J. Photochem. Photobiol. A, 235, 65–71 (2012)

2) F. Sabeth, T. Iimori and N. Ohta:" Gigantic photoresponse and reversible photoswitching in the ionic conductivity of polycrystalline β-AgI",
J. Phys. Chem. C, 116(16), 9209–9213 (2012)

3) H.-C. Chiang, T. Iimori, T. Onodera, H. Oikawa, and N. Ohta:" Gigantic electric dipole moment of organic microcrystals evaluated in dispersion liquid with polarized electroabsorption spectra",
J. Phys. Chem. C, 116(14), 8230–8235 (2012)

4) F. Sabeth, T. Iimori and N. Ohta:" Insulator–metal transitions induced by electric field and photoirradiation in organic Mott-insulator deuterated κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br",
J. Am. Chem. Soc., 134(16), 6984–6986 (2012)

5) K. Furukawa, N. Yamamoto, T. Nakabayashi, N. Ohta, K. Amimoto, and H. Sekiya:" Changes in electric dipole moments and molecular polarizabilities of enol and keto forms of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzimidazole along the proton transfer reaction path in a PMMA film",
Chem. Phys. Lett., 539–540, 45–49 (2012)

6) M. S. Mehata, C.-S. Hsu, Y.-P. Lee and N. Ohta:" Elec-

troabsorption and electrophotoluminescence of poly(2,3-diphenyl-5-hexylphenylene vinylene)",
J. Phys. Chem. C, 116(28), 14789-14795 (2012)

7) F. Sabeth, T. Iimori and N. Ohta:" Remarkable temperature dependence of time-resolved photoresponse in electrical conductivity of deuterated κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br",
J. Phys. Chem. C, 116(32), 17182-17187 (2012)

8) K. Awasthi, T. Nakabayashi and N. Ohta:" Application of nanosecond pulsed electric fields into HeLa cells expressing enhanced green fluorescent protein and fluorescence lifetime microscope",
J. Phys. Chem. B, 116, 11159-11165 (2012)

4.3 講演

a. 招待講演

i) 学会

1) N. Ohta:" Electric field effects on photoinduced dynamics and function", IUPAC Photochemistry Conference, University of Coimbra, Coimbra, Portugal (2012-7)

2) 太田 信廣:" 光科学と電場効果" (光化学討論会特別講演賞受賞講演), 平成24年光化学討論会, 東京 (2012-9)

3) N. Ohta:" Photoelectrics in organic conductors and ionic solids", IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-VIII) & 22st International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xian, China (2012-10)

4) N. Ohta:" Toward advances in photoelectrics and photobioelectrics", The 7th Asian Photochemistry Conference (APC2012), Osaka (2012-11)

ii) 研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) 太田 信廣、飯森 俊文:" 分子フォトニクスに向けた新奇光機能物性の探索", 附属研究所間アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ (G1) 分科会 信州大学ジョイントシンポジウム、軽井沢 (2012-8)

2) N.Ohta:" Electric Field Effects on Dynamics and Function in Photoscience",Catalysis Reserch Center (CRC) International Symposium, "New Challenges on the Bio-interfaces : Structures and Dynamics", Sapporo (2013-2)

3) E.W.-G. Diau and N. Ohta:"Understanding Optoelectronic Nano-Devices Composed of Organic Molecules and Polymer Materials",Taiwan-Japan Workshop on Nano Devices 2013, Hsinchu, Taiwan (2013-3)

4) T. Nakabayashi and N. Ohta:"Application of Fluorescence Lifetime Imaging (FLIM) to Measure Intracellular Environments", RIES-CIS Joint Symposium, Sapporo (2012-11)

5) 中林孝和:" 蛍光寿命イメージングを用いた細胞計測の展開", 日本分光学会平成２４年度生細胞分光部会シンポジウム、札幌 (2013-1)

6) T. Iimori:"Control of electrical property of organic conductors using laser light and external electric fields", The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Hsinchu, Taiwan (2012-4)

7) 飯森 俊文:" レーザー光による有機導体の電気伝導と磁化における光誘起変化 "、分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造探求の新展開」、岡崎 (2012-7)

8) T. Iimori:"Photophysics and photoinduced insulator-metal transition in molecular conductors by using time-resolved electrical conductivity measurement and external electric fields"、Asia Symposium, Photochemistry Division, Annual Meeting of Chemical Society of Japan、Kusatsu (2013-3)

b. 一般講演

i) 学会

1) 本間 将人*、中林 孝和、太田 信廣 : 「NADHの自家蛍光寿命を用いた細胞診断の機構の解明」、化学系学協会北海道支部 2013年冬季研究発表会、札幌 (2013-01)

2) 中林 孝和*、太田 信廣 : 「蛍光寿命イメージングを用いた細胞内pHのその場計測」、平成24年度日本分光学会年次講演会、東京 (2012-11)

3) T. Nakabayashi* and N. Ohta :"Sensing of intracellular environments using fluorescence lifetime microscopy", 7th Asian Photochemistry Conference 2012, Osaka (2012-11)

4) 太田信廣*、Awasthi Kamlesh、中林孝和、本間将人:「ナノ秒パルス電場誘起細胞機能変化と蛍光寿命イメージング分光」、第６回分子科学討論会、東京 (2012-09)

5) 中林孝和*、足立貴志、Md. Serajul Islam、吉沢友和、金城政孝、太田信廣:「自家蛍光寿命イメージング:単一細胞内pHのその場検出」、第６回分子科学討論会、東京 (2012-09)

6) 飯森俊文*、Sabeth Farzana、太田信廣:「モット絶縁体重水素化κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Brにおける光と電場による絶縁体-金属転移」、第６回分子科学討論会、東京 (2012-09)

7) Hung-Chu Chiang*、太田信廣:
「Electrophotoluminescence spectra of pyrene solution」、第６回分子科学討論会、東京 (2012-09)

8) 生沼要*、飯森俊文、太田信廣:「有機導体λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$の電気伝導度における電場効果と光照射効果」、第６回分子科学討論会、東京 (2012-09)

9) 本間将人*、中林孝和、太田信廣:「細胞内フラビンの自家蛍光寿命を用いた単一細胞内pH計測」、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09)

１０） 古川一輝*、山本典史、中林孝和、太田信廣、網本貴一、此島隼人、関谷博：「2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazoleのエノール形とケト形の電子遷移に伴う電気双極子モーメントと分子分極率変化」、第６回分子科学討論会、東京（2012-09）

１１）中林孝和*、大島瑠利子、太田信廣：「半導体ナノ粒子の外部電場による吸収・蛍光スペクトル変化：粒径および半導体依存性」、2012年光化学討論会，東京（2012-09）

１２）中林孝和*、本間将人、Md. Serajul Islam、太田信廣:「自家蛍光寿命イメージングを用いた細胞内環境のその場測定」、2012年光化学討論会，東京（2012-09）

１３）飯森俊文*、サベト ファルザナ、太田信廣：「光と電場により誘起される有機導体の絶縁体―金属相転移と電気伝導度の制御」、2012年光化学討論会，東京（2012-09）

１４） H.-C. Chiang*、T. Iimori、T. Onodera、H. Oikawa and N. Ohta:「Electroabsorption spectroscopy of DAST microcrystals in solution」、2012年光化学討論会，東京（2012-09）

１５） 本間将人*、Md. Serajul Islam、中林孝和、太田信廣： 「FADの自家蛍光寿命を用いた細胞内pHのその場測定」、日本化学会北海道支部２０１２年夏季研究発表会、旭川（2012-8）

１６）Hung-Chu Chiang*、Nobuhiro Ohta:"Electroabsorption and electrophotoluminescence spectra of pyrene in solution", The 13th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo（2012-12）

4.4 予算獲得状況

a．科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

１）中林孝和、基盤研究(B)、フェムト秒時間分解蛍光イメージングを用いた細胞内状態の三次元計測（2010～2012年度）

２）中林孝和、新学術領域研究、三光子励起自家蛍光寿命イメージングを用いた細胞内環境変化のその場測定（2012-2013 年度）

b. 海外機関との共同研究

１）太田信廣、日台共同研究（JST-NSCプロジェクト）、有機分子及びポリマー物質により構成される光電変換ナノデバイスの創製と学理（2009年～2012年度）

4.5 受賞

１）太田信廣：光化学討論会特別講演賞、「光化学と電場効果」

２）飯森俊文：2012年光化学協会奨励賞、「光と電場による分子結晶の電気物性の制御」

３） Hung-Chu Chiang：Taiwan-Japan Workshop on Nano Devices 2013 ベストポスター賞、「Application of Stark Spectroscopy in Absorption and Photoluminescence to Optoelectronic Functional Materials」

4.6 社会教育活動

a．公的機関の委員

１）太田信廣：特別研究等審査会審査委員及び国際事業委員会書面審査委員

２）太田信廣：化学系研究設備有効ネットワーク北海道地域委員会委員

３）太田信廣：九州大学非常勤講師

b．国内外の学会の役職

１）太田信廣：日本分光学会生細胞分光部会幹事

２）太田信廣：日本分光学会代議員

３）太田信廣：日本化学会北海道支部　副支部長

４）太田信廣：日本化学会北海道支部　支部長

５）太田信廣：分子科学会運営委員会委員

６）太田信廣：「夢・科学-21　科学への招待　北海道大学化学系への２日体験入学」実行委員長

７）中林孝和：日本分光学会編集委員会常務委員

８）中林孝和：日本レーザー医学会編集委員会査読委員

９）中林孝和：日本化学会北海道支部庶務幹事

１０）中林孝和：夢・化学-21「北海道大学化学系への二日体験入学」副実行委員長

１１）中林孝和:日本化学会北海道支部夏季研究発表会プログラム委員

c．新聞・テレビ等の報道

１）太田信廣、科学新聞 2012 年 5 月 18 日「電場とパルスレーザー光の相乗効果　電気の流れやすさを自在にコントロール　北大が成功」

２）太田信廣、日刊工業新聞 2012 年 10 月 19 日「パルス電場でアポトーシス誘導　北大電研・太田教授グループ」

３）太田信廣、中林孝和、北海道医療新聞 2012 年 10 月 19 日「パルス電場でアポトーシス誘導-化学物質に代わる新手法-」

d．北大での講義担当

１）全学共通、光・バイオ・分子で拓くナノテクノロジー、太田信廣

２）環境科学院、環境物質科学実習Ⅰ、太田信廣

３）環境科学院、環境物質科学実習Ⅱ、太田信廣

４）環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅰ、太田信廣

５）環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅱ、太田信廣

６）環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅰ、太田信廣

７）環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅱ、太田信廣

８）大学院共通講義、ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論Ⅱ、太田信廣

９）環境科学院、光分子化学特論、太田信廣

10）環境科学院、環境物質科学実習Ⅰ、中林孝和

11）環境科学院、環境物質科学実習Ⅱ、中林孝和

12) 環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅰ、中林孝和
13) 環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅱ、中林孝和
14) 環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅰ、中林孝和
15) 環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅱ、中林孝和
16) 環境科学院、環境物質科学基礎論I、中林孝和
17) 環境科学院、光分子科学特論、中林孝和
18) 環境科学院、分子環境学特論Ⅱ、中林孝和
19) 環境科学院、環境物質科学実習Ⅰ、飯森俊文
20) 環境科学院、環境物質科学実習Ⅱ、飯森俊文
21) 環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅰ、飯森俊文
22) 環境科学院、環境物質科学論文購読Ⅱ、飯森俊文
23) 環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅰ、飯森俊文
24) 環境科学院、環境物質科学特別研究Ⅱ、飯森俊文

スマート分子材料研究分野

教　授　玉置信之（千葉大院、工博、2008.10～）
助　教　亀井　敬（東北大院、工博、2008.10～）
　　深港　豪（九州大院、工博、2008.12～）
特任助教　Yuna Kim（Yonsei University、工博、2011.8～）
博士研究員　Mohammed Musthafa T.N.（20012.4～2013.3）
事務補助員　大木真理子

１．研究目標

生体内では、DNA、タンパク質、糖、脂質などが、生体内外の刺激を受け、分子構造、集合状態、他の分子との相互作用を変化させることで結果的に情報を処理して、何らかの最終的な化学的または物理的変化として出力を行う、いわゆる「スマート分子」として働いている。われわれは、スマート分子を合成によって創成することを目的として、光等の刺激によって構造変化を示す分子の合成、分子構造変化によって誘起される分子集合状態や他の分子との相互作用の変化の解析を行っている。具体的には、光エネルギーを利用した分子内の回転運動の制御、光エネルギーを使って位置を変化させる光駆動分子機械の創成、光応答性分子による液晶分子配列の制御、物理的キラル場による分子キラリティーの誘起を目指している。

２．研究成果

われわれの体内では化学反応によって運動機能を発現する幾つかの分子機械、モータータンパク質が働いている。キネシンは最も重要なリニアモーター系タンパク質の一つで、細胞内で微小管のレールに沿ってナノサイズの物質を輸送している。もし、このようなキネシンの機能を人工の分子系に応用することが出来れば、望む場所の間で正確に物質を輸送することに使えるかもしれない。そのようなモータータンパク質の人工的な制御、利用の実現は、ナノテクノロジーの新しい領域を開拓することになるであろう。

キネシンの人工的な運動制御に関して望まれることは、望みのタイミング、望まれる場所でその働きをON/OFFスイッチすることである。その際、制御を命令するためのシグナルとして光を用いることは、高い時空間分解能を持った制御の実現を可能にする、最適な方法と言える。キネシンの運動機能をOFF状態からON状態へと光でスイッチすることは、ケージドATPを用いて古くから行われてきた。それに対してON状態からOFF状態（完全な停止状態は達成されていない）への光によるスイッチは、比較的最近になってケージドペプチドを使って達成されている。ここで用いられたペプチドはキネシンのテール領域に相当するアミノ酸配列を有し、キネシンに荷物が付いていないとき、このテール領域がキネシンの運動に対する阻害剤として働くことが知られている。このように一度だけOFFからONまたはONからOFF状態にキネシンの運動を光で制御することは実現されているが、好きなときに何度でもキネシンの運動を動的に制御する研究は行われてこなかった。

われわれは、これまでにキネシンに直接接触するガラス基板上の単分子膜中に光異性化反応を示すアゾベンゼンを導入する方法によりキネシンの活性を光で（紫外線と青色光の２波長を使って）繰り返し制御できることを示した。また、本来のエネルギー化合物であるアデノシン三リン酸（ATP）のリボース部位に、アゾベンゼンを化学結合を介して導入することで、より大きな運動活性の変化を光で繰り返し誘起できることを示してきた。しかし、これらの方法による運動活性の変化量は最大で３０％程度であり、光制御は不十分であった。

本年度は、ATPとは分子構造が根本的に異なり、アデニンもリボースも有しない非ヌクレオシド型アゾベンゼン三リン酸（AzoTP）を新規に分子デザイン、合成し、そのモータータンパク質に対するエネルギー分子としての活性とその光応答性を調べた。

下に、合成した非ヌクレオシド型アゾベンゼン三リン酸(AzoTP)の分子構造を示す。AzoTPをATPの代わりに用いてキネシンー微小管モータータンパク質によるグライディングモーティリティーアッセイ法で活性を調べた。蛍光顕微鏡下で、Cy5による蛍光標識した微小管の滑走速度を測定したところ、最高速度でATPの半分の活性があることがわかった。本結果は、モータータンパク質キネシンを非ヌクレオシド化合物で駆動した初めての例である。さらに紫外線照射によりAzoTPのアゾベンゼン部位の構造をトランス体からシス体へと異性化させることにより、微小管の滑走速度が照射前に対して７９％の減少を示した。紫外線照射後には、トランス体のすべてがシス体に変化せず、一部のトランス体が光平衡で残存することを計算に入れると、AzoTPのキネシンに対する活性は、ほぼ０であることが判明した。すなわち、新規エネルギー分子AzoTPは、光異性化反応により、活性を完全にON-OFFさせる特性を有していることが明らかとなった。紫外線照射したサンプルに青色光を照射してアゾベンゼン部位の構造をシス体からトランス体へと戻すことにより滑走速度は、ほぼ元の値に戻った。紫外線と青色光の照射を繰り返すことにより、微小管の運動を自由に制御することができた。今回見出されたアゾベンゼン部位の構造変化による活性の違いは、キネシン中のATP認識部位でのアミノ酸残基がアデニンの芳香族平面構造をπスタック相互作用によって認識しているという従来の知見をもとにして説明できる。

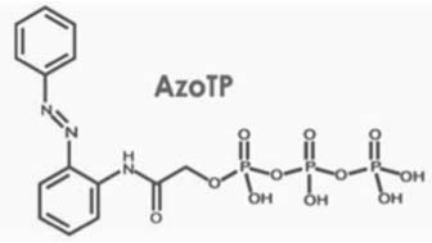


図１．AzoTPの分子構造

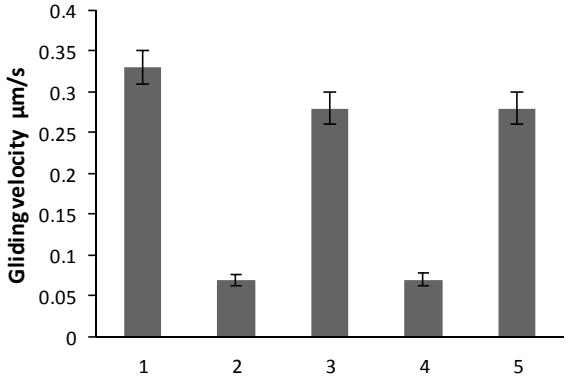


図２.　微小管の滑走速度の変化、１：光照射前、２と４：紫外線照射後、３と５：青色光照射後

３．今後の研究の展望

上記のエネルギー分子に光応答性を付与する方法の他に、キネシンに対する阻害剤として働くペプチドに光応答性を付与する方法についても検討している。その方法によれば、運動のOFF状態で運動を完全に止められる可能性がある。今後は、光応答性阻害剤の分子構造の最適化を進め、完全なON-OFF光制御が可能なモータータンパク質系の構築を目指す。

４．資料

4.1　学術論文等

１）M. Roohnikan, M. Ebrahimi, S. R. Ghaffarian, N. Tamaoki : “Supramolecular self-assembly of a novel hydrogen-bonded cholesteric liquid crystal exhibiting macromolecular behaviour”, Liquid Crystals, 40(3): 314-320(2013)

2) P. K. Hashim, M. C. Basheer, N. Tamaoki : “Chirality induction by E-Z Photoisomerization in [2,2]paracyclophane-bridged Azobenzene Dimer”, Tet-rahedron Letters, 54(2) : 176-178 (2013)

3) T. Fukaminato, E. Tateyama, N. Tamaoki : “Fluorescence photoswitching based on a photochromic pKa change in aqueous solutions”, Chemical Communications, 48 : 10874-10876 (2012)

4) R. Thomas, Y. Yoshida, T. Akasaka, N. Tamaoki : “In-fluence of a Change in Helical Twisting Power of Pho-toresponsive Chiral Dopants on Rotational Manipulation of Micro-Objects on the Surface of Chiral Nematic Liquid Crystalline Films”, Chem.-Eur.J., 18 : 12337-12348 (2012)

5) T. Kamei, T. Fukaminato, N. Tamaoki : “A photochromic ATP analogue driving a motor protein with reversible light-controlled motility: controlling velocity and binding manner of a kinesin-microtubule system in an in vitro motility assay”, Chemical Communications, 48 : 7625-7627 (2012)

4.2　総説、解説、評論等

１） 玉置信之、亀井敬：「分子機械―キネシン／微小管系―の運動機能の動的光制御」、光アライアンス：(23)16-18(2012)

２） 玉置信之：「指を曲げて右手と左手をつくりだす―幾何異性を起源とする中心不斉―」、化学：(67)68-69(2012)

4.3　講演

a.　一般講演

ⅰ）学会

１）亀井敬、深港豪、玉置信之：「新規なフォトクロミックATP アナログによるキネシン/ 微小管系の駆動と光可逆的な運動制御」、第50回日本生物物理学会年会、名古屋大学東山キャンパス(2012-09)

２）深港豪、玉置信之：「フォトクロミズムによるpKa 変化を利用した水溶性蛍光スイッチング分子」、2012年光化学討論会、東京工業大学大岡山キャンパス (2012-09)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

１）玉置信之：「光による自己組織化とメカニカル制御」、フォトポリマー懇話会第195回講演会、東京理科大学森戸記念館第一フォーラム(2012-12)

２）T. Kamei, T. Fukaminato, N. Tamaoki : ”A photochromic ATP analogue driving a motor protein with reversibly light-controlled motility”, Phenics International Network Symposium 2012, University of Nantes(2012-11)

３）T. Fukaminato, N. Tamaoki : “Fluorescence photoswitching based on a photochromic pKA change in water”, Phenics International Network Symposium 2012, University of Nantes(2012-11)

４）玉置信之: “Reversible photo-control of gliding velocity of microtubules driven by kinesin with a photoisomerizable monolayer surface or a photoisomerizable ATP analogue”、G3 Meeting International、東京工業大学キャンパスイノベンションセンター(2012-10)

５）P. K. Hashim, N. Tamaoki : “Induction of Point Chirality

by E/Z Photoisomerization”, International Symposium on Chiral Discrimination 2012, Hilton Downtown Fort Worth(2012-06)

4.4 予算獲得状況

a. 科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

1）玉置信之、基盤研究(C)、分子のピストン運動から仕事を生み出す分子機能の創成、2012～2014年度

2）深港豪、萌芽研究、生体マイクロチューブの重合ダイナミクスの可逆的光制御と擬似細胞マシン創製への応用、2011～2012年度

3）深港豪、若手研究(A)、光スイッチング型RESOLFT超解像蛍光顕微鏡のための蛍光スイッチング分子の開発、2012～2014年度

4）亀井敬、若手研究(B)、新規フォトクロミックATPアナログによるキネシンモーター機能の可逆的な光制御、2012～2013年度

b. 大型プロジェクト・受託研究

1）玉置信之、川合最先端プロジェクト、ゲーティングナノポアによる1分子検出・識別技術の開発、2012～2013年度

4.5 社会教育活動

a. 国内外の学会の役職

1）玉置信之:日本化学会北海道支部 環境安全担当（2011年3月1日～2013年2月28日）

b. 併任・兼業

1）深港豪：さきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域研究者（2008年10月1日～2012年3月31日）

c. 北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1）全学共通､ナノテクノロジー･ナノサイエンス概論Ⅱ、玉置信之、2012年12月5日

2）全学共通、環境と人間-ナノって何なの？最先端 光・ナノテク概論、玉置信之、2012年7月27日

3）全学共通、環境と人間-生体機能高分子が拓く先端生命科学Ⅰ、玉置信之、2012年7月4日

4）全学共通、環境と人間-生体機能高分子が拓く先端生命科学Ⅱ、玉置信之、2013年1月16日

5）生命科学院、生物系の熱力学、玉置信之、2012年4月6日～2012年6月1日

6）生命科学院、生命物質科学特論（分子組織科学)、玉置信之、2012年7月9日～2012年8月1日

d. ポスドク・客員研究員など

・ポスドク（ 1 名）

1）Mohammed Musthafa T.N.

ナノ構造物性研究分野

教　授　石橋　晃（東大院、理博、2003.01～）
准教授　近藤憲治（東北大院、工博、2003.04～）
助　教　海住英生（慶大院、工博、2004.09～）
院　生
博士課程
山形整功
修士課程
釜谷 悠介

１．研究目標

ムーアの法則に代表されるロードマップに沿った展開を示しつつも遂に限界が指摘され始めたSiベースのLSIは、その構造が外在的ルールで決まるトップダウン型のシステムの代表格であるが、素子サイズ上、動作パワー上、及び製造設備投資上の限界がいわれて久しい。ナノテク・ナノサイエンス分野で得られる新しい効果や機能を既存のSiベースのITインフラ構造と接続し相乗効果を引出しつつナノとマクロを結合することは重要である。従来の「ボトムアップとトップダウンの統合」が両者の“いいとこ取り”で、長所を各々活かしてナノ構造を作るというもの（積集合）であったのと異なり、我々は両者の相互乗り入れを可能とする(接続・統合による和集合の)観点から取組んでいる。両者の構成原理が大きく異なるため、勿論容易ではないが、もしトップダウンーボトムアップの両系を繋ぐことができれば、その意義は極めて大きい。

スパイラルヘテロ構造を基に、極限高清浄環境を実現するクリーンユニットシステムプラットフォーム(CUSP)を利用して、金属薄膜のエッジ同士が対向した量子十字デバイス、特に次世代超高密度メモリーや、高効率の光電変換素子創製を目指している。トップダウン系に対するアンチテーゼとして最近その重要性が認識されてきた一つの流れは、自律分散型相互作用など内在的ルールにより構造が決まっていくボトムアップ系である。バイオ系に代表される自律分散系の他、たとえば半導体量子ドットなど無機物のセルフアセンブル系を含め、広くボトムアップ系に期待が集まっている。しかしながら、両系は未だに専ら独立で、トップダウン、ボトムアップ両系の間に橋渡しすることは極めて重要にも係らず、未だ実現されていない。当研究室では、このような課題を解決しながら、新しい量子機能を創出することを目指した研究を実験と理論の両面から進めている。

２．研究成果

(a)　トップダウン系とボトムアップの接続の基礎、及び、スパイラルヘテロ構造応用素子

(a1)　極限高清浄環境（Clean Unit System Platform: CUSP）の展開と新型光電変換素子応用

非常に高い清浄度を実現可能なクリーンユニットシステムプラットフォーム(CUSP)の研究開発を進めている。トップダウン系とボトムアップ系を繋ぐための環境として将来性が非常に高い。また、その新展開として歯科技工作業応用に続き、更に人が内部に入れるタイプを進化させ、従来型のクリーンルームでは対応できない、一般家庭用の超高清浄部屋を開発した。高齢者や乳幼児など、環境弱者といわれる人々の安寧に資すると期待される。特に、昨今問題として急浮上したPM2.5問題や花粉症対策としても大変有効であると期待される。

また上記、超高清浄度を実現可能なCUSPを素子作製のプロセス環境として応用しつつ、フォトンの進行方向とフォトキャリアの移動方向を直行させ、かつフォトンの進行方向に沿ってバンドギャップの昇降順を配した複数の半導体ストライプを有する新しい光電変換素子であるマルチストライプ半導体フォトンフォトキャリア直交型太陽電池(MOP^{3}SC) を導波路結合型へと進化させた。

出発物質としてnタイプのSiを用いて、これに対し、ストライプ状にGe、並びにCを拡散することで、図1の右下内挿図に示すようにギャップの異なる３つの領域を持つ面状半導体構造を形成することを試みた。この後、Al薄膜を蒸着し、再度熱拡散を行うことでpn接合を作成したところ、予備実験的では有るが、この３つの部部分各々において、光起電力の発生を確認した。Si基板をベースとして用いて昇降順を最適化したマルチストライプを形成できる。特に、図1に示すように上部に回折格子を有する導波路と結合させることで、空間伝播光から平面導波光と転化したフォトンを、上記マルチストライプ太陽電池にエッジから入射させることができ、高効率の集光型太陽光発電システムとなると期待される。素子の性能向上と共に、導波路構造の最適化を今後行っていく。

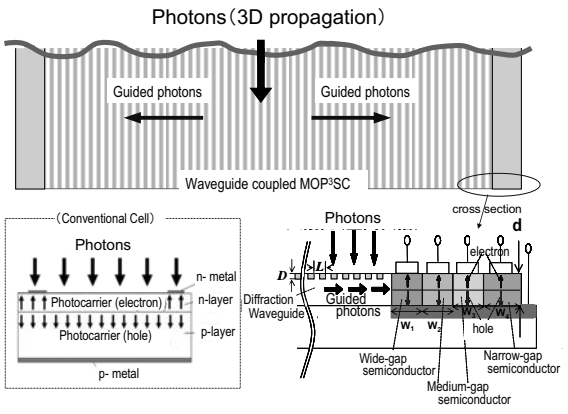


図１．導波路結合マルチストライプ半導体フォトンフォトキャリア直交型太陽電池（MOP^{3}SC）。従来型素子の構造(内挿図左)、J-V特性、XPS分析結果(内挿図左)、導波路結合MOP^{3}SCの断面構造(内挿図右)。

(a2)　ポリエチレンナフタレート有機膜上のFe、Co磁性薄膜における表面状態と磁気特性

次世代超高密度メモリやBeyond CMOSスイッチングデバイスへの応用、並びに、単一/少数分子系のキャラクタリゼーションを目指し、我々は強磁性体/絶縁体(=酸化物、分子等)/強磁性体ナノスケール接合(=スピン量子十字デバイス)を提案している。スピン量子十字デバイスは強磁性薄膜のエッジとエッジの間に絶縁体が挟まれた構造になっていて、そのエッジは互いに直交している。この構造では、強磁性薄膜の膜厚dによって接合面積S (=d×d)が決まるため、例えば、膜厚1–20 nmの強磁性薄膜を用いれば、1×1–20×20 nm^{2}の超微小接合が作製可能となる。これにより、高いon/off比を有するスイッチング効果や新規な磁気抵抗効果が期待できる。また、単一/少数分子系のキャラクタリゼーションも可能となる。今回、我々はこのような新機能デバイスの作製を目指し、電極材料として期待できるポリエチレンナフタレート(PEN)有機膜上のFe、Co磁性薄膜について、その表面状態と磁気特性を調べた。

PEN有機膜上のFe、Co強磁性薄膜の作製には抵抗加熱式磁場中真空蒸着装置を用いた。PEN有機膜には帝人デュポン製のTEONEX Q65 (10 mm×2 mm×25 μm)を用いた。装置内には、蒸着時にPEN有機膜のガラス転移温度(=120° C)を超えないように、遮熱板、及び、冷却機構を設置した。また、Fe、CoがPEN有機膜に均一に、かつ、ビーム状に蒸着するように、BNルツボの形状・寸法、及び、遮熱板の開口部寸法を厳密に設計した。蒸着パワーは400–450 W、蒸着時の真空度は~10^{-3} Pa、蒸着膜厚レートは1.0–3.0 nm/minとした。誘導磁気異方性付与のための面内横方向磁場の大きさは360 Oeとした。膜厚測定にはダイオード励起固体(DPSS)レーザーによる透過光強度測定法を用いた。表面観察には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。磁化測定には集光型磁気光学カー効果(MOKE)測定装置を用いた。

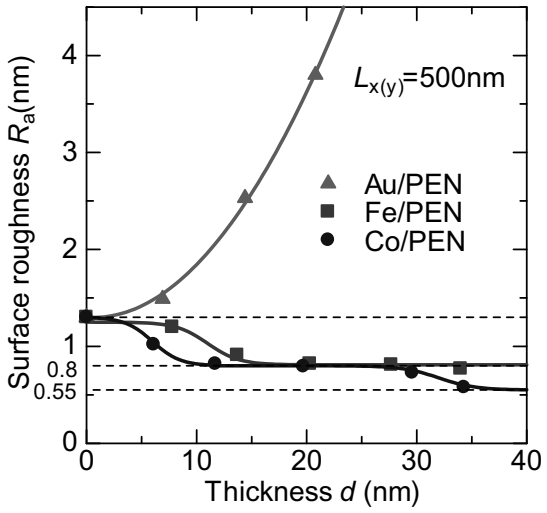


図４．直流４端子法により室温で測定した $Ni_{75}Fe_{25}$/PENのMR効果

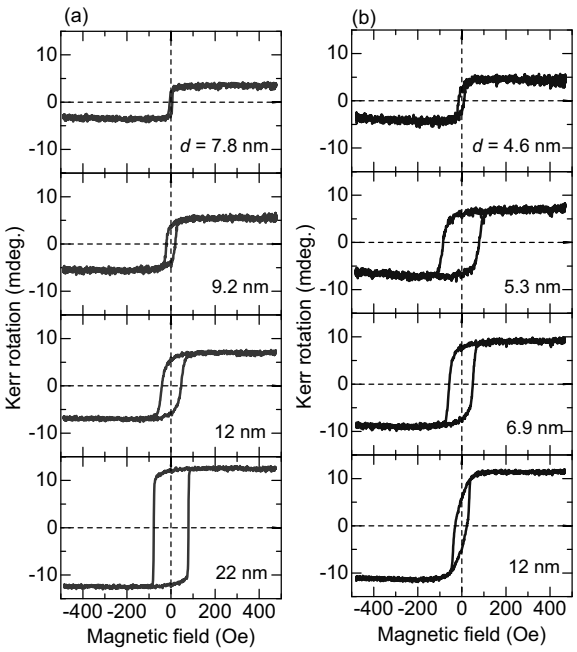


図３．マイクロMOKEにより室温で測定した(a) Fe/PEN、(b) Co/PENの磁化曲線

図2にFe/PEN、Co/PENにおける表面粗さR_aのFe、Co膜厚依存性を示す。比較のため、Au/PENにおけるR_aのAu膜厚依存性も示す。観察サイズは$L_{x(y)}$ = 500 nmとした。図2より、Au/PENでは、Au膜厚が厚くなるに従い、R_aが大きくなる。それに対し、Fe/PEN、Co/PENでは、Fe、Co膜厚が厚くなるに従い、R_aが小さくなる。特に興味深い点は、Fe/PENでは1段階の平坦化現象が見られ、Co/PENでは2段階の平坦化現象が見られることである。すなわち、Fe/PENではFe膜厚が0–15 nmにおいて、1段階の平坦化現象が生じ、その結果、Fe膜厚が15 nm以上でR_aが0.8 nmで一定となる。また、Co/PENでは、1段階目として、Co膜厚が0–10 nmにおいて平坦化し、2段階目として、Co膜厚が30–35 nmにおいて平坦化する。その結果、Co膜厚が10–30 nmにおいて、R_aが0.8 nmで一定となり、Co膜厚が35 nm以上でR_aが0.55 nmで一定となる。

図3に集光型MOKEにより室温で測定したFe/PEN、Co/PENの磁化曲線を示す。Fe膜厚は7.8, 9.2, 12, 22 nmである。Co膜厚は4.6, 5.3, 6.9, 12 nmである。外部磁場の方向はFe、Co薄膜の長手方向に対して垂直である。集光型MOKEで用いた光源はViolet半導体レーザー(波長=405 nm)で、観察スポット径は3–4 μmである。Fe/PENでは、Fe膜厚が薄くなるに従い、保磁力、及び、角型比が小さくなる。そして、Fe膜厚が7 nm以下において、保磁力、及び、角型比がともにゼロとなる。一方で、Co/PENでは、Co膜厚が5.3 nm付近で、保磁力、及び、角型比が最大値を示す。この最大ピーク現象は、磁場中蒸着で付与した誘導磁気異方性と、PENとCoの表面粗さに由来する形状磁気異方性の競合から説明できることがわかった。以上より、表面状態、

及び、磁気特性の観点から、Co/PENは我々の提案しているナノスケール接合(接合サイズ5 nm程度)の電極材料として極めて有望であることがわかった。

(b) スピン輸送における巨大Hanle効果の起源の理論的検討

今年度は、スピン量子十字構造素子において、強磁性金属リボン間から間に挟んだSiにトンネルバリアを介してスピン注入をすることを想定し、強磁性CoFeからMgOバリアを介して、Siにスピンを注入した際に観測されるHanle効果について考察した。Hanle効果は半導体に強磁性体からスピンを注入した際に、どの程度スピン注入が行われているかの指標として測定が行われている。その測定方法には、3端子Hanle効果測定と4端子Hanle効果測定があり、後者のHanle電圧は、μV程度であり、従来理論との一致が良い。しかしながら、図5に示す3端子Hanle効果測定においては、SiやGeにスピン注入した際に異常に巨大な電圧(mV単位)が観測されており起源がわからなかった。近年、北大工学部

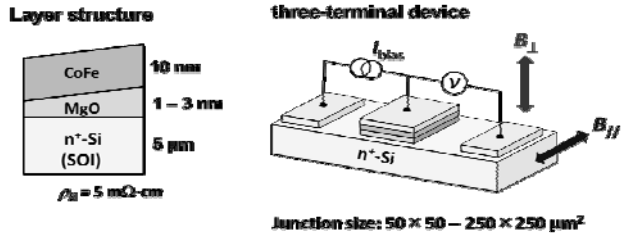


図 5：3 端子 Hanle 効果測定における基板組成と測定配置

の植村らが、実験によって、この3端子Hanle効果測定においては、MgOバリアの幅とHanle電圧(シート抵抗⊿Rs換算)に指数関数的な対応が見られることを発見した(図6参照)。この事実から、我々は、3端子Hanle効果測定における異常に大きなHanle電圧は見かけのもので、トンネル過程で、外部磁場により、電子のスピンが脱分極することで、Hanle電圧が見えているのではないかと考え、理論計算を行った。図7にMgOバリアの幅とHanle電圧（シート抵抗⊿Rs換算）の計算結果を示す。図8はそのモデルを使って計算したHanle効果の磁場依存性である。対応するHanle効果の磁場依存性の実験結果を図9に示す。これらの結果は、半定量的に、かなり現象を説明できており、仮説が正しいことを示している。したがって、巨大なHanle信号は、MgOバリアの磁場による抵抗変化を観測しているに過ぎないことが分かった。

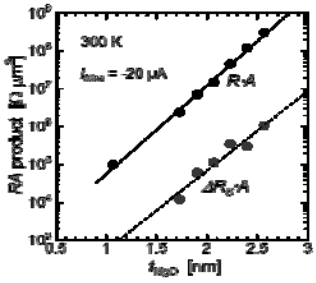


図 6:$\Delta R_s{\cdot}A$ の MgO 膜厚依存性の実験結果

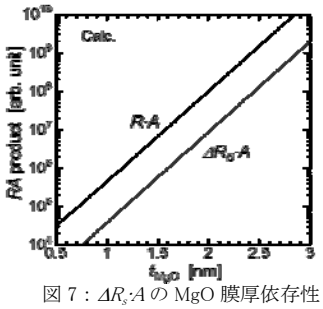


図 7：$\Delta R_s{\cdot}A$ の MgO 膜厚依存性の計算結果

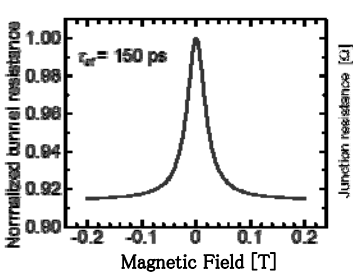


図 8: : Hanle 信号(out of plane)の計算結果

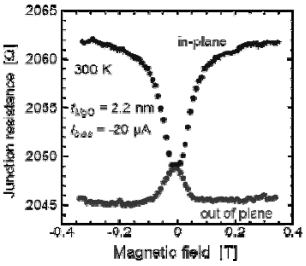


図 9: Hanle 信号の実験結果

3．今後の研究の展望

トップダウン系とボトムアップ系の接続・統合を Generating function として、デバイスベース並びにプラットフォームベースのアプローチを進めていく。デバイスベースのアプローチで目指すダブルナノバウムクーヘン構造は、既存の素子の特性を飛躍的に向上させる可能性も持っている。リボンの厚みと巾を独立制御できることにより、例えば、分子素子では従来の Break Junction 電極(Reed, 1997)や 40 nm 程度の粗大な Cross-bar 構造(Williams, 2002)と異なり、配線抵抗は小さく抑えながらも、対向 2 電極のクロスセクションを極めて小さく押さえ真に少数の分子系を挟む事ができるのみならず、原子層オーダーで急峻な D_{2d} 対称性もつサドルポイント状のナノスケール電極配置の創成と同電極に挟まれた活性エレメントの物性評価を行うことができる。理論の方からは、電極にトポロジカル絶縁体を用いた場合におけるエッジを介したスピン注入の問題に取り組む予定である。さらに、ラシュバスピン軌道相互作用ならびに Dresselhaus スピン軌道相互作用は、ゲージ場の観点からみると非可換ゲージ場なので、これらを利用するデバイスにおいて、AB 効果のようなゲージ場固有の特性を見出していくことが今後必要である。また、既存のスピン現象においても、位相不変量が隠れていることも十分考えられるので、それらの探索も行う予定である。また工学部の植村先生の協力のもと伝統的なスピン注入の解釈にも注力する予定である。

プラットフォームベースのアプローチでは、廉価にして高性能である CUSP 技術を展開し、“Clean space for the rest of us”の観点で社会へのフィードバックへとつなげていく予定である。さらに次のステップとして、2 次元ボトムアップ構造への局所アドレシングを可能とすることにより、2 次元ボトムアップ系とトップダウン系との接続を実現することを目指している。本構造は主要部分がリンクフリーで形成できる。従来、トップダウン系をなす半導体集積回路などでは一括露光等によるパターニングが用いられ、実質的な配線幅は数十 nm であったが、本研究ではサブナノメートルの膜厚制御性をもつ真空蒸着の特性を活かし、且つ成長速度が遅いという弱点を克服することにより、丁度鳴門かまぼこの如く金属と絶縁体が巻き込まれたスパイラル状円盤を形成し、そこから一角を切出すことにより得られる金属/絶縁体交互多層膜薄片を金属層がクロスするよ

うに重ねた構造（ダブルナノバウムクーヘン構造）を創ることを試みる。この構造中には、多重平行金属リボン群によるエッジ対向した交差構造(Quantum Cross)がＮｘＮ個形成されることで、ナノサイズの分解能とバルクサイズの拡がりを両立したｘｙグリッドが実現する。両薄片に挟まれた２次元ボトムアップ構造に対し原子層の分解能でボトムアップ構造の各部分へ個別アクセスが可能であり、次世代デバイスとして期待される。磁気記録応用でも超高密度化の可能性が期待できる。ダブルナノバウムクーヘン構造により得られる多重並列エッジ対向金属リボン交差構造により（２次元的な）ナノとマクロの世界とをつなぎ、トップダウンーボトムアップ両系の統合に端緒をつける可能性が出てくる。またフォトン・フォトキャリア直交性と黒体輻射源フルスペクトル光電変換可能性を生かした新型太陽電池の特性向上を図っていく。

４．資料

4.1 学術論文等

１） 中谷 公一、大澤 孝 、佐藤 嘉晃、石橋 晃、大畑 昇：「技工室の作業環境を向上させるクリーンルームシステムの提案～歯科技工士の塵肺症罹患の潜在的リスクの解消のために」、歯科技工、40(8)：956-960 (2012)

２）M. D. Rahaman, H. Kaiju and A. Ishibashi: “Ultra-high cleanliness of ISO class minus 2 realized by clean-unit system platform for integrating the bottom-upand top-down systems”, Dhaka Unv. J. Sci., 61(2) : 157-160 (2012)

３）石橋 晃：「クリーンユニットシステムプラットフォーム～新型太陽電池作製から民生応用展開まで」、Environment and the Future (2012)

４）T. Matsumoto, W. Kai, T. Fukushima, M. Takahashi, A. Ishibashi and H. Kobayashi : “Improvement of minority carrier lifetime by HCN treatments”, ECS J. Solid State Sci. Technol., 2 : Q127-Q130 (2013)

５）T. Uemura, K. Kondo, J. Fujisawa, K. Matsuda, and M. Yamamoto, “Critical effect of spin-dependent transport in a tunnel barrier on enhanced Hanle-type signals observed in three-terminal geometry”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 101, pp.132411-1-132411-4 (2012).

６）K. Kondo, “Spin Transport in Ferromagnet/Semiconductor/Ferromagnet Structures with Cubic Dresselhaus Spin-Orbit-Interaction”, *J. Appl. Phys.*, 111, 07C713-1-07C713-3 (2012).

７）H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, and A. Ishibashi, “Fabrication of Nickel/Organic-Molecule/Nickel Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 51, pp. 065202-1-065202-8 (2012).

８）H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, *J. Appl. Phys.* Vol. 111, pp. 07C104-1-07C104-3 (2012).

９）H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Surface Roughness and Magnetic Properties of Co Ferromagnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol. 55, pp. 187-190 (2012).

１０）Y. Yoshida, K. Oosawa, S. Watanabe, H. Kaiju, K. Kondo, A. Ishibashi and K. Yoshimi : “Nanopatterns induced by pulsed laser irradiation on the surface of an Fe-Al alloy and their magnetic properties”, *Appl. Phys. Lett.*, 102 : 183109-1-183109-4 (2013)

１１）H. Kaiju, K. Kondo, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi : “Recent advances in magnetic thin films on flexible organic substrates”, *Recent Res. Devel. Applied Phys.*, Transworld Research Network, ISBN: 978-81-7895-562-9, 10 (2012)

１２）H. Kaiju, K. Kondo, N. Basheer, N. Kawaguchi, S. White, A. Hirata, M. Ishimaru, Y. Hirotsu and A. Ishibashi : “Fabrication of Nickel/Organic-Molecules/Nickel Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Structural and Electrical Properties”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 : 065202-1-065202-8 (2012)

１３）H. Kaiju, T. Abe, K. Kondo and A. Ishibashi : “Surface Morphologies and Magnetic Properties of Fe and Co Magnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, *J. Appl. Phys.*, 111 : 07C104-1-07C104-3 (2012)

１４）海住 英生、阿部 太郎、近藤 憲治、石橋 晃：「Surface Roughness and Magnetic Properties of Co Ferromagnetic Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates」、J. Vac. Soc. Jpn.、(55) : 187-190 (2012)

4.2 著書

4.3 特許

・国内特許

１）石橋晃、原史朗：「高清浄装置、高清浄環境システム、高清浄環境装置の使用方法およびデバイス製造装置の組み立て、立上げまたはメンテナンス方法」，特願2013-032710 特願2013-032710

２）石橋晃：「壁ならびに高清浄部屋システム及び建築物」特願2013-16456

３）石橋晃、“光電変換装置、建築物および電子機器”、特願2012-231508

４）石橋晃、“放射性物質及び放射線対応ファンフィルターユニット”、 特願2012-223992

５）A. Ishibashi、“Functional device and functional system”、US 13/540,247

4.4 講演

a. 招待講演

b. 一般講演

ｉ)学会

1） 大橋 美久、松田 順治、石橋 晃*：「清書院CUSP、浄書院CUSPの展開」、北海道・中国環境ビジネス交流事業in札幌 、ホテルさっぽろ芸文館 (2013-02)

2） 松田 順治*、大橋 美久、石橋 晃：「部屋組込みCUSP（清書院）及び、浄書院の紹介」、「北海道健康づくり宣言」セミナー 、ホテル ロイトン札幌 (2013-01)

3） 石橋 晃*：「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池」、PV Japan 2012、Tokyo (2012-12)

4） 石橋 晃*、河西 剛、近藤 憲治、海住 英生：「フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池 II ～導波路結合タイプ」、PV Japan 2012、Tokyo (2012-12)

5） 石橋 晃*：「導波路結合フォトン・フォトキャリア直交型マルチストライプ半導体太陽電池のSiベース無機半導体での展開」、PV Japan 2013、Tokyo (2013-07)

6） 石橋 晃*：「トップダウン系とボトムアップ系の接続・統合の可能性について」、文部科学省「物質・デバイス共同研究拠点」 第2回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム 、札幌 (2012-11)

7） 石橋 晃*：「フォトンフォトキャリア直交型太陽電池とそのプロセス環境としてのCleanUnitSystemPlatform（CUSP）の応用展開」、物質・デバイス領域共同研究拠点『太陽電池の展開,並びに清浄環境の必要性と未来』研究会 、北海道大学電子科学研究所 (2012-10)

8） 石橋 晃*：「量子十字素子、高効率光電変換素子とその作製プラットフォームとしての極限高清浄環境の応用」、ナノとマクロをつなぐ物質・デバイス・システム創製戦略プロジェクト成果報告会 、東工大蔵前会館 (2012-04)

9） A. Ishibashi*, T. Kasai, K. Kondo, and H. Kaiju, “Inorganic semiconductor-based Multi-striped Orthogonal Photon-Photocarrier-Propagation Solar Cells”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Japan, pp. 102-103, December 12-13(2012).

10）T. Uemura*, K. Kondo, J. Fujisawa, K. Matsuda, and M.Yamamoto: “MgO thickness dependence of spin accumulation signal in Co50Fe50/MgO/Si”, 2012 IEEE International Magnetics Conference, Vancouver, Canada, May 7-11 (2012).

11）T. Uemura*, G. f. Li, J. Fujisawa, K. Kondo, K. Matsuda, and M. Yamamoto: “Tunnel barrier thickness dependence of Hanle-type signals in CoFe/MgO/n-Si and CoFe/MgO/n-Ge junctions investigated through three-terminal configuration”, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto, Japan, K-9-4, September 25-27 (2012).

12） K. Kondo*: “Negative Magnetoresistance in Ferromagnet /Semiconductor/Ferromagnet Structures with Cubic Dresselhaus Spin-Orbit-Interaction”, The 19th International Conference on Magnetism, Busan, Korea, QK05, July 8-13 (2012).

13） K. Kondo*, H. Kaiju, and A. Ishibashi: “Focused Magneto-Optic Kerr Effect Spectroscopy in $Ni_{75}Fe_{25}$ and Fe Ferromagnetic Thin Films on Organic Substrates”, The 19th International Conference on Magnetism, Busan, Korea, SO07, July 8-13 (2012).

14） H. Kaiju*, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Magnetic Properties of Co Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, The 19th International Conference on Magnetism, Busan, Korea, SM09, July 8 - 13 (2012).

15） H. Kaiju*, T. Abe, N. Basheer, K. Kondo, and A. Ishibashi: “Magnetoresistance and Magneto-Optical Kerr Effect in $Ni_{75}Fe_{25}$ Thin Films on Polyethylene Naphthalate Organic Substrates”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo, Japan, pp. 104-105, December 13-14 (2012).

16） H. Kaiju*, K. Kondo and A. Ishibashi : “Fabrication of Nanoscale Junctions Utilizing Thin-Film Edges and Their Current-Voltage Characteristics”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (2012-12)

17）近藤憲治*:「3次のDresselhaus-スピン軌道相互作用 下の強磁性体/半導体/強磁性体における負の磁気抵抗」，日本物理学会秋季大会 横浜国立大学18pPSA-17，9月18-21日(2012)

18） 近藤憲治*、海住英生、石橋 晃:「集光型磁気光学Kerr効果による有機基板上の強磁性薄膜（$Ni_{75}Fe_{25}$ならびにFe）の表面磁性」，日本物理学会秋季大会 横浜国立大学18pPSA-18，9月18-21日(2012).

19） 海住英生*、阿部太郎、近藤憲治、石橋 晃:「ポリエチレンナフタレート有機膜上のCo、Fe強磁性薄膜における磁気特性」，日本物理学会秋季大会 横浜国立大学18pPSA-6，9月18-21日(2012).

20） 釜谷悠介*、海住英生、近藤憲治、石橋 晃:「$Ni_{75}Fe_{25}$/Alq_3/Co接合における電流電圧特性に関する研究」，日本物理学会秋季大会 横浜国立大学18pPSA-7，9月18-21日(2012).

ⅱ)研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) 海住 英生*、近藤 憲治、石橋 晃 :「薄膜エッジを用いたナノスケール接合の作製とその電気伝導特性」、附置研究所アライアンス「次世代エレクトロニクス」グループ(G1)分科会、加藤科学振興会軽井沢研修所 (2012-08)

4.5 共同研究

c. 民間等との共同研究

1) 石橋晃(産業技術総合研究所):平成24年度 物質・デバイス領域共同研究「CUSP清浄環境とミニマルファブのシナジー及びCUSP新展開の可能性の検討」
2) 石橋晃(帝人株式会社):平成24年度 物質・デバイス領域共同研究 「無機半導体ベースのフォトンーフォトキャリア直交型光電変換素子の検討」
3) 石橋晃(株式会社ビオフレックス):平成24年度 物質・デバイス領域共同研究 「和紙と木材を用いた機能性フィルターを用いた高清浄環境の研究」
4) 石橋晃(シーズテック株式会社):平成24年度 物質・デバイス領域共同研究「高清浄環境のGreen IT 民生応用研究」
5) 石橋晃(飛栄建設株式会社):平成24年度 物質・デバイス領域共同研究「化学物質過敏症への清浄環境(CUSP)の適用可能性の検討」

4.6 予算獲得状況

a. 科学研究費補助金(研究代表者、分類名、研究課題、期間)

1) 近藤憲治(日本学術振興会 科学研究補助金基盤研究(C)):「位相不変量をもつスピン現象の理論研究及びその応用デバイスの設計」、2012-2014年度

c. 大型プロジェクト・受託研究

4.12 社会教育活動

a. 公的機関の委員

b. 国内外の学会の役職

1) 海住英生:応用物理学会 北海道支部 会計幹事 (2011年4月1日～2013年3月31日)

c. 併任・兼業

1) 石橋晃:シーズテック株式会社(北海道大学発ベンチャーカンパニー)技術担当取締役(CTO)

d. その他

1) 近藤憲治:Intermag2012 のレフェリー(2012年3月27日～2012年4月15日)
2) 近藤憲治: ○博士論文副査:廣瀬 真史「^{13}C-NMR studies of BEDT-TTF and TMTTF based organic conductors」

e. 新聞・テレビ等の報道

2011-09-29

1) 石橋 晃「新型高効率太陽電池の原理確認」、日本経済新聞、2012-12-25
2) 石橋 晃「部屋組込み CUSP(清書院)の紹介」、テレビ北海道(TVh)道新ニュース、2012-12-05
3) 石橋 晃、松田 順治「住宅向けCUSPの開発」、日刊工業新聞、2012-12-25
4) 松田 順治、石橋 晃「クリーンルームを寝室に”健康な暮らし”一役」、日刊工業新聞、2012-12-25

g. 北大での担当授業科目(対象、講義名、担当者、期間)

1) 全学共通、現代物理学(分担)、石橋晃、2012年4月1日～2013年9月30日
2) 全学共通、現代物理学入門(分担)、石橋晃、2012年4月1日～2012年9月30日
3) 全学共通、ナノテクノロジー概論(分担)、石橋晃、2012年4月1日～2012年9月30日
4) 理学院、半導体物理学Ⅰ、石橋晃、2012年10月1日～2013年3月31日
5) 理学部、物理学外国語演習、石橋晃、2012年10月1日～2013年3月31日
6) 理学部、物理外国語文献講読Ⅰ、近藤憲治、2012年10月1日～2012年3月31日
7) 理学院、量子デバイス物理学(量子輸送と非平衡グリーン関数)、近藤憲治、2012年10月1日～2012年3月31日

薄膜機能材料研究分野

教　授　太田裕道（東工大院、工博、2012.9～）
助　教　高木清二（名大院、学博、2003.9～）
学部生　遠藤賢司（工学部情報エレクトロニクス学科）
　　小林祐輔（工学部情報エレクトロニクス学科）
特別研究学生　青木則之（名古屋大学工学研究科M2）

１．研究目標

物質表面や異種物質の接合界面近傍における厚さ数ナノ㍍の領域は、仕事関数や化学ポテンシャルの差を解消し、熱平衡状態になるため、固体内部とは全く異なる電子状態になり、様々な興味深い電子・イオン伝導特性が生じる。薄膜機能材料研究分野では、こうした表面・界面で起こる興味深い現象を、単結晶薄膜を用いて解き明かし、モデル化することによる新しい材料設計指針の提案を目指している。具体的には、①自然超格子酸化物単結晶薄膜、②酸化物人工超格子や③電界効果トランジスタの二次元電子ガスなどの電子輸送特性、特に熱電変換（温度差を電気に変換する）特性であるSeebeck効果について調査してきた。また最近はイオン輸送にも興味を持ち、薄膜作製スキルを活かして異種接合界面におけるLiイオン伝導の研究を開始したところである。

２．研究成果

(a)　機能材料の薄膜化・デバイス化に関する研究

高温超伝導体として知られる$YBa_2Cu_3O_7$に代表されるように、多くの複合酸化物が複雑な層状の結晶構造になることが知られている。このような層状複合酸化物を原子・分子オーダー周期の超格子とみなすと、様々な興味深い物性を示すことが期待される。単結晶薄膜は薄膜デバイスを作製するために必要不可欠だが、層状複合酸化物の単結晶薄膜を合成することは容易ではない。例えば、$InGaO_3(ZnO)_m$（mは自然数）単結晶薄膜を一般的な気相薄膜成長法で作製しようとしても、構成成分の蒸気圧差が大きいため、単一結晶相を得ることすらできないが、「反応性固相エピタキシャル成長（R-SPE）法」（図１）を用いることで単結晶薄膜が作製可能である。R-SPE法によって作製した$InGaO_3(ZnO)_m$単結晶薄膜は可視光領域全域で透明であり、多結晶Si-TFTに匹敵する電界効果移動度を示す。また、単結晶薄膜ではないが、アモルファス$InGaZnO_4$薄膜は実用化可能な薄膜トランジスタ材料として注目されている。

(b) 低次元電子輸送に関する基礎研究

金属酸化物の魅力を引き出す一つの鍵は低次元化である。低次元化の手法として、①極薄人工超格子を作製する方法（図２）と、②外部電界印加によって厚さ数ナノ㍍の極薄領域にキャリア電子を蓄積する方法（図３）がある。低次元化することで、例えば巨大熱電能のようなエネルギー分野で役立つ物性を引き出すことが可能である。最近、外部電界印加による研究が多く行われているが、当研究分野の最大の特徴は、水を電界印加に用いることである[3]。機能性酸化物にとって、水は強力な還元剤（H_3O^+）であるとともに、酸化剤（OH^-）でもありる。私たちの研究分野では、ナノ多孔性ガラス（成分：アルミナセメント）のナノ孔に自然に導入される水をゲート絶縁体として用いることで様々な機能性酸化物に二次元電子（ホール）ガスを誘起することができると考えている。このナノ多孔性ガラスを用

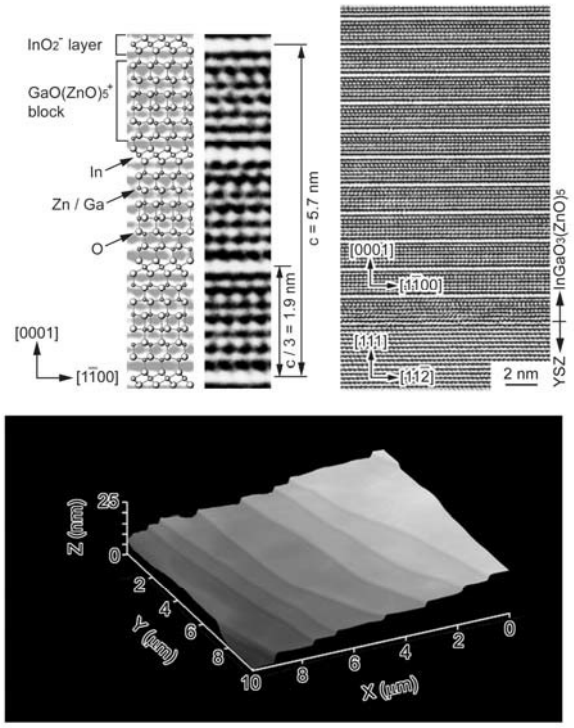


図１．反応性固相エピタキシャル成長法により作製された $InGaO_3(ZnO)_5$ 単結晶エピタキシャル薄膜の高分解能 TEM 像（上）と原子間力顕微鏡像（下）

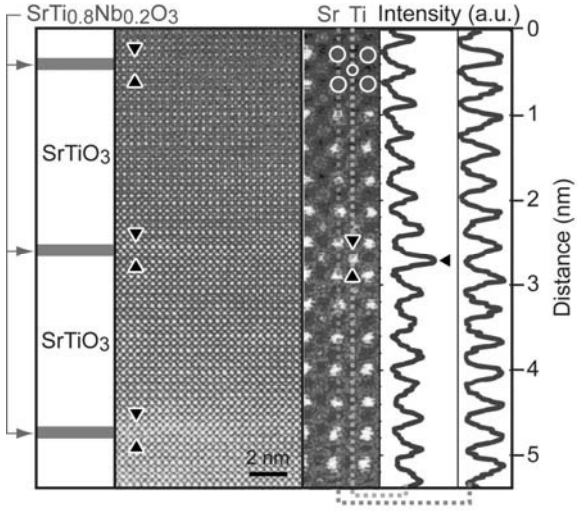


図２．$SrTiO_3/SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ 人工超格子の透過型走査電子顕微鏡像

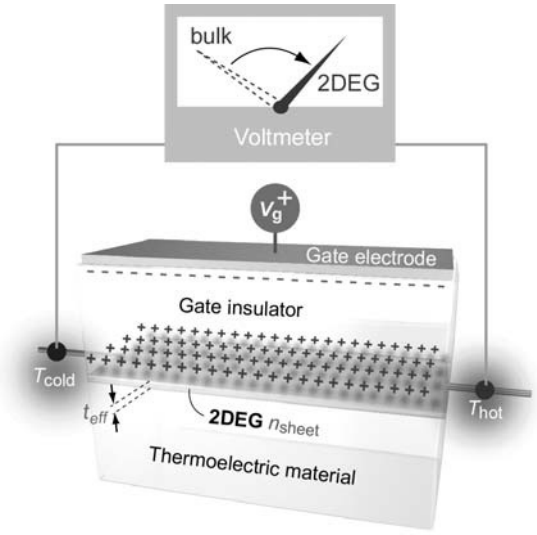


図３．電界誘起二次元電子ガスの熱電能電界変調の模式図

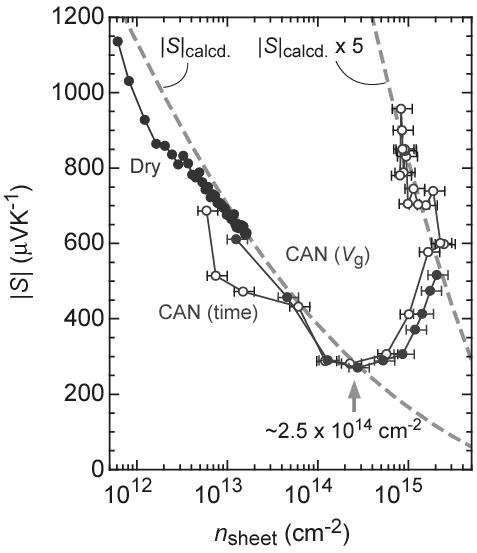


図４．$SrTiO_3$単結晶に電界誘起された二次元電子ガスのシートキャリア密度と熱電能の関係

いることで、半導体トランジスタの分野で一般に用いられるSiO_2やAl_2O_3などの酸化物絶縁体の100倍多くの電子を変調することが可能である（図４）。

(c) ナノイオニクスに関する基礎研究

現在、電気自動車用の主電源として全固体リチウム電池の開発が産学官で進められているが、酸化物固体電解質のLiイオン伝導度が未だ不十分であり、高速充放電できないという問題がある。最近の研究で結晶粒界、正極活物質／固体電解質、負極活物質／固体電解質の界面を改質することがLiイオン伝導を高速化するためのキーであることが示されたが、Liイオン電池の研究には主に粉体が用いられており、薄膜に関してはこれまで結晶粒界を多く含む多結晶薄膜しか合成されていないという問題があった。この問題

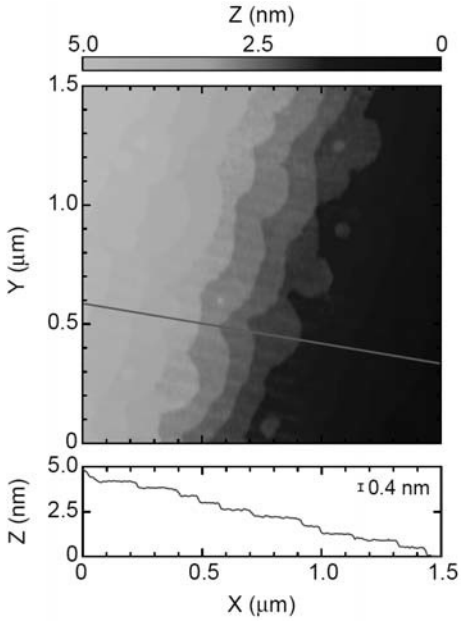


図５．$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$エピタキシャル薄膜の原子間力顕微鏡像

に対し、当研究分野では最近酸化物固体電解質（$La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$）単結晶薄膜の作製（図５）とLiイオン伝導度計測を開始しました。単結晶薄膜を用いることで上述のモデル界面作製や界面改質、人工超格子の作製が容易になり、そのデータを粉末にフィードバックすることで超イオン伝導性固体電解質の創製を目指す。

なお、上記(a)～(c)記載の研究成果は、研究分野主宰者である太田が電子科学研究所に着任する前（名古屋大学工学研究科及び科学技術振興機構ERATOプロジェクト）のものである。

３．今後の研究の展望

機能材料の薄膜化・デバイス化に関する研究については、共同研究を中心として研究を展開し、幅広く材料探索を行う。特に透明導電体であるITOの単結晶薄膜は、表面が原子レベルで平坦であり、可視光領域全域で透明で、金属並みの低抵抗という特長があり、共同研究に発展しやすいと考えている。また、低次元電子輸送特性の研究について、今後はAFMリソグラフィー技術を利用して、金属酸化物半導体上にナノメートルオーダーの極細1DEGを電界誘起することで超巨大熱電能の観測を試みる。具体的には、金属酸化物半導体上に堆積させた含水ナノ多孔性ガラス薄膜上で電界を印加した導電性AFMチップを走査し、ナノメートルオーダーの極細1DEGを広範囲に誘起することで金属酸化物半導体1DEGの計測を行う予定である。ナノイオニクスに関する基礎研究としては、単結晶薄膜作製を引続き行い、Liイオン伝導性酸化物固体電解質の界面におけるLiイオン伝導機構を解明する。

4．資料

4.1　学術論文等

1）S. Zheng, C. A. J. Fisher, T. Kato, Y. Nagao, H. Ohta, and Y. Ikuhara: “Domain formation in anatase TiO_2 thin films on $LaAlO_3$ substrates”, Appl. Phys. Lett. 101, 191602 (2012).

2）Marcel Hörning, Seiji Takagi, and Kenichi Yoshikawa: “Controlling activation site density by low-energy far-field stimulation in cardiac tissue”, Phys. Rev. E 85, 061906 (2012).

3）Kei-ichi Ueda, Seiji Takagi, and Toshiyuki Nakagaki: “Tactic direction determined by the interaction between oscillatory chemical waves and rheological deformation in an amoeba”, Phys. Rev. E 86, 011927 (2012).

4.3　総説、解説、評論等

1）太田裕道:「温度差で発電する熱電材料ー酸化物の挑戦」、超精密 18、8 (2012).

2）H. Ohta: “Electric-field thermopower modulation in $SrTiO_3$-based field-effect transistors”, J. Mater. Sci. 48, 2797 (2013).

3）太田裕道:「チタン酸ストロンチウムの熱電ゼーベック効果」、応用物理 81[9]、740-745 (2012).

4.4　講演

a. 招待講演

i）学会

1）Hiromichi Ohta*: “Electric field thermopower modulation of 2DEG in oxide semiconductor based field effect transistors”, MRS 2012 Fall Meeting, Boston (USA), 2012年11月26日-11月30日

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）Hiromichi Ohta*: “Two dimensional thermoelectric effect”, Distinguished Lecture Series for 2012 fall semester in Sungkyunkwan University, Korea, 2012年12月12日

2）高木清二*:「心臓に発生した回転ラセン波の低電圧ショックによる除去」、第1回 臨床医学における数理GCOEシンポジウム 「数学新展開の研究教育拠点」、東京大学、2012年6月6日

b. 一般講演

i）学会

1）Hiromichi Ohta*, Teruyasu Mizuguchi, Noriyuki Aoki, Takashi Yamamoto, Akhmad Sabarudin, Tomonari Umemura: “Single crystalline thin films of lithium-ion conducting $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ solid electrolyte: A solution towards interfacial lithium-ion conductivity”, MRS 2012 Fall Meeting, Boston (USA), 2012年11月26日-11月30日

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）H. Ohta*: “Electric Field Thermopower Modulation Method”, 電子研国際シンポジウム、札幌市、2012年12月13日-14日

2）Noriyuki Aoki* and Hiromichi Ohta: “Fabrication of atomically flat lithium-ion conducting $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ solid electrolyte”, 電子研国際シンポジウム、札幌市、2012年12月13日-14日

3）Seiji Takagi: “Perceptual rivalry in an amoeba”, 電子研国際シンポジウム、札幌市、2012年12月13日-14日

4）高木清二: “葛藤状況における真正粘菌の情報処理”, 第22回「非線形反応と協同現象」研究会、お茶の水女子大学、2012年12月8日

iii）コロキウム・セミナー等・その他

1） 太田裕道*:「酸化物薄膜機能材料」、電子科学研究所平成24年度研究交流会、北海道大学、2013年1月11日

2） 太田裕道*、髙木清二:「パルスレーザー堆積法」、電子科学研究所平成24年度研究交流会、北海道大学、2013年1月11日

4.5　シンポジウムの開催

1） Gervasi Herranz, Ho-Nyung Lee, Jens Kreisel, and H. Ohta, 2013 MRS Spring Meeting Organizer (Symposium XX: Epitaxial Oxide Thin Films and Heterostructures for Advanced Information and Energy Technologies), San Francisco (USA), 2013年4月1日-5日

4.6　共同研究

a. 海外機関との共同研究

1）米国オークリッジ国立研究所（Dr. Ho-Nyung Lee）と密接に共同研究を実施した

b. 所内共同研究

1）グリーンフォトニクス研究分野（三澤弘明教授、上野貢生准教授）と密接に共同研究を実施した

c. 民間等との共同研究

1）太田裕道（ソニー株式会社）:「PLD酸化物薄膜を利用したナノイオニクスおよび酸化物超リチウムイオン伝導材料の開発」、2012年9月1日-2013年10月31日、界面のイオン伝導現象を理解し、制御することで、室温で液体と同等（10^{-3} S/cm以上）のリチウムイオン伝導を示す化学的に安定な酸化物材料を開発する。

4.7　予算獲得状況

a. 科学研究費補助金

1）太田裕道（日本学術振興会　科学研究費補助金基盤研究(B)）:「酸化物薄膜トランジスタにおける巨大熱電能の電界変調と赤外線センサー応用」、2010-2012年度

4.8　社会教育活動

b．国内外の学会の役職

1）太田裕道:日本熱電学会　評議員、2012年9月1日～2014年6月30日

g．北大での担当授業科目

1）工学部情報エレクトロニクス学科、応用物性工学、太田裕道、2012年10月1日～3月31日

2）工学部、生体工学概論・生体医工学基礎（分担）、太田裕道、2013年1月23日

3）全学教育、一般教育演習（分担）、高木清二、2012年4

月1日～2012年9月30日

生命科学研究部門

研究目的

本研究部門では、非線形光学過程を用いたイメージングや分子配列制御などの基盤技術をベースとして、生きたままの個体、組織深部の“*in vivo*”観察・操作を実現する新しい生命機能の解析法の開発、DNAの塩基配列を位置情報に変換するシステムの構築、およびタンパク質超分子構造体の創製などに取り組んでいます。このような研究は、生命現象の基盤となる生体分子ネットワーク機能の解明のみならず、「光・脳科学」などの学際領域やナノテク・バイオ融合領域の発展に貢献すると共に、新しい治療や臨床応用へと繋げます。

光細胞生理研究分野

教　授　根本知己（東工大院、理博、2009.9～）
助　教　日比輝正（名古屋市大院、薬博、2010.4～）
助　教　川上良介（九大院、理博、2010.6～）
博士研究員　飯島光一朗（京大院、生命科学博、2011.1～）
技術補佐員　洞内　響（2011.4～）
技術補佐員　伊藤絵美子（2012.4～）
技術補佐員　小黒真紀（2012.5～）
事務補佐員　髙藤志帆（2010.9～）
事務補佐員　本久洋子（2013.3～）

院生
博士課程　小泉絢花
修士課程　一本嶋佐理、武田和樹、青柳佑佳、澤田和明

１．研究目標

本研究分野は、超短光パルスレーザーによる非線形光学過程を用いたイメージングを中心に、遺伝子工学、電気生理学、光機能分子などを活用することで、生きた個体、組織での、「光による観察」と「光による操作」を同時に実現する新しい生命機能のイメージング法を展開させることを目標とする。この方法論を、脳神経系、分泌、骨代謝、がん、糖尿病等の基礎研究に適用し、新たな学際的な研究領域「光・細胞生物学」「光・脳科学」を生み出すことを目指している。

２．研究成果

a)　2 光子顕微鏡は、近赤外域のフェムト秒光パルスにより生じる非線形光学過程である 2 光子励起過程を利用する顕微鏡法であり、他の顕微鏡法では観察が困難な、生体組織深部の観察が可能である。現在、生物個体中で細胞や生体分子機能の非侵襲的な可視化解析が可能な方法論として、期待されている。我々は、この顕微鏡法の黎明期より、その確立と生命科学への応用を先導し，世界で最も深い深部到達性とサブマイクロメーターの分解能を実現する**生体用 *“in vivo”*２光子顕微鏡**システムを構築することに成功した（**図 １**）。この方法論を用いて、神経回路網の発達や再構成に関する知見を得てきた。一方で、他の臓器、観察対象では、同様の観察に成功したという報告は少なく、脳神経系ほどには盛んに使用されているとは言い難い。我々は一連の *“in vivo”*２光子顕微鏡システムを用いた研究によって、その原因は標本の種類や観察部位に依存した光学的なパラメーターの非一様性にあることを見出した。また、生組織中での観察しながらの細胞、分子の標識は極めて有用であるが、観察との同時実行は、組織由来の波長依存的な収差のため困難であった。これらの問題点を克服すべく、光学的なパラメーターや収差の評価を行い、レーザー光導入光学系の改良を実施した。今年度は、特に、生体脳や内蔵臓器における *in vivo* イメージングのためのパラメーターの検索を実施した。

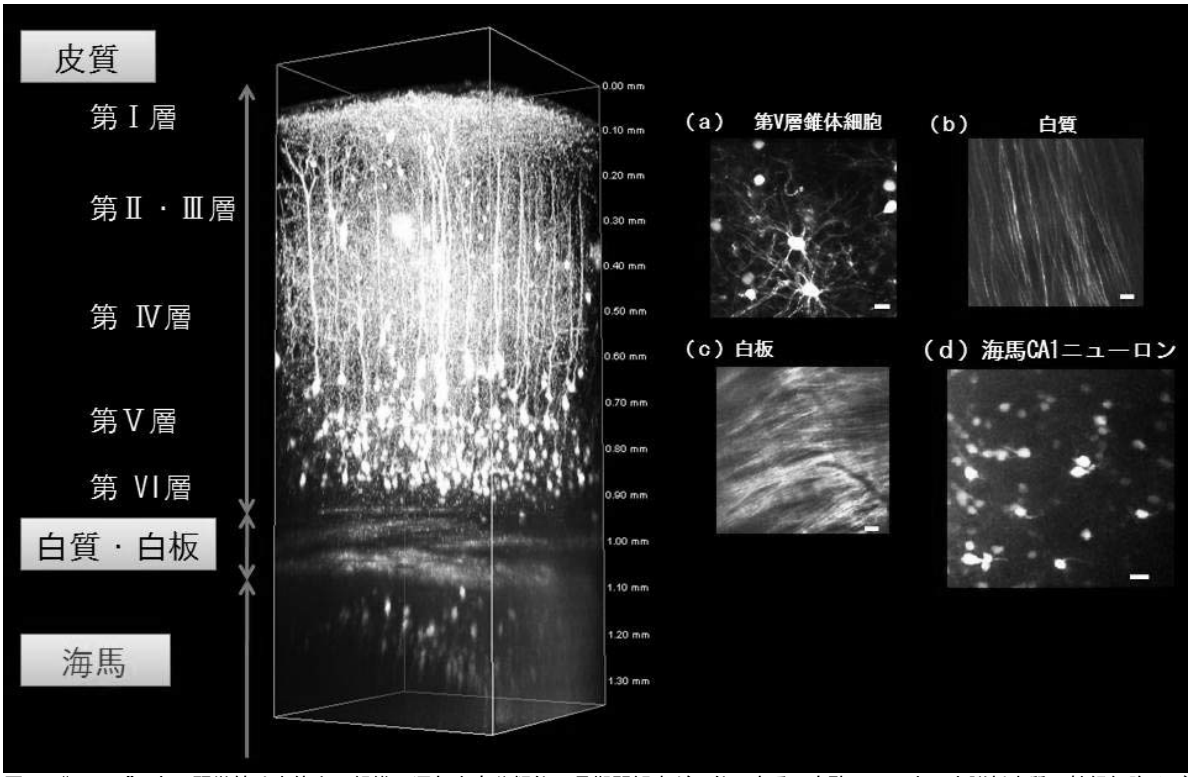


図１．*“in vivo”*２光子顕微鏡は生体内の組織の深部を高分解能で長期間観察が可能である。麻酔下のマウス大脳新皮質の神経細胞及び海馬ＣＡ１ニューロン。

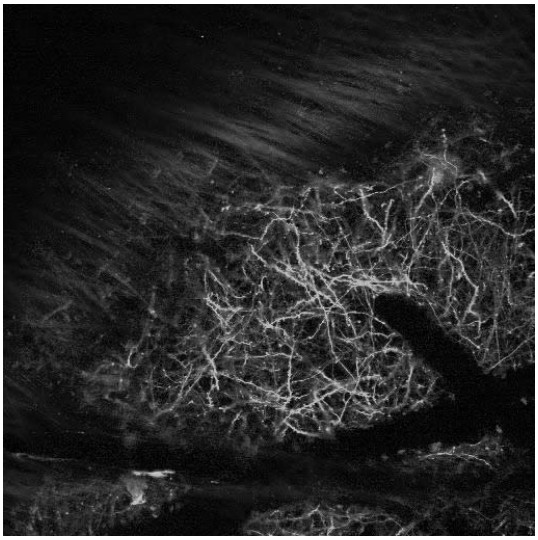


図２．第２次高調波発生（SHG）を用いたマウス脳硬膜のイメージング（紫）。同時に神経細胞を2光子励起蛍光を用いて可視化している（緑）。

昨年度に引き続き、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（CREST)「最先端レーザー等の新しい光を用いた物質材料科学、生命科学など先端科学のイノベーションへの展開」（「光展開」） 領域の「新規超短パルスレーザーを駆使した *“in vivo”*光イメージング・光操作のがん研究・がん医療への応用」（代表：愛媛大学医学部・今村健志教授）の主たる共同研究者として、受託研究「生物個体用 *“in vivo”*2 光子顕微鏡の高度化」を新たに開始した。今までの大脳新皮質の *“in vivo”*2 光子イメージングにおける研究成果に基づき、さらなる高度化とがん細胞の潜む骨組織への応用を開始した。その結果、現在、世界深度記録というべき脳表面から約1.4 mm の蛍光断層観察に成功した。マウス大脳新皮質の全層（Ⅰ～Ⅳ層）を越え、白質、白板、海馬CA1領域の神経も蛍光 *“in vivo”*観察することを可能とし、その研究成果を発表をした(**図１**)。これは東北大学NICHeの横山研究室の開発した半導体ベースの新規1030 nmピコ秒パルス光源を移設し、導入した新規2光子顕微鏡の構築により実現したものである。また、外科手術法の改良なども重要な要因であった。

また、非線形光学過程である**第２次高調波発生**（SHG）のシグナルを同時に利用することで、無染色の脳硬膜の in vivo 観察にも成功した（**図２**）。この SHG イメージングは皮膚上皮組織など様々な繊維性の生体組織の断層イメージングに有効であり、コラーゲン線維、軟骨、骨組織のイメージングにも適用できた。これらの成果は新たに別な国内光学顕微鏡メーカーのカタログにも採用された。

さらに、マウス生体脳の *“in vivo”*観察の高度化と他の臓器応用を目的とし、レーザー照射条件、特に有効NAと補正缶効果の検索を行った。その結果、深部イメージングにおいて最適な照射条件は浅層とは異なっていることが判明した。また、固定脳における深部イメージングの改善のため、透徹剤として有力な試薬の候補を発見することに成功した。本方法論を用いて、固定脳における樹状突起スパインの形態の評価をすすめ、海馬CA1錐体細胞における形態多様性を示す結果を得ることができた。さらに、奈良先端大・杉浦忠男准教授と、生体脳深部のニューロン形態の自動解析に関する研究を推進した。

さらに、企画立案時から参画してきた、新学術新学術領域研究「細胞機能と分子活性の多次元蛍光生体イメージング」（代表：京都大学医学部・松田道行教授）において。本研究領域では、研究課題「生体深部の可視化と操作が同時に可能な個体用 *“in vivo”*2 光子顕微鏡の開発と応用」を推進している。ここでは、 2 光子顕微鏡のもう一つの強力な特徴である「超局所的な生体光刺激、操作」を、上述の *“in vivo”* イメージングと同時に *“in vivo”*で実行することを可能とするための基礎的な研究を継続した。

私たちの大脳は左右の半球が全く対称な形をしているが、言語や音楽が専ら片方で処理されているなど、それぞれ異なった機能を持っている。この機能の非対称性の問題を解明すべく、*“in vivo”*2 光子顕微鏡によるイメージングに加え、*“in vivo”*光刺激やパッチクランプ法と言った電気生理学や子宮内遺伝子導入法といった遺伝子工学技術を融合させるべく実験を進めている。

(b)　昨年度に引き続き JST・CREST「光展開」領域の「ベクトルビームの光科学とナノイメージング」(代表：東北大学・佐藤俊一教授）の主たる共同研究者として、受託研究「生命科学のナノイメージング」において、超解像イメージングに関する研究を実施した。光は波動としての性質のために回折限界が存在するため、レンズを用いた場合、波長程度の有限な大きさまでしか絞ることができない。これが光学顕微鏡の空間分解能の限界の 1 つの大きな原因となっており、300 nm 程度である。従って、シナプス小胞を始め、生理機能を担っている細胞内器官や構造を捉えることは原理的に極めて困難である。そこで、我々は 2 光子顕微鏡の同時多重染色性を利用して、輸送小胞や融合細孔のサイズをナノメータ

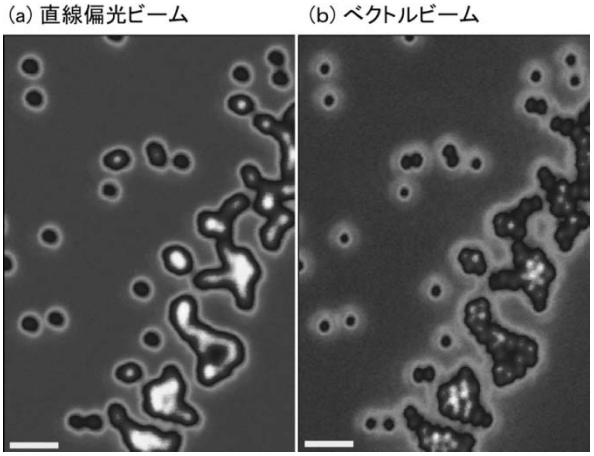


図３．直径173nmの蛍光ビーズの共焦点顕微鏡像。ベクトルビームを用いることで個々のビーズが識別可能となった。

の精度で決定するための方法論を開発してきた。しかし、この方法では情報を抽出しているのであり、細胞内の構造物についてある種の形態学的な仮定を必要とする。そこで、我々はこのような仮定無しに直接的に、回折限界を越える蛍光イメージングを可能とする方法論を、「ベクトルビーム」を用いて開発した。特に、高次径偏光レーザービームを高 NA の対物レンズを通すことで直径200 nm 以下まで絞り込み、この細いレーザー光を励起光源とすることで、共焦点顕微鏡法、2 光子顕微鏡法の双方において、その空間分解能を著しく向上させることに成功した（図３)。また実際の生物サンプルへの、超解像イメージング技術の応用を推進した。

(c)　2 光子顕微鏡や新規蛍光タンパク質技術を用いて、分泌、開口放出の分子機構に関する研究を推進した。特に、脂肪細胞による血糖調節において、グルコース受容体 GLUT4 の動的分布変化によるグルコース取り込み制御の分子機構に関する研究を継続して推進している。そのため、京都大学大学院農学研究科との共同研究により、株化細胞の脂肪細胞モデルを確立し、蛍光タンパク質でタグ化したGLUT4分子やGLUT４を輸送する小胞のライブイメージングに成功した。また、大阪大学大学院医学系研究科原田彰宏教授との共同研究により、SNARE分子を条件的ノックアウトしたトランスジェニックマウスを用い、膵臓外分泌腺におけるCa^{2+}依存性開口放出におけるSNARE分子の生理機能の検討を行った。さらに、今年度は新たに、ソルバトクロミズムを呈する新規蛍光分子を用いて、皮膚の構造の蛍光分光イメージングの研究に着手した。その結果、層状の皮膚構造を区別した観察を行うことに成功した。

(d)　アライアンスの共同研究として、東北大・多元研、佐藤（俊）研究室、及び佐藤（次）研究室と、アップコンバージョン現象を用いた生物顕微鏡についても引き続き検討した。この希土類を用いた超微小粒子は、毒性等の問題が低い上に、2 光子顕微鏡同様の断層イメージングが可能であると期待している。このナノ粒子は、東北大・多元研において製作された後、本件分野において、光学特性、特に近赤外超短光パルスレーザーを照射した場合の蛍光スペクトラムや発光効率を計測し、新たな材料開発の方向性を探索している。共同研究拠点においては、阪大産研・永井健治教授の開発したCa^{2+}センサータンパク質を発現するトランスジェニックマウスを、基礎生物学研究所・野中茂紀准教授のグループが作成したので、そのマウスのCa^{2+}依存性の生理機能の解析を推進した。特に、昨年度に引き続き、膵臓外分泌腺の開口放出に関する研究を推進させたことに加え、小脳プルキンエ細胞のCa^{2+}動態の*“in vivo”*イメージングを開始した。

また、北海道大学医学系研究科等から*“in vivo”*2 光子イメージングについての相談を受け、いくつかは共同研究をスタートさせた。

３．今後の研究の展望

今後の我々の研究目標は、生体脳・中枢神経系モデルにおいて、SNARE 分子やその結合因子など、開口放出を引き起こす分子機械の機能解明とその生理機能、破綻として病理の理解にある。そのためには、この分子機械の有力な候補分子の動態、複合体形成などを同時多重可視化し、生合成分子の放出に伴う分子過程を定量化する方法論を開発することが重要である。また、これらの方法論を拡張し、がん組織、骨組織など多様な生組織の深部解像能を向上させ、可視化と光操作の同時実行による生体分子動態の高精度解析を可能としたい。その為に、このような実験を広く可能とするプラットホームの確立や研究コア・グループの形成が必要であろう。さらに、先述のように深部断層イメージングに成功しているマウス大脳新皮質と、その他の生体臓器との間の光学的な差異についても検討し、その結果を反映してレーザー顕微鏡の光学系の改良に努めることが肝要であろう。またマウス生体脳の*in vivo*イメージングは、神経回路網の機能がどのように実現されているのかを理解するためにも有用である。このように、イメージング技術を展開させることと、真の生体内部で生じている現象の定量的、統合的に理解することを縦糸・横糸とすることで、我々の身体における生理機能や病理の理解を推進し、広く国民の福祉へと還元していきたいと考える。

4．資料

4.1 学術論文等

1）D. Takao, T. Nemoto, T. Abe, H. Kiyonari, H. Kajiura-Kobayashi, H. Shiratori, S. Nonaka: “Asymmetric distribution of dynamic calcium signals in the node of mouse embryo during left-right axis formatio”, Developmental Cell (2013)

2）R. Kawakami, K. Sawada, A. Sato, T. Hibi, Y. Kozawa, S. Sato, H. Yokoyama, T. Nemoto : “Visualizing hippocampal neurons with in vivo two-photon microscopy using a 1030 nm picosecond pulse laser”, Scientific Rep, 3(#1014) (2013)

3）S. Ogata, T. Miki, S. Seino, S. Tamai, H. Kasai, T. Nemoto : “A Novel Function of Noc2 in Agonist-Induced Intracellular Ca^{2+} Increase during Zymogen-Granule Exocytosis in Pancreatic Acinar Cel ”, PLoS ONE (2012)

4）A. Tanabe, Y. Saito, M. Kurihara, N. Hashimoto, Y. Kozawa, S. Sato, T. Hibi, T. Nemoto, “Observation of PDLCs by SHG laser scanning microscopy using a liquid crystal vector beam generator”, Proc SPIE, 8279-20 (2012)

4.2 総説・解説・評論等

1）根本 知己、日比 輝正、川上 良介 :「2光子蛍光イメージング」、「発光の事典」(木下、太田、永井、南 (共編))、朝倉書店 : 第６．３．２節、印刷中

2）日比 輝正、一本嶋 佐理、根本 知己「ベクトルビームによるレーザー顕微鏡の超解像化の試み」光技術コンタクト、印刷中

3）根本 知己、川上 良介、日比 輝正「超短光パルスレーザーによる非線形光学過程を用いた超解像イメージング」光アライアンス、印刷中

4）根本 知己、川上 良介、日比 輝正「多光子励起レーザー顕微鏡の高深度化・超解像化」レーザー研究、41:107-112（2013）

5）根本 知己「生命機能の創発を理解する光操作とイメージングの最前線」レーザー研究、41:84-85（2013）

6）根本 知己、川上 良介、日比 輝正「ニューロフォトニクスのための多光子顕微鏡技術の基礎と展開」レーザー研究、レーザー学会第437回研究報告、9-13（2012）

7）T. Nemoto, T. Hibi, S. Ipponjima, “Confocal and multi-photon laser microscopy using liquid crystal devices and vector beams”, SPIE Newsroom, 10 December 2012, SPIE Newsroom. (2012)

8）川上 良介、日比 輝正、根本 知己「生体深部を可視化するin vivo多光子励起顕微鏡法」、ドージンニュース、No. 144, 6-9 (2012)

9）根本 知己、日比 輝正、川上 良介「”in vivo”多光子顕微鏡による生体機能のイメージング」、未来材料、12(7):2-4 (2012)

１０）根本 知己、川上 良介、日比 輝正、青柳 佑佳、澤田 和明「脳のin vivoイメージング」、病理と臨床、30(7):725-731（2012）

１１）日比 輝正、川上 良介、根本 知己「生体深部の二光子イメージング-その深部化と高解像化の試み-」、血管医学、13(2):123-128 (2012)

１２）澤田 雅人, 金子奈穂子, 稲田 浩之, 和氣 弘明, 加藤 康子, 柳川 右千夫, 小林 和人, 根本 知己, 鍋倉 淳一, 澤本 和延「感覚入力による成体嗅球新生ニューロンの位置決定」Nagoya Med J, 52 (2):163-163 (2012)

4.3 講演

a．招待講演

ⅰ）学会

1） T. Nemoto* : “Improvement of penetration depth and spatial resolution in ″in vivo″ two-photon microscopy”, JSAP-OSA Joint Symposia, Ehime Univ., Matsuyama, Japan (2012-9)

2） 根本 知己* :「新しいレーザー、光学技術を用いた多光子顕微鏡」, 第90回日本生理学会大会, タワーホール船堀（2013-3）

3）川上 良介*、日比 輝正、根本 知己、“Recent development and problems of in vivo two-photon microscopy for deep imaging of mouse brain”, BME2012, 福岡国際会議場 (2012-12)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）日比 輝正*,「液晶位相変調素子を用いたベクトルビームによるレーザー顕微鏡の高解像化」日本分光学会北海道支部シンポジウム、北海道大学（2013-3）

2） T. Nemoto*: “Development of “in vivo” Multi-Photon Laser Excitation Microscopy for Brain Research″, The 4th Taiwan-Japan Symposium on Nanomedicine, Academia Sinica, Taipei, Taiwan (2013-1)

3） T. Nemoto*, T. Hibi, R. Kawakami: ”Improvement of depth penetration and spatial resolution of two-photon microscopyfor brain research”, RIES-CIS symposium. Sapporo, Japan. (2012-10)

4）川上 良介*、日比 輝正、根本 知己:「2光子励起顕微鏡による生体脳深部観察の最前線」平成２４年度日本分光学会生細胞分光部会シンポジウム、北海道大学（2013-1）

5） 根本 知己* :「多光子顕微鏡の基礎と応用」蛍光生体イメージングワークショップ、東京大学医科学研究所 (2012-12)

6）根本 知己*:「脳機能を解明するためのin vivo多光子顕微鏡の開発」、文部科学省「物質・デバイス領域共同研究拠点」第２回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、北海道大学電子科学研究所（2012-11）

7）根本 知己*:「多光子励起過程を用いた顕微鏡の原理と応用」、第2回ＴＲＣセミナー「バイオイメージングの最前線」、愛媛大学医学部（2012-9）

8）根本 知己*:「二光子励起顕微鏡によるin vivoイメージングの展開」、 ニコンイメージングセンターセミナー「蛍光バイオイメージング・ミニシンポジウム」、北海道大学

電子科学研究所（2012-8）

９）根本 知己*:「多光子イメージングの基礎と応用」、平成24年度新学術「第2回生体蛍光イメージング講習会」、愛媛大学医学部(2012-7)

１０）根本 知己*:「脳をみる～特殊レーザーを用いた２光子顕微鏡システム～」、光材料・応用技術研究会　第四回研究会、東京理科大森戸記念館（2013-3）

１１）根本 知己*:「ニューロフォトニクスのための多光子顕微鏡技術」、ニューロフォトニクス研究会、グランドヒル市ヶ谷（2012-7）

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

１）根本 知己*:「多光子レーザー顕微鏡を用いた生体イメージングの基礎と応用」、感染研・学友会共催セミナー、国立感染症研究所(2012-7)

２）根本 知己*:「2光子顕微鏡による細胞の微細形態と生理機能の可視化解析」、北海道大学医学研究科大学院講義「医学研究法I：解剖学研究技法」、北海道大学医学部(2012-6)

ｂ．一般講演

ⅰ）学会

１）K. Iijima*, R. Kawakami, T. Nemoto, “In vivo imaging of calcium dynamics in cerebellar Purkinje cells using CAG-YC-Nano transgenic mouse”, RIES international symposium 2012, Sapporo, (2012-12)

２）Y. Aoyagi*, H. Osanai, R. Kawakami, T. Nemoto: “Enhancement of penetration depth for microscopic observation in fixed mouse brain by novel optical clearing reagent”, RIES international symposium 2012, Sapporo, (2012-12)

３）K. Sawada*, R. Kawakami, T. Nemoto:“Optimization of laser illumination in two-photon microscopy for ″in vivo″ deep imaging in living mouse brain”, RIES international symposium 2012, Sapporo, (2012-12)

４）K. Kobayashi*, K. Otomo, Y. Matsuo, T. Nemoto, “Annual Activity Report at Nikon Imaging Center”, RIES international symposium 2012, Sapporo, (2012-12)

５）R. Kawakami*, K. Sawada, A. Sato, T. Hibi, Y. Kozawa, S. Sato, H. Yokoyama, T. Nemoto: ”In vivo two-photon microscopy with a 1030 nm (high-peak-power) picosecond-pulse laser to visualize the cortex and hippocampal pyramidal neurons in H-Line mice”, Society for Neuroscience 2012, Oct. 13-17, Ernest N. Morial Convention Center, New Orleans, USA (2012-10)

６）R. Kawakami*, K. Sawada, A. Sato, T.Hibi, Y. Kozawa, S. Sato, H. Yokoyama, T. Nemoto:“Visualizing cortex and hippocampal pyramidal neurons in living mouse brain with in vivo two-photon microscopy using 1030 nm (high-peak-power) picosecond pulse laser”, G3 meeting International (2012-10)

７）S. Ipponjima*, T. Terumasa, Y. Kozawa , H. Horanai, A. Sato, M. Kurihara, N. Hashimoto, H. Yokoyama, S. Sato, T. Nemoto, “Improvement of The Spatial Resolution In Two-Photon Microscopy With A Vector Beam Generated By Liquid Crystal Devices”, Focus On Microscopy 2012, Suntec Singapore International Convention & Exhibition centre, Singapore, Republic of Singapore (2012-4)

８）青柳 佑佳*, 川上 良介, 長内 尚之, 飯島 光一朗, 根本 知己:「 新規透徹剤を用いたマウス固定脳深部の蛍光イメージング」、2012年度日本生物物理学会北海道支部例会(2013-5)

９）紅 林広亮*, 中尾 恵, 杉浦 忠男, 佐藤 哲大, 川上 良介, 根本 知己, 湊 小太郎 :「特徴量空間を用いた二光子顕微鏡画像のボリューム可視化」 生体医工学シンポジウム2012、大阪大学工学部（2012-9）

１０）一本嶋 佐理*、日比 輝正、小澤 祐市、洞内 響、佐藤 綾耶、栗原 誠、橋本 信幸、横山 弘之、佐藤 俊一、根本 知己:「二光子顕微鏡におけるHRPビームを使った高分解能イメージング」 日本化学会第２７回生体機能関連化学部会若手フォーラム、北海道大学（2012-9）

１１）青柳 佑佳*、川上 良介、根本 知己:「新規透徹剤を用いたマウス固定脳におけるレーザー顕微鏡の深部到達性の向上」 日本化学会第２７回生体機能関連化学部会若手フォーラム、北海道大学（2012-9）

１２）川上 良介*、澤田 和明、佐藤 綾耶、日比 輝正、小澤 祐市、佐藤 俊一、横山 弘之、根本 知己:「in vivo two-photon microscopy with a 1030nm (high peak power) Picosecond-pulse laser visualizing hippocampal pyramidal neurons in mouse brain」、第３５回日本神経科学大会、名古屋国際会議場（2012-9）

１３） 青柳 佑佳*、川上 良介、根本 知己:「Enhancement of penetration depth for laser scanning microscopy in fixed mouse brain」、第３５回日本神経科学大会、名古屋国際会議場（2012-9）

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

１）川上 良介*:「2光子励起顕微鏡を用いたマウス脳における深部観察法の開発」,第3回vivid workshop、瑠璃光、石川県加賀市 （2013-2）

２）飯島 光一郎*:「CAG-YC-Nano Transgenic mouse を用いた、小脳プルキンエ細胞における Ca2+動態の *in vivo* イメージング」、第３回vivid workshop、瑠璃光（2013-2）

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

１）根本 知己*:「in vivo多光子顕微鏡の高度化」、新学術領域「蛍光生体イメージ」H24年度班会議、千里ライフサイエンスセンター（2013-1）

4.6　共同研究

１）根本 知己（科学技術振興機構）：戦略的創造推進事業、2008～2012年度、「ベクトルビームの光科学とナノイメージング」（東北大・佐藤俊一教授・代表）における「生命科学におけるナノイメージング」

２）根本 知己（科学技術振興機構）：戦略的創造推進事業、2010～2013年度、「新規超短パルスレーザーを駆使した

in vivo 光イメージング・光操作のがん研究・がん医療への応用」（愛媛大・今村健志教授・代表）における「生物個体用 in vivo 2 光子顕微鏡の高度化」

3）根本知己（(株）ニコンインステック）：2012年度、「二光子励起顕微鏡の脳神経分野でのアプリケーションの開発」

4.7　予算獲得状況（研究代表者、分類、研究課題、期間）

1）日比 輝正、若手研究 B、超解像多光子顕微鏡による機能特化細胞の膜動態イメージング、2011～2012年度

2）根本 知己、新学術領域研究 研究領域提案型、 生体深部の可視化と操作が同時に可能な個体用 in vivo 2光子顕微鏡の開発と応用、2010～2014年度

3）根本 知己、基盤研究 B 一般、新規的な蛍光タンパク質とレーザー光技術を用いた神経伝達・開口放出機能の可視化解析、2010～2012年度)

4)川上 良介、北海道大学人獣共通感染症リサーチセンター、「MHCclass1KOマウスを用いた脳神経回路の左右性の解明」、2012年度

5）根本知己（自然科学研究機構基礎生物学研究所)、 「カメレオン・ナノトランスジェニックマウスを用いたCa^{2+}依存性機能の可視化解析」、2012年度、基礎生物学研究所個別共同研究

4.4　社会教育活動

a．公的機関の委員

1）根本 知己：科学技術振興機構、専門委員（2010年～現在）

b．国内外の学会の役職

1）根本 知己：日本分光学会・生細胞分光部会、幹事（2006年1月1日～現在）

2）根本 知己：日本ナノメデイシン交流協会・理事、運営委員（2006年4月1日～現在）

c．新聞・テレビ等の報道

1）Scientific reports誌に発表の研究成果が、NPG ネイチャーアジア・パシフィックのウェブサイトに「注目の論文」として紹介記事が掲載される。平成25年3月

2）熊本日日新聞（平成25年2月20日朝刊）「記憶の要を可視化」に、Scientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された。

3）北海道医療新聞（平成25年2月8日朝刊）「生きた海馬観察に成功　―新型レーザー顕微鏡を開発　北大電研グループ」に、Scientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された

4）科学新聞（平成25年2月8日朝刊）「世界初　生きた脳深部の海馬をそのまま観察」に、Scientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された

5）マイナビニュース、exciteニュース（平成25年1月24日）にScientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された。

6）北海道新聞（平成25年1月24日朝刊）「脳の海馬内部まで観察　－北大など開発の特殊顕微鏡　マウスで」に、Scientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された

7）読売新聞（平成25年1月24日朝刊)「脳内部を生体観察　－北大などマウスで」に、Scientific reports誌に発表の研究成果について記事が掲載された

8）TLOマガジン（北海道大学産学連携本部、平成24年度10月号）に研究者紹介の記事が掲載された。

d．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1）工学部、生体工学概論、根本 知己、2012年01月10日

2）全学共通、生体医工学基礎、根本 知己、2012年01月10日

3）全学共通､ナノテクノロジー･ナノサイエンス概論Ⅰ（ナノバイオシステム論）集中講義、根本 知己、2011年07月06日～2011年07月08日

4）全学共通、環境と人間：量子から生命まで，光とナノテクで切り拓く最先端科学、根本 知己、2011年06月17日

5）情報科学研究科、脳機能工学特論、根本 知己、日比 輝正、川上 良介、2012年04月01日～2012年09月30日

6）医学系研究科、医学研究法I：解剖学研究技法、根本 知己、2012年6月12日

e．ポスドク・客員研究員など

・ポスドク：飯島光一朗（特任助教）

f．修士学位及び博士学位の取得状況

修士学位：

一本嶋 佐理

「高次径偏光レーザービームを用いた２光子顕微鏡による高分解能イメージング」

生体分子デバイス研究分野

教　授　居城邦治（東工大院、工博、2004.3～）
准教授　新倉謙一（東工大院、博（工）、2005.1～）
助教　三友秀之（東工大院、博（工）、2011.4～）
院　生
博士課程　関口翔太、王　国慶
修士課程　伊與直希、松永達也、杉村尚俊、鈴木康修
学部生　飯田良、堀江健太

１．研究目標

生物は、タンパク質、核酸、脂質、糖といったすべての生き物に共通する分子（生体分子）をパーツとして、それらの高度な分子認識と自己組織化によって分子集合体システムを構築し、効率の良いエネルギー変換や物質生産、情報変換を達成している。本研究分野ではこのような生物の持つ機能とナノテクノロジーとを融合することで、電子デバイスからバイオに至る幅広い分野をターゲットとした分子素子や機能性材料の構築を目指して研究を行っている。タンパク質、核酸、脂質、糖といった生物の主役分子を駆使することで高度な機能を持った素子を作製できると期待される。例えば、分析手法や分子素子の開発のために、生命活動の中心にあるDNA分子に着目している。DNAの持つ分子メモリー機能、分子認識、自己会合性を利用することで固体基板上にDNA分子を垂直に固定化したDNAブラシを作製し、酵素反応と組み合わせた細胞や金属薄膜の新たなパターン形成方法の開発を目指している。また、分子間の相互作用を制御したナノ粒子の立体集合体の形成、ウイルスのタンパク質だけからなる再構築ウイルスカプセルを使った薬剤の細胞内への高効率導入法の開発、ゲル表面に作製した金属ナノ構造による刺激応答性光学材料の開発など、新規機能性材料の開発を目指している。これらの研究を通じてバイオ･ナノサイエンス研究の新展開を目指す。

２．研究成果

(a) 光照射による薬剤放出が可能な金ナノ粒子ベシクル

機能性金属ナノ粒子集合体の作製法としてナノ粒子の自己組織化が、低コスト・高機能を同時に実現するための手法として期待されている。特に溶液中におけるナノ粒子の自己組織化は、薬剤輸送・光反応場・表面増強ラマン(SERS)など新しい応用につながる手法として期待されている。溶液中で金ナノ粒子を自己組織化によってカプセル状に集合化させる手法は過去にいくつか報告例がある。それらの多くは疎水性高分子と親水性高分子を同時にナノ粒子に提示させることで自己集合を誘起する。この場合カプセル状の集合体のサイズは数百ナノメートルからミクロンスケールのサイズとなる。さらに高分子で粒子を被覆しているため粒子間距離が開いてしまい、プラズモン共鳴などの機能を発揮しにくい。我々はフッ素化エチレングリコールで金ナノ粒子を被覆するとテトラヒドロフラン(THF)中で金ナノ粒子がカプセル状に自己集合することを見いだした(図1)。また、それらを構成している金ナノ粒子を、両末端にチオール基を有するPEGで被覆することで水溶性にすることができた。さらにそれら金ナノ粒子ベシクルは内部に色素・薬剤などを内包することができ、光によって瞬時に内包した分子を放出できることを示した。この薬剤を内包したナノ粒子ベシクルは細胞に効率よく取り込まれ、光(530 nmあるいは780 nm)を照射することで細胞死を誘導できることがわかった(図2)。

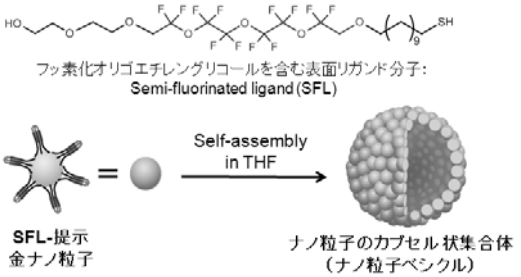


図1．フッ素化オリゴエチレングリコールを含む表面リガンド分子の構造と金ナノ粒子の自己組織化

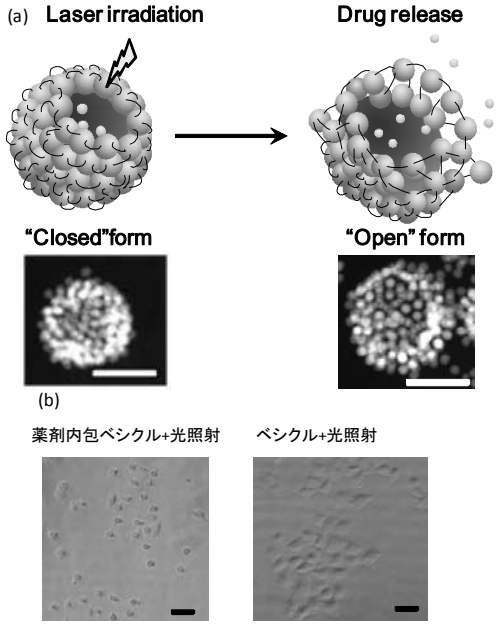


図2．(a) 金ナノ粒子の自己組織化をPEGで被覆化することで水溶性を持たせた。さらに光照射時の熱により内包分子を放出した。写真はレーザー照射後のSTEM像。構造は大きく崩れておらず、照射時に熱によって粒子間隔が開くことで薬剤が放出したと考えた。(b) 薬剤内包ベシクルはエンドサイトーシスによって細胞に取り込まれる。その後532 nmのCWレーザー(25 mW)を５分間照射した後の写真。薬剤内包したベシクルから薬剤が放出され細胞死が誘導されていることがわかる。

(b) 形状の異なる粒子がナノ粒子ワクチンの影響に与える影響

ナノ粒子はバルクの材料と異なり、量子効果による様々

な特性が表れる。しかしナノスケールの特性はその材料自身の機能だけに限らない。例えばナノ粒子とタンパク質が相互作用し、複合体を形成することで、単一のタンパク質では見られない機能発現が期待される。また、生体分子とナノ粒子のサイズが近いために、実際に細胞への取り込みやその後の免疫応答などを誘導できる可能性がある。生体とナノ粒子の相互作用において重要になるのは、粒子のサイズ、電荷、疎水性、形状などが考えられる。しかし、ナノ粒子のサイズや形状が、免疫応答に及ぼす効果に関しては未知のことが多い。そこで我々は様々なサイズ・形状のナノ粒子をテンプレートとしてウイルスタンパク質を担持させ、ウイルス様微粒子（Virus-like particle: VLP）を模倣したワクチン（*pseudo*-VLP, *p*VLP）の開発を行った。ワクチンの形状がワクチン活性に及ぼす影響に関して細胞実験とマウスを使った実験で評価した（図３）。

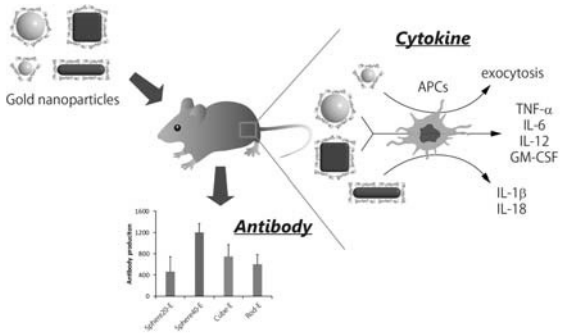


図3. 粒子のサイズおよび形状の異なるものを合成し、その表面に抗原タンパクを固定化した。このpVLPをマウスあるいは樹状細胞に添加し、抗体産生量および免疫に関与するサイトカインの分泌量を評価した。

具体的には、サイズ及び形状を制御した金ナノ粒子（Sphere (20 nm、40 nm), Cube, Rod）を合成し、その表面に静電相互作用を用いて、抗原であるウエストナイルウイルスのエンベロープタンパク質を結合させ、*p*VLPを作製した。*p*VLPの細胞取り込み及び抗体産生量を測定したところ、細胞取り込みはRod-*p*VLPが、抗体産生量は40 nm-*p*VLPにおいて最大であった。これら2つに相関が無いことから、免疫応答に形状特異性があることが分かった（図４）。

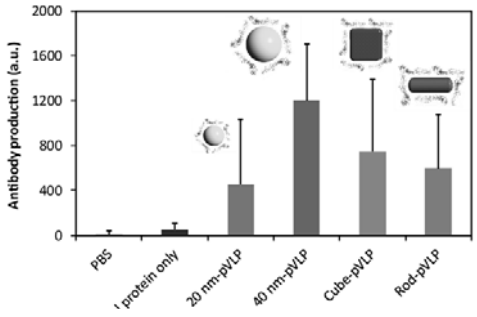


図 4. 形状および粒子サイズのことなるワクチンが抗体産生に及ぼす影響。球状でかつ 40nm 程度の大きさの粒子が高い抗体産生能を示した。

＊本研究は北海道大学人獣共通感染症センターの澤教授および国立感染症センターの長谷川教授のグループとの共同研究である。

(c) ウイルスカプセル内部での酵素反応

天然のウイルスから核酸を取り除いた構造をしているウイルス様微粒子（Virus-like particle: VLP）は中空構造であり、薬剤などの低分子をはじめ、タンパク質・核酸といった高分子など様々な分子を内包可能である。VLPはウイルス外殻タンパク質（VP1）の自己集合で形成されるが、天然のウイルスは裏打ちタンパク質（VP2）等を有しており、これらがウイルスの感染に寄与している。これまで当研究室ではVLPの内部チオール基を介して薬剤の担持・放出やVP2をアンカーとして利用し、VLP内部にGFPや薬剤を選択的に内包することに成功している。本研究ではVLPに酵素を内包し、VLP内部での酵素反応試みた。酵素としては化学発光タンパク質（Rluc8）と蛍光タンパク質（Venus）の融合体ナノランタン（Nano-Lantern:大阪大学、永井教授らのグループで開発された酵素）を内包し、細胞内での化学発光によるVLPの観察を行った(図5)。

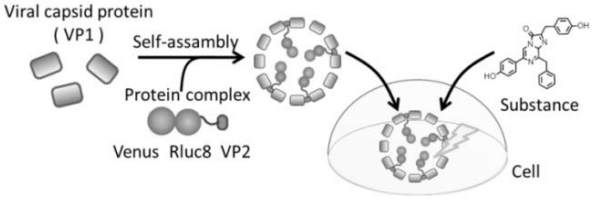


図５. 化学発光タンパクを内包したウイルスカプセルの作製と、細胞内でのウイルストラッキング

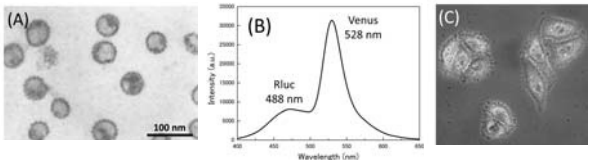


図６. (A) ナノランタンを内包したウイルスカプセル (B) 化学発光のスペクトル (C) 細胞に添加後の発光イメージング。

具体的には、2種類のプラスミド(1. VP1を発現、2. VP2－ナノランタン融合体を発現)で大腸菌を形質転換したもの（並列型発現）と、２つの遺伝子をコードしたプラスミド（VP1とVP2－ナノランタン融合体を同時に発現）で形質転換したもの（直列型発現）を用意した。これらのタンパク質を大腸菌内で共発現し、自己集合によりナノランタンを内包したVLP（Nano-lantern VLP：NL-VLP）を作製した。

電子顕微鏡による観察の結果から、VLPの形成を確認した。また、SDS-PAGE、Western blottingの結果から、直列型発現ではナノランタンを10個内包し、並列型では2個内包していることがわかった。ゲル濾過精製後のウイルスカプセルに基質を添加すると化学発光によるスペクトルが得ら

れたことから、内部で酵素反応を行えることを確認した。また、この結果から、基質がウイルスカプセルの間隙を通って内部のルシフェラーゼにアクセスできたと考えられる。今までは困難であった生体内でのウイルスカプセルのイメージングや、ナノ空間での特異的な化学反応への応用を現在進めている。

(d) ハイドロゲルを利用した金ナノ粒子間距離の動的制御

金属のナノ構造はラマン散乱の増強を引き起こすことが知られており、センシングデバイスを指向した表面増強ラマン分光法(SERS)の研究が数多く報告されている。しかしながら、これらの研究の多くは低分子を対象としたものであり、タンパク質や細菌などのセンシングではその感度は低分子の場合に比べ非常に低い。SERSはナノ構造のギャップにおいて効果が得られ、特にそのギャップ間距離が短いほど高い効果が期待できる。しかし、ギャップのスケールを小さくすると測定対象がギャップに入り込みにくくなるという問題があり、特にタンパク質や細菌などの大きなものでは測定が難しくなっていると考えられる。そのため、本研究では外部刺激に応答して膨潤・収縮するハイドロゲルの上に金のナノ構造を固定化し、ゲルの膨潤・収縮によるサイズの変化によって金のナノ構造のギャップを動的に制御し、効率よくターゲットを金のナノ構造間に挟み込みSERSを著しく増強するデバイスの作製を目指している。

これまでに、自己組織化によりガラス基板上に金ナノ粒子集積薄膜を作製すること、および、ハイドロゲルのその場重合によってガラス基板上からゲル上へと金ナノ構造体を転写することに成功している。このとき、転写の前後で金ナノ粒子のプラズモンカップリングに由来する吸収スペクトルに変化は見られず、金ナノ粒子の集合構造を維持したまま転写できたと考えられる。このハイドロゲルはpHや塩濃度に応答して膨潤・収縮するゲルであるため、濃度の異なるNaCl水溶液を用いてゲルを膨潤・収縮させた。その結果、ゲルの膨潤・収縮に応じた吸収スペクトルの波長のシフトが観測された（図７）。

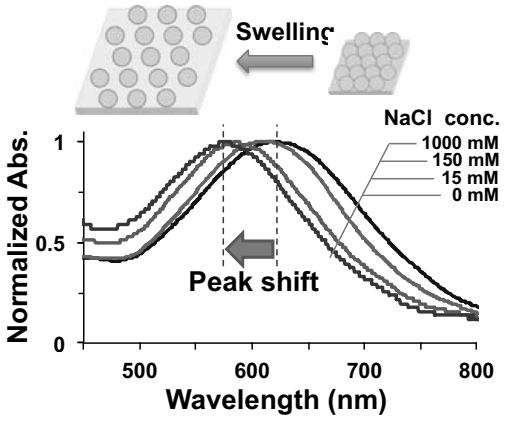


図7. ゲルの膨潤による金ナノ粒子間距離の増大の模式図とNaCl 濃度に依存した金ナノ粒子集積薄膜の吸収スペクトルの変化

これはゲルの膨潤・収縮に応じて金ナノ粒子間の距離が変化したためであると考えられる。この吸収スペクトルの変化は可逆的であり、塩濃度によって制御することができた。つまり、金ナノ粒子間距離の制御が可能となったと考えられる。

現在、このデバイスを用いたSERSの評価を進めている。

３．今後の研究の展望

近年バイオ分子のもつ高い自己組織化能を駆使することにより、ナノスケールで構築されている複雑な構造体を、より簡便に作り出す技術が注目されている。我々は生物あるいは生体分子を鋳型とすることで、電子デバイス・光学素子・医療素子などへと展開してきた。今後は我々の構築したナノ材料の機能をさらに検証し、階層性を有する生体分子ならでは構造を転写した機能を追求していく。

４．資料

4.1 学術論文等

１） K. Niikura, N. Sugimura, Y. Musashi, S. Mikuni, Y. Matsuo, S. Kobayashi, K. Nagakawa, S. Takahara, C. Takeuchi, H. Sawa, M. Kinjo and K. Ijiro : “Virus-like particles with removable cyclodextrins enable glutathione-triggered drug release in cells”, *Mol. BioSyst.*, **9** : 501-507 (2013)

２） N. Shimamoto, Y. Tanaka, H. Mitomo, R. Kawamura, K. Ijiro, K. Sasaki and Y. Osada : “Nanopattern Fabrication of Gold on Hydrogels and Application to Tunable Photonic Crystal”, *Adv. Mater.*, **24**(38) : 5243-5248 (2012)

３） G. Wang, A. Ishikawa, A. Eguchi, Y. Suzuki, S. Tanaka, Y. Matsuo, K. Niikura and K. Ijiro : “Sequence-Specific Metallization of Single Divalent DNA-Nanoparticle Conjugates: A Potential Route to Single-Electron Devices”, *ChemPlusChem*, **77**(7) : 592-597 (2012)

４） K. Niikura, N. Iyo, T. Higuchi, T. Nishio, H. Jinnai, N. Fujitani and K. Ijiro : “Gold Nanoparticles Coated with Semi-Fluorinated Oligoethyleneglycol Produce sub-100 nm Nanoparticle Vesicles without Templates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** : 7632-7635 (2012)

５） G. Wang, H. Tanaka, H. Liu, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto, T. Ogawa and K. Ijiro : “Novel charge transports in DNA-templated nanowires”, *J. Mater. Chem*, **22**(27) : 13691-13697 (2012)

６） S. Sekiguchi, K. Niikura, Y. Matsuo and K. Ijiro : “Hydrophilic Gold Nanoparticles Adaptable for Hydrophobic Solvents”, *Langmuir,* **28** : 5503-5507 (2012)

4.2 総説・解説・評論等

1） 三友 秀之、島本 直伸、居城 邦治 ：「生物のナノ構造が紡ぐ多彩な色彩を模倣したバイオミメティク材料」、*表面技術*、**64**(1) : 9-14 (2013)

4.3 講演

a．招待講演

ⅰ）学会

1) K. Ijiro*, G. Wang, H. Tanaka, H. Liu, Y. Matsuo, K. Niikura, M. Abe, K. Matsumoto and T. Ogawa : "Room temperature coulomb blockade in a DNA-templated metal/polymeralternated hybrid nanowire", 2012 Optics + Photonics, SPIE, San Diego, California, USA (2012-08)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) K. Ijiro* : "Gold nanoparticle vesicles and their optical and biological applications", Rennes Frontier 2012 5th frence-japanese joint workshop on Frontier Materials, Rennes, France (2012-12)
2) H. Mitomo* : "Characterization of organized lipid bilayer by Nearest-Neighbor Recognition (NNR) method", 2nd Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, 北海道大学電子科学研究所 (2012-12)
3) K. Ijiro* : "Self-assembly of Nanoparticles for Optical and Biological Applications", RIES-CISシンポジウム, 北海道大学 (2012-10)
4) K. Ijiro* : "Fabrication of functional nanowires by DNA-mediated self-assembly", imec Handai International Symposium, ISIR, Osaka Univ. (2012-06)

b．一般講演

ⅰ）学会

1) 杉村 尚俊*、新倉 謙一、三友 秀之、島本 直伸、澤 洋文、居城 邦治 ：「裏打ちタンパクを有するウイルスカプセルの作製と薬剤輸送」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
2) 飯田 良*、新倉 謙一、関口 翔太、三友 秀之、島本 直伸、居城 邦治 ：「チオールリガンドの相分離を用いた金ナノ粒子の表面設計」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
3) 堀江 健太*、三友 秀之、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、長田 義仁、居城 邦治 ：「高感度ラマン分光法に向けたハイドロゲル上での金ナノ粒子間距離の制御」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
4) 高原 周子、竹内 智恵、杉村 尚俊、新倉 謙一*、澤 洋文、居城 邦治 ：「細胞内で薬剤放出できるウイルスカプセルの作製」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
5) 三友 秀之*、島本 直伸、佐野 健一、長田 義仁、居城 邦治 ：「ゲルの強度・機能性を向上させる無機物質の複合化方法」、日本化学会 第93春季年会、立命館大学 (2013-03)
6) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、大場 靖子、梶野 喜一、二宮 孝文、澤 洋文、居城 邦治 ：「金ナノ粒子ワクチンによる形状依存的なサイトカイン産生及び抗体誘導の評価」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
7) 伊与 直希*、新倉 謙一、松尾 保孝、三友 秀之、島本 直伸、居城 邦治 ：「薬剤放出が可能な光応答性金ナノ粒子ベシクル」、日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)
8) N. Iyo*, K. Niikura, Y. Matsuo and K. Ijiro : "Gold nanoparticle Vesicles Enabling Rapid Drug Release upon Light Irradiation", Frontier Chemistry Center (FCC) International symposium, Hokkaido University (2012-12)
9) T. Matsunaga*, K. Niikura, T. Suzuki, S. Kobayashi, H. Yamaguchi, T. Ninomiya, H. Sawa and K. Ijiro : "Shape-dependent cellular uptakes of gold nanoparticles and their vaccine immunogenicity", ISBC2012, 東工大蔵前会館 (2012-11)
10) H. Mitomo*, K-I. Sano, K. Ijiro, and Y. Osada : 「Enhancement of the mechanical properties of the gels by porous inorganic particles」、9th international Gel Symposium -Gelsympo 2012-、筑波国際会議場 (2012-10)
11) N. Shimamoto*, Y. Tanaka, H. Mitomo, T. Hayashi, R. Kawamura, H. Akimoto, K. Ijiro, K. Sasaki and Y. Osada : "Fabrication of metal thin film micro pattern on hydrogels for photonic applications", 9th international Gel Symposium -Gelsympo 2012-, 筑波国際会議場 (2012-10)
12) 島本 直伸*、三友 秀之、田中 嘉人、林 智広、川村 隆三、岸 良一、秋元 彦太、笹木 敬司、長田 義仁、居城 邦治 ：「ゲル表面への金属ナノ・マイクロパターンの作製と光学的応用」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学 (2012-09)
13) 鈴木 康修*、江口 明日美、三友 秀之、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治 ：「基板上から伸長したDNAブラシを利用した新規リフトオフ法の開発」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学 (2012-09)
14) 新倉 謙一*、伊与 直希、樋口 剛志、西尾 崇、陣内 浩司、藤谷 直樹、居城 邦治 ：「フッ素化PEG 界面が誘起するナノ粒子の自己組織化」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学 (2012-09)
15) 川村 隆三*、佐野 健一、富永 大輝、小田 直子、居城 邦治、長田 義仁 ：「高次階層構造による微小管ゲルのメカノケミカル効果」、第61回高分子討論会、名古屋工業

大学 (2012-09)

16) 新倉 謙一*、杉村 尚俊、永井 健治、三國 新太郎、金城 政孝、澤 洋文、居城 邦治 :「細胞内刺激に応答して薬剤放出可能なウイルスカプセルの作製」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学 (2012-09)

17) 三友 秀之*、佐野 健一、長田 義仁、居城 邦治 :「多孔性無機粒子を用いた高強度化有機・無機複合材料の創成」、第61回高分子討論会、名古屋工業大学 (2012-09)

18) K. Ijiro* : "Gold nanoparticle vesicles and their application as SERS substrate in solution", 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14, Paris, France (2012-07)

19) Y. Suzuki*, A. Eguchi, Y. Matsuo, K. Niikura and K. Ijiro : "Negative-type lift-off method using enzymatic hydrolysis of photo-patterned DNA brushes", 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14, Paris, France (2012-07)

20) N. Sugimura*, K. Niikura, H. Sawa, K. Saito, T. Nagai and K. Ijiro : "Self-assembly of capsid proteins using co-expression system produces luciferase-encapsulated virus-like particles (VLPs)", 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14, Paris, France (2012-07)

21) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、澤 洋文、居城 邦治 :「形状の異なる金ナノ粒子を用いた擬似ウイルス粒子の作成とワクチン活性の形状依存性」、第28回日本DDS学会学術集会、札幌コンベンションセンター (2012-07)

22) 鈴木 康修*、江口 明日美、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治 :「光でパターニングしたDNAブラシを用いたリフトオフ法の開発」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜 (2012-05)

23) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、澤 洋文、居城 邦治 :「様々な形状の金ナノ粒子を用いた擬似ウイルス粒子の作製とワクチン活性の形状依存性」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜 (2012-05)

24) 伊与 直希*、新倉 謙一、西尾 崇、居城 邦治 :「フッ素化PEG で被覆した金ナノ粒子の溶液中における自己組織化」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜 (2012-05)

25) 杉村 尚俊*、新倉 謙一、永川 桂大、澤 洋文、齊藤 健太、永井 健治、居城 邦治 :「細胞内での高感度検出を目指したルシフェラーゼ内包ウイルスカプセルの作製」、第61回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜 (2012-05)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) 伊与 直希*、新倉 謙一、松尾 保孝、三友 秀之、島本直伸、居城 邦治 :「光応答性金ナノ粒子ベシクルによる薬剤放出」、第47回高分子学会北海道支部研究発表会、北海道大学 (2013-01)

2) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、大場 靖子、川口 晶、長谷川 秀樹、梶野 喜一、二宮 孝文、澤 洋文、居城 邦治 :「金ナノ粒子ワクチンのin vivo及びin vitroにおける形状依存的ワクチン活性の評価」、第47回高分子学会北海道支部研究発表会、北海道大学 (2013-01)

3) 飯田 良*、新倉 謙一、関口 翔太、三友 秀之、島本直伸、居城 邦治 :「チオールリガンドの疎水性相互作用による金ナノ粒子表面の相分離誘起」、第47回高分子学会北海道支部研究発表会、北海道大学 (2013-01)

4) 堀江 健太*、三友 秀之、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、長田 義仁、居城 邦治 :「高感度ラマン分光法に向けたハイドロゲルを用いた金ナノ粒子の距離間制御」、第47回高分子学会北海道支部研究発表会、北海道大学 (2013-01)

5) 本間 教嗣*、松尾 保孝、居城 邦治、木村-須田 廣美 :「表面増強ラマン散乱分光法を用いた生薬の分析」、第6回バイオ関連化学シンポジウム、北海道大学 (2012-09)

6) 杉村 尚俊*、新倉 謙一、澤 洋文、齊藤 健太、永井 健治、居城 邦治 :「細胞内での高感度検出を目指したルシフェラーゼ内包ウイルスカプセルの作製」、第6回バイオ関連化学シンポジウム、北海道大学 (2012-09)

7) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、澤 洋文、居城 邦治 :「形状制御した金ナノ粒子を用いた擬似ウイルス粒子の作製とワクチン活性の形状依存性」、第6回バイオ関連化学シンポジウム、北海道大学 (2012-09)

8) 鈴木 康修*、江口 明日美、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治 :「DNAブラシの酵素による合成・分解を利用した新規リフトオフ法の開発」、第6回バイオ関連化学シンポジウム、北海道大学 (2012-09)

9) 鈴木 康修*、江口 明日美、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治 :「酵素反応により伸長したDNAブラシを利用した新規リフトオフ法の開発」、生体機能関連化学若手会、北海道大学 (2012-09)

10) 松永 達也*、新倉 謙一、鈴木 忠樹、小林 進太郎、山口 宏樹、澤 洋文、居城 邦治 :「金ナノ粒子の形状依存的な細胞導入とワクチン活性」、2012年度北海道高分子若手研究会、ホテル山渓苑 (2012-08 ～ 2012-09)

11) 鈴木 康修*、江口 明日美、三友 秀之、島本 直伸、松尾 保孝、新倉 謙一、居城 邦治 :「酵素によるDNAブラシの加水分解を利用した新規ネガ型リフトオ法の開発」、2012年度北海道高分子若手研究会、ホテル山渓苑 (2012-08 ～ 2012-09)

12) 杉村 尚俊*、新倉 謙一、永川 桂大、澤 洋文、齊藤 健太、永井 健治、居城 邦治 :「光反応場としてのル

シフェラーゼ内包ウイルスカプセルの作製」、2012年度北海道高分子若手研究会、ホテル山渓苑（2012-08～ 2012-09）

13) 関口 翔太*、新倉 謙一、松尾 保孝、居城 邦治：「表面分子の運動を駆動力とした細胞膜透過ナノ粒子の作製」、第9回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、北海道大学（2012-05）

4.4 共同研究

a．海外機関との共同研究

1) 居城邦治、Newcastle University, UK：「Development of Conducting DNA」（2007年-）

b．民間等との共同研究

1) 居城邦治、大阪大学産業科学研究所：「金属化DNAの導電性測定」（2007年-）
2) 長田義仁(理化学研究所)、居城邦治、上田哲男：「分子情報生命科学に関する研究」（2008.4.1～2012.11.30）
3) 居城邦治、千歳科学技術大学「同位体顕微鏡を用いた骨ミネラル代謝に関する研究」（2010-2013年）
4) 居城邦治、大阪大学大学院「DNAを用いたトンネル接合形成」（2010年-）
5) 居城邦治、理化学研究所「金属ナノ構造体を表面実装した自己支持性ナノ膜の微視的電気特性評価」（2011-2012年）
6) 居城邦治、千歳科学技術大学「甘草（生薬）のトレーサビリティーに関する研究」（2011年-）
7) 居城邦治、北九州市立大学「DNAブラシ上でのiPS細胞やES細胞の培養と無傷剥離技術の開発」（2011年-）

4.7 予算獲得状況（研究代表者、分類、研究課題、期間）

1) 三友 秀之、若手研究 B、多孔性無機粒子の縫い込み型導入による高強度機能性ゲルの創製、2012～2014年度
2) 居城 邦治、基盤研究 B 一般、DNA共役量子ドットのプログラマブルナノメッキによる単電子トランジスタの開発、2010～2012年度
3) 居城 邦治、萌芽研究、環状ＤＮＡのプログラマブルナノメッキによるメタマテリアルの創製、2010～2012年度
4) 居城邦治、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業、金属・半導体の表面加工とバイオミメティク・エンジニアリング、2008～2012年度
5) 新倉謙一、先端研究助成基金助成金川合最先端プロジェクトサポート若手研究、ウイルスカプセルのナノポアを一本鎖核酸の選択的分子ふるいに利用するための手法開発、2010～2012年度
6) 関口翔太、特別研究員奨励費、核膜孔ゲルの糖鎖選択的通過を利用した新規マテリアルの創製、（2010～2012年度
7) 王国慶、特別研究員奨励費、DNAを用いた金ナノ粒子の3D規則配列とファノ共鳴効果、2012～2013年度

4.5 社会教育活動

a．公的機関の委員

b．国内外の学会の役職

1) 三友 秀之 ： 高分子学会北海道支部　事務・会計（2012年06月01日～2014年05月31日）
2) 三友 秀之 ： 高分子学会 北海道支部 若手会幹事（2012年06月01日～現在）
3) 三友 秀之 ： 日本化学会　生体機能関連化学部会若手会幹事　（2012年04月01日～現在）
4) 居城 邦治 ： 社団法人　日本化学会北海道支部幹事（2010年03月01日～現在）
5) 居城 邦治 ： 社団法人高分子学会北海道支部幹事（2004年04月01日～現在）
6) 居城 邦治 ：Asian Conference on Nanoscience & Nanotechnology (AsiaNANO), Steering Committee （2004年04月01日～現在）
7) 居城 邦治 ： 社団法人高分子学会バイオ・高分子研究会運営委員 （2002年04月01日～現在）

c．新聞・テレビ等の報道

1) 居城邦治：2012.6.25、日経産業新聞、「ゲル表面に電極張り付け　理研・北大が新技術　人工筋肉へ応用探る」

d．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1) 総合化学院、物質化学Ⅲ（分子組織化学）、居城 邦治、2012年10月01日～2013年03月31日
2) 理学部、超分子化学、居城 邦治、2012年04月01日～2012年09月30日
3) 総合化学院、特別研究Ⅴ、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日
4) 総合化学院、論文購読I、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日
5) 全学共通、環境と人間（ナノって何なの？最先端 光・ナノテク概論）、居城 邦治、2012年04月01日～2012年09月30日
6) 総合化学院、論文購読Ⅴ、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日
7) 総合化学院、特別研究I、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日
8) 総合化学院、論文購読Ⅱ、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日
9) 総合化学院、特別研究Ⅱ、居城 邦治、2012年04月01日～2013年03月31日

ｆ．修士学位及び博士学位の取得状況

博士学位：2名

1) 関口翔太「ナノ粒子の表面デザインと生体バリア透過に関する研究」
2) 王国慶「DNA-Templated Functional Nanostructures」

修士学位：2名

1) 伊與直希「薬剤放出が可能な光応答性金ナノ粒子ベシクルの作成」
2) 松永達也「金ナノ粒子ワクチンの*in vivo*及び*in vitro*におけるワクチン活性の形状依存性評価」

数理科学研究部門

研究目的

本研究部門では、複雑系科学、高次元力学系、化学動力学などの数理科学をベースとして、複雑系としての脳神経系などの生命システムの機構解明、高次分子複合体の機能などの状態変化における偶然と必然の原理の解明、および表皮細胞が集団組織として作り出すバリア機能の解明などの研究に取り組んでいます。このような研究は、従来のアプローチでは十分解明できなかった分子複合体、細胞、組織、脳といった階層を越えて繋がっている複雑な生命システム現象などの解明に貢献します。

複雑系数理研究分野

教　授　津田一郎（京都大学、理博、2005.10～）
准教授　青沼仁志（北海道大学、博士(理学)、2001.1～）
准教授　佐藤　譲（東京大学、博士(学術)、2006.4.～）
助　教　西野浩史（岡山大学、博士(理学)、2000.10～）
助　教　山口　裕（北海道大学、博士(理学)、2008.4～）
博士研究員　李　永涛（岡山大学、博士(工学)、2010.5.10～）
学術振興会 特別研究員　渡邊 崇之（東京大学、博士(理学)、2010.4.1～）
学術研究員　田所　智（北海道大学、理博、2003.9～）
岩﨑正純（岡山大学、博士(理学)、2010.4～）
渡部大志（北海道大学、修士、2012.4～）
前田真秀（大阪府立大学、修士、2011.5～）
玉井信也（東京大学、修士(学術)、2006.4～）
事務補佐員　平　厚子（2003.9～）
三浦由貴（2011.3.～）
院　生　塚田啓道(D3)、松永伸夫 (M2)、Wang Genming(M1)、田島実香(M1)、西野入竜一(M1)

１．研究目標

複雑系数理研究分野は旧計算論的生命科学と旧神経情報研究分野が統一された研究分野である。分子、細胞、システムにまでわたる生命現象の複雑さを数理的に解明するとともに、新しい生命システム論の構築をめざしている。複雑系としての生命システムの機構を解明することを目指し、新しい複雑システム論を構築する。特に、記憶、思考・推論の脳神経機構、認知機構、昆虫の神経情報の解明のための数理的アプローチを確立するとともに、非線形大自由度力学系の理論の構築を目標とする。

２．研究成果

１．ヘテロ結合系の情報構造とシステムにおける成分の創出

大脳新皮質は階層的なヘテロ構造を持っており、複数のモジュールが協調的に作動することにより柔軟な機能を実現している。ヘテロな階層構造の機能的役割を調べるために、数理的に明確なネットワークモデルを採用し、これをどのような進化的選択圧のもとネットワーク進化させると、ヘテロ構造が出現するかを調べた。具体的には、それぞれ結合振動子ネットワークからなる２つのモジュールを想定し、モジュール内及びモジュール間結合を、モジュール間の双方向の情報伝達を最大化させる選択圧のもと進化的アルゴリズムにより発展させた。その結果、モジュール内部構造や、モジュール間の結合に非対称性が進化の結果として現れ、モジュール間の位相差にはカオス的に振動するダイナミクスが出現することが分かった。（山口、津田）

２．熟慮に関する数理モデルの構築

ヒトはもちろんのこと動物も行動に対する意思決定において、学習初期の段階では熟慮行動が見える。意思決定を迷っているように見えることがある。行動レベルでは、VTEという頭ふりの現象が認められる。特にラットにおける熟慮行動は海馬と深く関係し、実験的にVTEと海馬活動のダイナミクスの関係が研究されてきた。われわれはVTEの神経機構を解明するためにいくつかのレベルで数理モデルを構築した。（李、田所、前田、山口、津田）

３．視覚幻覚の神経回路モデルの構築

いくつかの精神疾患では視覚に対する幻覚が現れることが知られている。その中で、われわれはレビー小体認知症にみられる特異的な幻覚に関わる神経パスのダイナミクスを解明するために、視覚野、下側頭葉、腹側前頭前野を含む広範囲の神経パスの数理モデルを構築した。このモデルにおいて、幻覚の出現の条件を検討中である。（塚田、津田、山口）

４．ランダム力学系の研究

非線形力学系にノイズを付加したときに起こる現象として確率共鳴、ノイズ同期、雑音誘起カオスなどが知られているが、新たに、付加ノイズ強度に応じて秩序１->カオス１->秩序２->カオス２…という多重転移を示す現象(多重雑音誘起転移)、ノイズ強度に依存して軌道分布が多様な振動を起こす分岐現象(統計的周期分岐)といった、これまでに知られていなかった雑音誘起現象が、広いクラスの非線形力学系に偏在していることを発見した。また基礎理論を、回転流体や生体リズム、脳波の実験データ解析に応用して成果を上げた。これらはランダム力学系アプローチとして総括できる、新たな非線形動力学解析である。今後、「雑音誘起現象論」の体系化を進めるとともに、決定論力学系のカオス(deterministic chaos)の拡張概念である、ランダム力学系における確率的振動(Stochastic oscillation)や確率的カオス(Stochastic chaos)といった複雑現象とその発生メカニズムを、ランダムストレンジアトラクター、ランダムフラクタルベイシンといった力学系理論の諸概念に基づいて分析していく。（佐藤）

５．適応行動の実時間制御の研究

私たちのまわりの環境は時々刻々と変化する。私たちは、そのような無限定環境で状況に応じた適応的な行動を実時間で実現している。動物は、長い進化の過程で外界からの信号を受容し、そのなかから必要な情報を実時間で抽出し処理して適応的な行動を創り出すひとつの器官としての脳神経系を獲得した。神経細胞が相互に信号をやり取りする神経回路網は、どの様にして感覚信号の中から情報を抽出し、記憶や経験と照合し、運動系を制御する信号を実時間で生成するのであろうか？我々は、神経細胞から脳を組み立てる設計原理を明らかにするため、神経細胞の数が

少なく構造も簡単な昆虫の神経系を対象として、神経生物学及びロボット工学の手法を用いて神経細胞レベルにおける信号の流れと神経系の動作を調べている。生物に普遍的にみられる現象のひとつに競争がある。

競争や闘争は、ほとんど全ての動物に共通する。闘争はしばしば激しい攻撃を伴う行動である。闘争行動を理解することは他者が存在する社会環境への実時間適応のメカニズムや、動物が長い進化の過程で獲得した適応行動の制御メカニズムを理解する上で重要な課題である。そこで、我々は、昆虫を使って、動物が社会環境の中で、実時間で行動を決定し発現する際の神経生理機構を理解しようとしてきた。昆虫は脊椎動物に比べ体が小さく、脳神経系は小規模でわずか 106 個程の細胞から構成されている。ところが、昆虫は、その小規模な脳で優れた感覚受容、情報処理、運動機能を発揮し環境に適応している。動物の学習・記憶・知能をはじめ、動機づけによる行動の修飾、階層的ルールに基づく行動選択や決定などの高次行動制御の神経生理学的な機序を解明するために、従来の行動観察や細胞レベルでの生理学的な解析に加え、構成論的なアプローチを取り入れ、社会適応のメカニズムの解明に挑んだ。

社会的な経験に基づく柔軟な行動発現を司るメカニズムを解明するため、クロコオロギやクロヤマアリなどの攻撃行動を題材に研究を進めた。攻撃行動の動機付けにかかわる社会的な経験、その背景にある脳内基盤としての神経伝達物質・修飾物質の機能的役割について薬理学、生理学及び分子生物学実験で調べ、その結果をもとに、動的行動モデルと神経生理モデルを改良し妥当性の検討を進めた。これまでに得られた昆虫の行動学的な知見、生理学的な知見とシミュレーション結果を比較しながらモデルの改良を進め、その過程で、社会適応の創発メカニズムについて考察した。個体が社会環境の変化に応じて行動を変容させる神経生理機構の動的システムモデルを構築し、シミュレーション実験でその妥当性を検証した結果、社会適応知を創り出すメカニズムとして，個体間相互作用と脳神経系に内在する多重フィードバック構造の重要性が明らかになった。（青沼）

6．匂いの位置検出の神経アルゴリズム

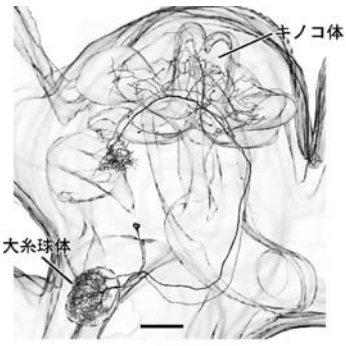
空気中の匂いは連続的な濃度勾配をもって分布するわけではなく、不定形の匂い分子の塊（フィラメント）として断続的に存在する。このように間欠的で常に変化する情報を動物はどう利用しながら匂い源へ正確に定位するのだろうか？本研究では、長い嗅感覚器（触角）を持ち、正確な匂い源定位能力をもつワモンゴキブリをモデル動物として、匂いの位置情報を脳内高次ニューロンがどう符号化しているのかを明らかにすることを目的とする。

平成 24 年度は、一次嗅覚中枢（触角葉）の性フェロモンを処理する大糸球体から出力する投射ニューロンの細胞内記録・染色を行い、触角の特定領域の匂い刺激のみに応答する投射ニューロンが全部で 10 タイプ存在することをほぼ確定させた。各々のニューロンは受容野以外の匂い刺激に対しては抑制性の応答を示した。一方で、触角の切断と数日後の色素注入により退化した嗅細胞の軸索を可視化する方法を開発し、嗅受容細胞の軸索の詳細な組織化を解明した。今後は同定されたニューロンタイプの相互作用について明らかにしていく。（西野）

3．今後の研究の展望

脳神経系の高次機能である連続連想記憶、エピソード記憶、思考・推論に関する数理モデルによる研究は、理論の予測の一部が実証された。さらに、動物の行動実験に伴う in vivo 計測やヒトの行動実験における脳活動計測によって、理論の予測するエピソード記憶に対するカオス的遍歴とカントルコーディングの実証研究をさらに発展させていく。特に、Deliberative Decision Making の枠組みでこの問題を解決する。さらに、コミュニケーションの脳内機構の解明を目指す。脳のダイナミックス、生命活動に対する正しい解釈を与えるための枠組みとしてハイブリッド型力学系、ヘテロ結合力学系、大自由度力学系、ゲーム理論、進化ダイナミックス、ランダム力学系に関する理論を提供したい。さらには、相空間の次元が変化するような新しい力学系―発展型力学系―の基礎理論の構築を目指す。大自由度カオス力学系の数学的研究もさらに発展させていく。特に、ランダム力学系の諸現象をカオス力学系の諸概念を拡張することで一般化する。また、システムが機能発現をすることによって構成成分が自己組織される機構を明らかにしていく。

さらに、昆虫の神経情報に関するミクロ分子過程からマクロ行動までの階層構造を明らかにしていく。無限定環境下で如何に微小脳をもつ昆虫が行動決定していくかといった動物行動の本質的問題に挑戦していく。昆虫の情報処理のほとんどは匂い情報であることからそれを扱うキノコ体を中心とした嗅覚系の研究をさらに発展させていく。



図：触角の基部での匂い刺激を検出する投射ニューロン（青）と先端での匂い刺激を検出する投射ニューロン（赤）。糸球体の中の樹状突起の位置が異なることに注意。スケールバーは 100 μm。

４．資料

4.1　学術論文等

１） C. S. Matsumoto, T. Kuramochi, Y. Matsumoto, H. Watanabe, H. Nishino and M. Mizunami : “Participation of NO signaling in formation of long-term memory in salivary conditioning of the cockroach”, *Neuroscience Letters*, Elsevier.

2) I. Tsuda : “Chaotic itinerancy”, *Scholarpedia* **8**(1):4459(2013).

3) Yasuhiro Fukushima, Yoshikazu Isomura, Yutaka Yamaguti, Shigeru Kuroda, Ichiro Tsuda, Inhibitory Network Dependency in Cantor CodingAdvances in Cognitive Neurodynamics (III), ed.Yamaguchi,Yoko, Springer (2013), pp.635-640

4) Hiromichi Tsukada, Yutaka Yamaguti, Hiroshi Fujii, Ichiro Tsuda Transitory Memory Retrieval in the Neural Networks Composed of Pinsky-Rinzel Model Neurons, Advances in Cognitive Neurodynamics (III), ed.Yamaguchi,Yoko, Springer (2013) pp.683-689

5) M. Sakura and H. Aonuma : “Aggressive behavior in the antennectomized male cricket *Gryllus bimaculatus*”, J. Exp. Biol. (2013)

6) T. Watanabe, H. Sadamoto and H. Aonuma : “Molecular basis of the dopaminergic system in the cricket *Gryllus bimaculatus*”, Invert. Neurosci. (2013)

７） Y. Sato and S. Amari, ″Robust Computation in Two-dimensional Neural Field,″ Proceedings of the Third In-ternational Conference on Cognitive Neurodynamics, Ad-vances in Cognitive Neurodynamics, pp 123-129, (2013).

8) H. Nishino, M. Iwasaki, I. Kamimura and M. Mizunami : “Divergent and convergent projections to the two parallel olfactory centers from two neighboring, pheromone-receptive glomeruli in the male American cockroach”, *J. Comp. Neurol.*, 520 : 3428-3445 (2012)

9) H. Aonuma and T. Watanabe : “Changes in the content of brain biogenic amine associated with early colony establishment in the queen of the ant, *Formica japonica*”, PLoS ONE, 7(8) : e43377- (2012)

10) E. Ito, E. Otsuka, N. Hama, H. Aonuma, R. Okada, D. Hatakeyama, Y. Fujito and S. Kobayashi : “Memory trace in feeding neural circuit underlying conditioned taste aversion in *Lymnaea*”, PLoS ONE, 7(8) : e43151- (2012)

11) H. Aonuma and T. Watanabe : “Octopaminergic system in the brain controls aggressive motivation in the ant, *Formica japonica*”, Act. Biol. Hung., 63(suppl. 2) : 189-194 (2012)

12) T. Watanabe and H. Aonuma : “Identification and expression analyses of a novel serotonin receptor gene, 5-HT2 β , in the field cricket *Gryllus bimaculatus*”, Act. Biol. Hung., 63(suppl. 2) : 184-188 (2012)

13) M. Sakura, T. Watanabe and H. Aonuma : “Aggressive behavior of the white-eye mutant crickets *Gryllus bimaculatus*”, Act. Biol. Hung., 63(suppl. 2) : 195-200 (2012)

14) R. Okada, H. Ikeno, T. Kimuta, M. Ohashi, H. Aonuma and E. Ito : “Mathematical analysis of the honeybee waggle dance”, Act. Biol. Hung., 63(suppl. 2) : 201-205 (2012)

15) 川端 邦明、藤井 喬、鈴木 剛、青沼 仁志、太田 順、淺間 一 ： 「相互作用効果ダイナミクスを持つ行動切り替えモデルによるマルチ・エージェント掃引作業」、日本機械学会論文集、78(792) ： 3028-3032 (2012)

16) A. Yoritsune and H. Aonuma : “The anatomical pathways for antennal sensory information in the central nervous system of the cricket, *Gryllus bimaculatus*”, Invert. Neurosci., 12 : 103-117 (2012)

17) H. Watanabe, H. S. Stephen, H. Nishino, M. Nishikawa and F. Yokohari : “Sensillum-specific, topographic projection patterns of olfactory receptor neurons in the antennal lobe of the cockroach Periplaneta americana.”, *J. Comp. Neurol.*, 520 : 1687-1701 (2012)

18) Y. Fukumitsu, K. Irie, T. Satoh, H. Aonuma, H. Dieng, H. A. Ahmad, Y. Nakashima, K. Mishima, N. Kashige and F. Miake : “Elevation of dopamine level reduces host-seeking activity in the adult female mosquito *Aedes albopictus*”, Parasite Vector, 5(92) : doi:10.1186/1756-3305-5-92-(2012)

19) R. Okada, T. Akamatsu, K. Iwata, H. Ikeno, T. Kimura, M. Ohashi, H. Aonuma and E. Ito : “Waggle dance effect: dancing in autumn reduces the weight loss of a honeybee colony”, J. Exp. Biol., 215 : 1633-1641 (2012)

20) H. Kang and I. Tsuda : “Dynamical analysis on duplicating-and-assimilating process: Toward the understanding of mirror-neuron systems”, *J. of Integrative Neuroscience*, **11**(4) : 363-384 (2012)

21) Y. Sato, ″Random dynamics from time series,″ RIMS Technical Report, No. 1827, p24-32, Kyoto University, (2012). in Japanese.

4.2　総説・解説・評論等

１） 青沼 仁志 ： 「アフリカツメガエルの腓腹筋を駆動源とする１自由度拮抗筋アーム」、第25回自律分散システムシンポジウム資料、13SY0001 : 109-112 (2013)

２） 津田 一郎 ： 「脳を創造する共創の場」、計測と制御、51(11) : 1056-1058 (2012)

4.3　国際会議議事録等に掲載された論文

1) M. Kobayashi, T. Kataoka, H. Aonuma, A. A. Al-Mallahi and Y. Shibata : “Obsering electro-antennogram response of *Mamestra brassicae* against sex pheromone”, Proceedings

of 2013 IFAC Bio-Robotics Conference, IFAC2013 (2013)

2) K. Kawabata, H. Aonuma, K. Hosoda and J. Xue : "Real-time visual tracking for cricket – micro robot interaction experiment", 2012 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, NOLTA2012 : 122-125 (2012)

3) H. Aonuma: "Social isolation regulates task dependent interspecific aggression in the ant, *Formica japonica*", Front. Behav. Neurosci. Conference Abstract: The 10th Int. Cong. of Neuroethology.
doi: 10.3389/conf.fnbeh.2012.27.00180 (2012)

4) T. Watanabe, H. Aonuma: "Molecular basis of the biogenic amine system in the field cricket *Gryllus bimaculatus.*", Front. Behav. Neurosci. Conference Abstract: The 10th Int. Cong. of Neuroethology.
doi: 10.3389/conf.fnbeh.2012.27.00178 (2012)

5) Y. Sato and K. Matsumoto, ″Random dynamics from time-serieses of physiological rhythms,″ Proc. of NOLTA2012, p497-500, (2012): Hokkaido University Preprint Series in Mathematics, #1012 (2012).

4.4 講演

a. 招待講演

i) 学会

1) I. Tsuda* : "Mathematical modeling of the formation of episodic memory and its application to the dyamic functions in interacting brains", International Symposium on Nonlinear Theory and Its Application (NOLTA2012), Palma, Majorca, Spain (2012.10)

2) I. Tsuda* : "Cantor coding of the hippocampus in interacting brains", International Conference on Artificial Neural Networks (ICANN2012), Lausanne, Switzerland (2012.9)

3) I. Tsuda* : "Cantor sets meet the brain", The 5th Shanghai International Symposium on Nonlinear Sciences And Applications, Shanghai & Yangtze Cruise, China (2012.6-2012.7)

ii) 研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) H. Aonuma* : "Emergence of social adaptability in insects", The 6th International Symposium on Adaptive Motion of Animals and Machines (AMAM2013), Darmstadt, Germany (2013.3)

2) Y. Sato*: ″Asymmetric game dynamics and its applications,″ invited lecture, CICS, Universidad del Desarrollo, Santiago, Chile, (Oct. 2012).

3) Y. Sato*:″Random Dynamics from a Time Series of Physiological Rhythms,″ invited talk, NOLTA 2012, Palma de Majorca, Spain, (Oct. 2012).

4) Y. Sato*: ″Random dynamical systems approaches to noise-induced phenomena,″ Summer Workshop 2012 – Artificial Minds and Real Brains, Hokkaido University, Sapporo, Japan, (Aug. 2012).

5) I. Tsuda* : "Ten Hierarchies of Mathematical Modeling on Neural Dynamics", West-Lake Workshop on Computing Neuroscience, Zhejiang University, China (2012.6)

6) 青沼 仁志* : 「コオロギの闘争行動から理解する社会環境への適応メカニズム」、新学術領域「システム分子行動学」数理シンポジウム、東京大学 (2012. 5)

7) Y. Sato*: ″Noise-induced phenomena and their applications,″ invited talk, Workshop on Open dynamical systems: Ergodic Theory, Probabilistic Methods and Applications, BIRS, Banff, Canada, (Apr. 2012).

iii) コロキウム・セミナー等・その他

1) Y. Sato*: ″Randomness in noised dynamical systems,″ invited talk, Ergodic theory, information theory, and computer sci-ences, Osaka University, Osaka, Japan, (Mar. 2013).

2) Y. Sato*: ″Noise-induced phenomena in one dimensional maps,″ DynamIC seminar, Imperial College-London, London, UK, (Oct. 2012).

3) Y. Sato*: ″Noise-induced phenomena in one dimensional maps,″ Complex systems group seminar, Imperial Col-lege-London, London, UK, (Oct. 2012).

4) Y. Sato*: ″Noise-induced phenomena in one dimensional maps,″ invited seminar, Kyoto University, Kyoto, Japan, (Jul. 2012).

5) Y. Sato*: ″Noise-induced phenomena in one dimensional maps,″ invited seminar, Soongsil University, Seoul, Korea, (Jun. 2012).

b. 一般講演

i) 学会

1) M. Kobayashi*, T. Kataoka, H. Aonuma, A. A. Al-Mallahi and Y. Shibata : "Obsering electro-antennogram response of *Mamestra brassicae* against sex pheromone", The 2013 IFAC Bio-Robotics Conference, Sakai, Osaka (2013.3)

2) 山口裕 "双方向情報量最大化原理に基づくヘテロネットワークの進化" 27pPSA-30, 日本物理学会 第68回年次大会、広島大学、東広島市、2013年3月26日～29日

3) 清水 正宏*、青沼 仁志、細田 耕 : 「アフリカツメガエル腓腹筋を駆動源とする1自由度拮抗筋アーム」、計測自動制御学会第２５回自律分散システムシンポジウム、東北大学 (2013.1)

4) 鈴木 翔太*、佐藤 英毅、加納 剛史、青沼 仁志、石黒 章夫 : 「クモヒトデのロコモーションから学ぶ大自由度系の自律分散制御」、第13回計測自動制御学会システムインテグレーション部門講演会、福岡国際会議場

(2012.12)

５）K. Kawabata*, H. Aonuma, K. Hosoda and J. Xue : “Development of a cricket interaction system utilizing mobile robot for behavioral data collection”, IEEE International Conference on Robotics and Biomimetics, Guangzhou, China (2012.12)

６）K. Kawabata*, H. Aonuma, K. Hosoda and J. Xue : “Real-time Visual Tracking for Cricket – Micro Robot Interaction Experiment”, 2012 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2012), Palma, Majorca, Spain (2012.10)

７）西野 浩史*、岩崎 正純*、頼経 篤史、上村 逸郎 :「匂いの位置情報を符号化するニューロン」、日本動物学会第83回大会、大阪大学豊中キャンパス (2012.9)

８）市川 敏夫*、大久保 和彦、藤 義博、西野 浩史* :「甲虫類ゴミムシダマシの肢先端のセンサーシステム」、日本動物学会第83回大会、大阪大学豊中キャンパス (2012.9)

９）岡田 龍一*、池野 英利、木村 敏文、大橋 瑞枝、青沼 仁志、伊藤 悦朗 :「動的環境下でのミツバチ採餌行動におけるダンス情報の誤差の効果」、日本動物学会第83回大会、大阪大学 (2012.9)

10）佐倉 緑*、山本 康生、青沼 仁志 :「クロコオロギの闘争経験と歩行量の変化」、日本動物学会第83回大会、大阪大学 (2012.9)

11）渡邊 崇之*、青沼 仁志 :「クロコオロギにおけるHu/ELAVホモログfound in neurons遺伝子の同定と発現解析」、日本動物学会第83回大会、大阪大学 (2012.9)

12）Y. Ishikawa*, K. Tanabe, H. Aonuma and T. Miura : “Plastic defensive behavior of termite workers depending on social context”, International Conference of Entomology, Daegu, Korea (2012.8)

13）H. Aonuma* : “Task dependent interspecific aggression in the ant, *Formica japonica*”, 10th International Congress of Neuroethology, Univ. Maryland, College Park, USA (2012.8)

14）T. Watanabe* and H. Aonuma : “Molecular basis of the biogenic amine system in the field cricket *Gryllus bimaculatus*”, 10th International Congress of Neuroethology, Univ. Maryand, College Park, USA (2012.8)

15）H. Aonuma* : “Octopaminergic control of interspecific aggression in the ant, *Formica japonica*”, 日本比較生理生化学会第34回大会, 総研大（葉山）(2012.7)

16）Y. Li* and I. Tsuda : “A Communication Model Based on Novelty-induced Learning”, The 5th Shanghai International Symposium on Nonlinear Sciences And Applications, Shanghai & Yangtze Cruise, China (2012.6- 2012.7)

17）Y. Yamaguti*, I. Tsuda and Y. Takahashi : “Intermittent switching of phase differences in coupled chaotic oscillators and coupled circle maps”, The 5th Shanghai International Symposium on Nonlinear Sciences And Applications, Shanghai & Yangtze Cruise, China (2012.6-2012.7)

18）H. Tsukada*, Y. Yamaguti, H. Fujii and I. Tsuda : “The dynamics of memory retrieval in the neural networks of Pinsky-Rinzel type of neurons”, The 5th Shanghai International Symposium on Nonlinear Sciences And Applications, Shanghai & Yangtze Cruise, China (2012.6-2012.7)

19）川端 邦明*、青沼 仁志、細田 耕、薛 建儒 :「マイクロロボットを用いたクロコオロギへの能動的相互作用による行動誘引」、ロボティクス・メカトロニクス講演会(ROBOMEC2012)、浜松 (2012.5)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

１）T. Kano*, S. Suzuki, E. Sato, H. Aonuma and A. Ishiguro : “Toward realization of resilient locomotion: Lessons from the locomotion of arm-amputated ophiuroids”, The 6th International Symposium on Adaptive Motion of Animals and Machines (AMAM2013), Darmstadt, Germany (2013.3)

２）G. Wang* and Y. Sato, ″Partial Control of Chaos and Continuity of Safe Sets,″ contributed poster, Dynamics Days US, Denver, USA, (Jan. 2013).

３） N. Matsunaga* and Y. Sato, ″Randomness of Perturbed Dice Throw Dynamics,″ contributed poster, Dynamics Days US, Denver, USA, (Jan. 2013).

４）Yutaka Yamaguti, “Emergence of heterogeneous network modules through maximizing bi-directional information transmission”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo, Japan , Dec 13-14(2012)

５）I. Tsuda* : “Chaotic itinerancy in dynamically coupled brains”, Dynamic Brain Forum (DBF), Carmona, Spain (2012.9)

６）H. Tsukada*, H. Fujii, I. Tsuda and K. Aihara : “Why People See Things That Are Not There? -A Neurodynamical Account with a Conceptual Model”, Dynamic Brain Forum (DBF), Carmona, Spain (2012.9)

７）Y. Li* and I. Tsuda : “Deliberation or Rapid Decision: Some Implication from Modeling Temporal Interaction between D1-like and D2-like receptors”, Dynamic Brain Forum (DBF), Carmona, Spain (2012.9)

８）Y. Yamaguti*, I. Tsuda and Y. Takahashi : “Intermittent switching of information flow in coupled chaotic oscillators”, Dynamic Brain Forum (DBF), Carmona, Seville, Spain (2012.9)

９） Y. Sato*, ″Noise-induced phenomena in one dimensional maps,″ contributed talk, RIMS workshop on Collective Behavior in Dynamical Systems, Kyoto University, Kyoto, Japan, (Sept. 2012).

10）Y. Sato*, ″Noise-induced phenomena in one dimensional

maps,″ contributed talk, Dynamical Systems: 100 years after Poincare, Gijon, Spain, (Sept. 2012).

11) 青沼 仁志*：「昆虫の攻撃性のモチベーションを調節する脳内生体アミン類」、平成24年度無脊椎動物神経生物学研究会、ヤマハリゾートつま恋（静岡）（2012.8）

12) 渡邊 崇之*、青沼 仁志：「非モデル動物を利用した神経遺伝学研究の確立に向けて　-クロコオロギにおける新規トランスジェニック法の開発-」、平成24年度無脊椎動物神経生物学研究会、ヤマハリゾートつま恋（静岡）（2012.8）

13) 青沼 仁志*：「コオロギの闘争行動から理解する社会環境への適応メカニズム」、新学術領域「システム分子行動学」数理シンポジウム、東京大学（2012.5）

4.5 予算獲得状況（研究代表者、分類、研究課題、期間）

1）津田一郎、新学術領域研究 研究領域提案型、ヘテロ複雑システムによるコミュニケーション理解のための神経機構の解明、2009～2013年度

2）津田一郎、新学術領域研究 研究領域提案型、動的脳の情報創成とカオス的遍歴の役割、2009～2013年度

3）津田一郎、HFSP AWARDS 2010、“Deliberative decision-making in rats”、2010～2012年度

4）青沼 仁志、基盤研究 B、昆虫脳における適応的な行動制御信号の生成メカニズムの解明、2011～2013年度

5）西野 浩史、基盤研究 C、匂い受容野の形成に寄与する神経基盤の解明、2011～2013年度

6）佐藤譲、基盤研究C、雑音誘起現象へのランダム力学系アプローチ、2012～2014年度

4.6 社会教育活動

a．公的機関の委員

1）津田一郎、独立行政法人科学技術振興機構、「戦略的創造研究推進事業」領域アドバイザー（2012年4月1日～2013年3月31日）

2）津田一郎、独立行政法人科学技術振興機構、「複雑系数理モデル学の基礎理論構築とその分野横断的科学技術応用」国際アドバイザー（2012年4月1日～2013年3月31日）

3）津田一郎、東京大学大学院情報理工学系研究科、外部評価委員、2013年3月26日～2013年3月27日）

4）津田一郎、独立行政法人理化学研究所　脳科学総合研究センター、客員主管研究員（2012年4月1日～2013年3月31日）

5）津田一郎、科学技術動向研究センター、専門調査員（2012年4月1日～2013年3月31日）

6）津田一郎、玉川大学術研究所、非常勤特別研究員客員教授（2012年4月1日～2013年3月31日）

7）津田一郎、文部科学省、科学研究費委員会専門委員、2011年4月1日～2012年11月30日）

8）津田一郎、文部科学省、数学イノベーション委員会外部有識者、2012年5月28日）

9）津田一郎、北海道大学数学連携研究センター運営委員、兼務教員（2012年4月1日～2013年3月31日）

10）佐藤譲、北海道大学数学連携研究センター兼務教員（2012年4月1日～2013年3月31日）

11）佐藤譲、独立行政法人理化学研究所　脳科学総合研究センター、客員研究員（2012年4月1日～2013年3月31日）

12）佐藤譲、JSIAM Letters編集委員、日本応用数理学会（2012年4月1日～2013年3月31日）

13）山口裕、北海道大学数学連携研究センター兼務教員（2012年4月1日～2013年3月31日）

14）津田一郎、ダイナミックブレインプラットフォーム委員会委員（2012年4月1日～2013年3月31日）

15）山口裕、ダイナミックブレインプラットフォーム委員会委員（2012年4月1日～2013年3月31日）

16）青沼仁志，山形大学理学部非常勤講師　（大学院理工学研究科担当）（2012年4月1日～2013年3月31日）

17）青沼仁志，理化学研究所機関間連携研究グループXJTU連携研究チーム客員研究員（2012年4月1日～2013年3月31日）

b．国内外の学会の役職

1）青沼 仁志：日本動物学会国交流委員会委員（2013年2月1日～2016年12月31日）

2）青沼 仁志：日本比較生理生化学会 評議委員（2011年1月1日～2012年12月31日）

3）佐藤譲、日本応用数理学会、代表会員（2012年4月1日～2013年3月31日）

4）西野浩史: 日本比較生理生化学会 評議委員（2012年4月1日～2013年3月31日）

5）西野浩史: 日本動物学会北海道支部　庶務幹事（2012年8月1日～2013年3月31日）

d. 北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

1）大学院共通科目、脳科学研究の展開、津田一郎、2012年10月1日～2013年3月31日

2）理学研究科、数理解析学続論、津田一郎、2012年10月1日～2013年3月31日

3）全学共通、ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論I、青沼 仁志、2012年06月27日

4）生命科学院、生命システム科学基礎論、青沼 仁志、2012年04月01日～2012年09月30日

5）生命科学院、行動システム制御科学特論、青沼 仁志、2012年04月01日～2013年09月30日

6）生命科学院、生命科学論文講読、青沼 仁志、2012年04月01日～2013年03月31日

7）理学研究科、数理解析学続論「カオスと複雑性」、佐藤譲、2012年4月1日～2012年9月30日

8）理学研究科、大学院共通集中講義「ナノテクノロジー・

ナノサイエンス概論I」、佐藤譲、2012年10月1日～2013年3月31日

９）学部1年対象、フレッシュマンセミナー「最先端の研究に触れる：生命現象の可視化と数理」、分担、西野浩史、前期

10）大学院生対象、行動システム制御科学特論、分担、西野浩史、前期第II期（6～7月）

11）全学共通、一般教育演習(フレッシュマンセミナー)、山口裕、2012年4月1日～2012年9月30日

12）理学部、数理科学演習、山口裕、2012年10月1日～2013年3月31日

e. ポスドク・客員研究員など

・ポスドク

李　永涛（数学連携研究センター）

・学術研究員

田所　智（電子科学研究所）

渡部大志（電子科学研究所）

岩﨑正純（電子科学研究所）

前田真秀（数学連携研究センター）

玉井信也（数学連携研究センター）

渡邊 崇之（学術振興会 特別研究員）

分子生命数理研究分野

教　授　小松崎民樹（総研大、理博、2007.10～）
准教授　Chun Biu Li（テキサス大、PhD、2008.3～）
助　教　寺本　央（東大院、博(学術)、2008.6～）
助　教　西村吾朗（阪大院、理博、2007.10～）
特任助教　河合信之輔（京大院、理博、2011.4～）
博士研究員　James N. Taylor（2012.8～）
古川大介（2012.4～）
Kamlesh Awasthi（2012.6～2013.3）
学　生
博士課程後期
Tahmina Sultana（生命科学院生命融合科学コース）
永幡　裕（生命科学院 生命融合科学コース）
宮川尚紀（理学院数学専攻）
Preetom Nag （生命科学院 生命融合科学コース）
博士課程前期
柳　舟（生命科学院生命融合科学コース）
菊池正浩（生命科学院生命融合科学コース）
千葉勇太（生命科学院生命融合科学コース）
井部邦彦（理学院数学専攻）
学部生
新沼奏（理学部数学科）

１．研究目標

生体分子、細胞、組織、そして個体に至る生命システムは常に外界に晒(さら)されながら、ミクロレベルでの“刺激”がマクロレベルまで伝達し頑健な機能を作り出している。生体系の反応現象の多くは、複雑な中に特異性、すなわち、選択性・機能性を保有していて、その特異性が生命現象の豊かさの源泉となっている。生体機能とは「外界からの刺激に対する応答として始まる一連の構造変化とそれに伴う化学反応」であり、階層を越えた「状態変化」のつながりの産物といえる。そのような生命システムを理解するためのアプローチには、大別して、背後に存在する数理構造を提唱するトップダウン的構成論的手法と微視的な立場からマクロな現象の再現を試みるボトムアップ的還元論的手法が存在する。前者は大胆な仮定や粗視化のために自然と乖離したモデルに陥る可能性が存在する一方で、後者は個々の微視的事象を枚挙するだけでシステム全体を捉えることは困難である。

自然科学研究において革命的な発展をもたらすものは、多くの場合、新しい実験技術とその新しい実験事実に基づいた理論・概念の転回である。近年、一分子計測技術等の飛躍的な進展により､「観測」の在り方が大きな変貌を遂げ、サブミリ秒程度の時間分解能で、一分子レベルの大規模構造変形や細胞の分化の経時変化を直接観測することが可能になってきた。

当該研究分野では、化学反応や生体分子の構造転移などの状態変化における「偶然と必然」､「統計性と選択性」､「部分と全体」の基礎原理を解明するとともに､“トップダウン”と“ボトムアップ”の両アプローチを橋渡しする概念や方法論を確立し、できるだけ自然現象に照らし合わせながら生命システムの階層性の論理を構成し、生命の中に積木細工をこえる新しい概念を創出することを目指している。

この他、単一分子分光を用いた生体計測を通して、階層を越えた構造と機能の相関を探っている。具体的には､700～1400 nm の近赤外波長領域の光計測技術を用いた非侵襲計測により、生きたままの生体組織の定量的生体計測技術を確立する。それにより、単一分子レベルから個体レベルまでの階層をまたいだ総合的理解を目指している。

２．研究成果

(1) マルチパラメーター同時計測に基づく１分子酵素学

単一分子蛍光分光法は酵素反応の速度論研究を深化させるうえで大きな可能性を示している。多くの蛍光レポーターシステムで、共焦点顕微鏡を用いた個々の反応イベントの観測が可能になる。時間相関単一光子計数(time correlated single photon counting TCSPC)検出手法を用いる場合､蛍光団の蛍光寿命に関する追加の情報が得られる(図1参照)。我々は、同じアミノ酸残基配列（図中の R）を 2 重に置換したローダミン 110 蛍光基質を 2 段階反応によって加水分解するα‐キモトリプシンのキネティックス（図 2 参照）を TCSPC 検出手法により解析した。計測された寿命情報を取り出すことによって、これまで不可能であった第 1 と第 2 のペプチド開裂の生成物を区別することが原理

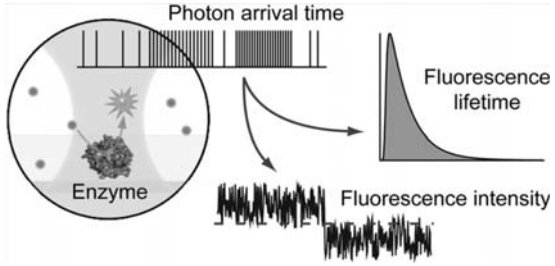


図 1 単一酵素ターンオーバー実験における蛍光強度及び蛍光寿命の時間的な相関をもつ単一光子カウンティング

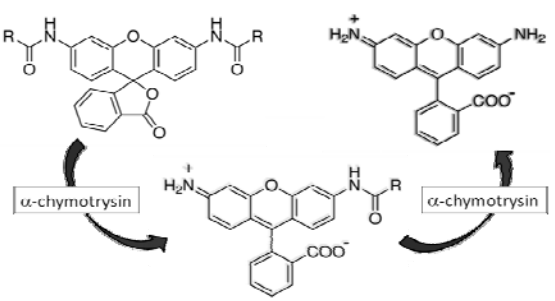


図2. α-chymotrypsin による(Succinyl-AlaAlaProPhe)$_2$-Rh110の2段階加水分解(R= Succinyl-AlaAlaProPhe)

的に可能となる。第１のペプチド開裂の生成物でのみ高い基質濃度が検出され、計測された反応においては２段階目の加水分解反応の機構として提唱されている“トンネリング”と呼ぶ現象は生起していないことが判明した。(媒質による散乱光の寄与を除いた) オフ状態とオン状態の蛍光寿命を比べると、顕著な違いは観測されず、蛍光レポーターシステム自体がバックグランドの光子の主な供給源となっていることが分かり、結果として、新たな蛍光寿命解析により、オフ状態、オン状態の背後に隠れているかもしれない内部状態を新たに検出できなかった。ただし、例えば、FRET 標識ペプチドなどの他のレポーターシステムに対しては、蛍光寿命解析によりこれまで検出されてこなかったオン/オフ状態の背後の内部状態を検出できる可能性はある。多重パラメーターの検出によって、今後、1 分子酵素反応に対する新たな内部状態の解析などを通して、新たな一分子酵素反応がより明らかにされるものと期待される。

(2)　生体分子の長時間ダイナミクスにおける本質的自由度の数とエネルギー地形

様々な化学現象には､非常に大きな数の原子が関与する。例えば生体高分子は１個の分子が千～万単位の数の原子から成っており、それをアボガドロ数オーダーの溶媒分子が取り囲んでいる。本研究では、大規模の全原子レベルMDシミュレーションの結果の解析を通じて、系の本質部分を記述するのに必要十分な自由度が何かという問いを追及している｡生体分子Met-enkephalinの構造転移反応を対象とし、常温水中での分子動力学シミュレーションを行い、その結果からMet-enkephalinの末端間距離Rの時系列を得て､統計的解析によってその変数の従う運動方程式を導き出した。その結果、溶媒分子を含めて全部で2592個の原子から成る系が､Rと13個の実効的環境自由度とから成る系に落とせる事を昨年度までに明らかにした。本年度は、さらに運動の時間スケールの問題に取り組んだ。多自由度の系は、現象の起こる時間スケールも多岐にわたる。前年度までの研究で見出した13個の実効的環境自由度は、全てfs領域の振動モードであった。一方で、この分子の構造転移は実際にはns程度の遅いスケールで起こっており、上述の速い環境モードが必ずしも構造転移ダイナミクスに本質的に影響しているとは限らない。そこで、遅い運動モードに影響している自由度だけを抽出することにより、系の実効自由度の数をさらに落とすことを試みた。遅い運動モードだけを取り出す手法として､Hanning窓を用いて末端間距離の時系列の移動平均を取り、これを与えられた時系列と見なして同じ解析を行い、平均力ポテンシャルおよび摩擦核が時間スケールによってどう変わるかを調べた。その結果、摩擦核(図3)は，速い振動が消されて単純な形になり，4つのモードだけで表せることが分かった。この結果は、現象の時間スケールによって「本質的な自由度」の数や性質が異なることを示している。また、着目する時間スケールを変えると、摩擦核だけでなくエネルギー地形も変化することが見出された。この考察を進めるうえで、エネルギー地形概念の見直しが必要であることが分かり、その数学的定式化を行った。特に、系が受ける力の期待値を反映する「平均力ポテンシャル」と、平衡分布を与える「自由エネルギー地形」とは、通常の座標では一致するが、局所時間平均を取った物理量では、その差異が顕著になることを示した。

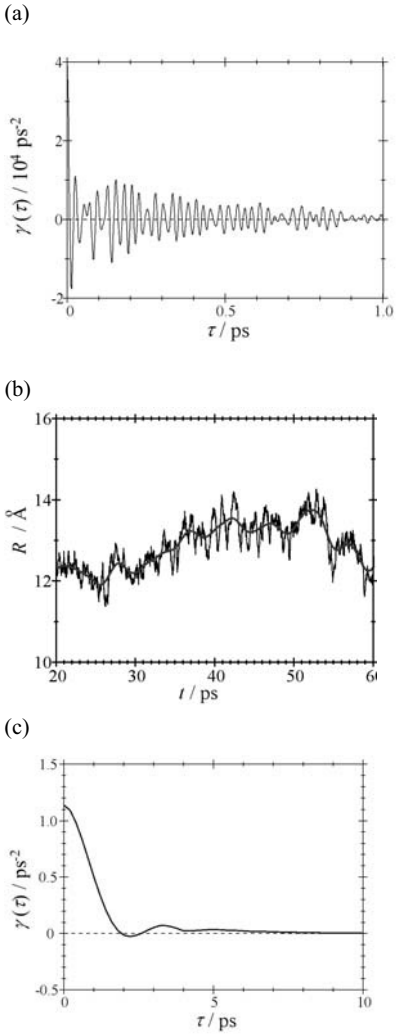


図3:摩擦核の、時間スケール依存性。(a)生体分子Met-enkephalinの末端間距離の時間変化を与える方程式に現れる摩擦核の関数形。13個の減衰振動モードの重ね合わせで表現できる。(b)末端間距離の時系列の例(黒)とその局所時間平均(赤)。(c)局所時間平均を解析した場合の、摩擦核の関数形。4個のモードで表現できる。

(3) ラグランジュ協同構造に基づくコロイド流体の協同現象の動力学

我々は準 2 次元コロイド流体系における輸送現象(J. Pesic et al., *Phys. Rev. E* 2012)をラグランジュ協同構造 (Lagrangian Coherent Structure, LCS) に基づいて背後の動的メカニズムを考察した。LCS は粒子が異なる動的挙動を見せる領域を隔てる頑強な輸送障壁として働く。LCSの基礎となっているのは､フレーム不変性と呼ばれる性質、すなわち、どのフレームを参照するのかに依存しない、で

ある。LCS を同定するために最も簡便な方法は、有限時間 Lyapunov 指数（finite-time Lyapunov exponent, FTLE）場の尾根の最大値を特定するものである(Shadden et al., *Physica D* 212(2005))。定義より尾根のどの位置においても、近接する軌道群はその有限時間区間において最も速やかに互いに離れていく。コロイド流体における FTLE 手法での LCS 分析の結果、FTLE の尾根に“囲まれた”ある局所領域（時間と共に変動）と一時的にトラップされたり、動き始めたりする）コロイド粒子のダイナミクスの関係を解明することが可能となった。我々は更にFTLEの結果をDonati string と呼ばれるコロイド粒子の紐状の協調運動と比較した(Donati et al., *Phys. Rev. Lett.* **80,** 2338 (1998))。その結果、FTLE 場の尾根がコロイド流体系における強固な Donati string と壊れやすい Donati string の性質を左右するうえで極めて重要な役割を担うことを明らかにした。

(4) 安定(不安定)多様体の非摂動論的構成法の開発

古典力学の運動方程式、相対論的運動方程式、流体の輸送方程式等は、微分方程式によって記述される。それらの方程式によって、天体の運動、または、その重力下での宇宙船の軌道、等のマクロスケールの現象から気象、あるいは海流により輸送される微粒子の運動、はては、ミクロスケールで繰り広げられるタンパク質や分子の運動にいたるまで幅広い運動、現象が記述される。先行研究により、それらの運動、現象を理解し、予測するために安定(不安定)多様体の概念が有用であるということが明らかになってきた。その安定(不安定)多様体は、微分方程式が定義されている相空間中の流れの骨格をなす。しかも、微分方程式の摂動に対して頑強であり、相空間中で解がどのように輸送されるのかに関する指針を与える。以上のように安定(不安定)多様体は非常に有益なものであるが、その多次元空間中での構成は必ずしも容易ではない。その標準的な構成法は、1. その付け根にあたる法双曲的不変多様体を構成し、2. その法線方向を計算し、3. 法線方向に多様体を伸ばす、というものである。しかしながら、その1. 法双曲的不変多様体の構成は、あらかじめ法双曲的不変多様体の位置が大まかにわかっている場合や対象としている微分方程式が解の振る舞いが良くわかっているものからの摂動として記述できる場合以外では、有効な構成法がないのが現状である。本研究では定常ラグランジュ協同構造（Stationary Lagrangian Coherent Structure, SLCS）という新規な概念を導入し、その概念を用いることにより、安定(不安定)多様体の非摂動論的構成法を開発した。安定(不安定)多様体は漸近的にSLCSとなることが証明でき、その関係を通して、SLCSから安定(不安定)多様体を同定することが可能である。その方法論を検証するため、3次元Navier-Stokes方程式の解であるABC流れにSLCSを適用した図を図4に示す。このSLCSに隔てられた二つの領域は互いに混ざり合えないことが示されるので、この結果は、このABC流れによってどのように流体が攪拌されていくのかに関する知見を与え、その予測を可能とするものである。

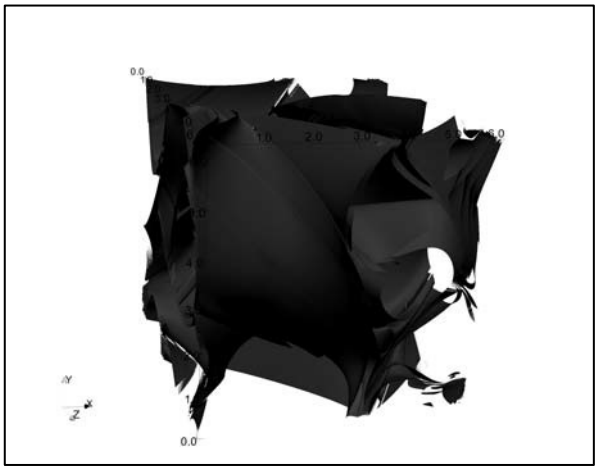


図4:定常ラグランジュ協同構造を利用して構成されたABC流の流れの骨格をなす安定多様体

(5) 二次のサドルを介した反応における反応性境界

量子化学計算等を用いてポテンシャルエネルギー面を計算する際に、平衡点、特に一次のサドル点（反応の自由度を1つだけもつ鞍部点)とエネルギー極小構造を繋いで描くポテンシャルエネルギー面は反応の全容を理解するうえで重要な情報を与えるものと考えられている。しかしながら、動力学的な観点に立って、このようなポテンシャルエネルギー面上での平衡点の役割が明らかにされたとは言い難い。

ここ10年ほどで、相空間上での反応機構の解明が様々な系でなされるようになった。特に、一次のサドル近傍で正準変換摂動理論を用いて、反応系と生成系（すなわち、反応の「前」と「後」）を決める真の遷移状態の解析的な表現や軌道の反応の可否を決める反応性境界（安定・不安定不変多様体に相当すると考えられている）やその摂動に対する頑強性が示された。ポテンシャルエネルギー面上での二次サドルの重要性はLennard-Jonesクラスターでの擬相転移現象において指摘されており、また不安定方向が二つ存在する一般的な状況は、分子の全角運動量がゼロでない場合には普遍的に存在し得る。しかしながら、最近の論文では、一次のサドル近傍で用いられた正準変換摂動理論を二次以上のサドルに適応することの妥当性について十分検証されていない。

本研究では、この点について着目し、不安定方向（反応自由度）が二つ共存する二自由度モデル系に対して反応性境界の評価に対する正準変換摂動理論の妥当性を検証した。その結果、抽出された安定・不安定不変多様体が、特に曲率の小さい自由度について、オリジナルの座標系で定義される反応の始状態、終状態に対する反応性境界から（線形近似よりも）大きく異なっていることがわかった。すなわち、従来のように、サドル近傍において正準変換摂動理論を用いて安定・不安定不変多様体を抽出するだけでは反応性境界を得ることが出来ないことを意味している。このことは、正準変換摂動理論によって反応性境界を抽出できる

ものとされてきた一次サドルにおいても同様の問題が生じうる可能性があるものとして注目されている。

(6) 時間分解法による生体組織に存在する蛍光物質の定量技術の開発とイメージングの研究

本年度は、生体組織の例えば癌病変などを光によりイメージングする手法に関しての基礎的研究を行った。

特に、近赤外光を用いた光学的計測手法は、生体組織を非破壊で計測することが可能であり、生体組織の機能を調べるあるいは病変などを検出する手法として有効である。その中でも蛍光物質を用いることにより生体中の特定の物質あるいは病変などの部位を検出することが可能となるが、組織レベルの大きさの生体試料では光の強い散乱と吸収により、その定量的な評価が難しく、その評価手法の確立が求められている。本研究では、散乱により失われた空間的な情報を、光の飛行時間を計測することにより補い、最終的には定量的な画像の再構築を実現しようと言うものである。本年度は、計測システムの開発と光の飛行時間の分布を表す時間応答に含まれる情報を生体模擬試料により評価した。

蛍光を定量的に評価するためには、同時に励起光の計測も必要である。これまでは、蛍光と励起に関しては一つの計測システムを切り替えながら計測を行っていた。しかし、計測が同時でないために、レーザーやその他の変動により、厳密に両者を比較することはできなかった。そのために、計測システムを改良し、同時に両者を計測することが可能となった。

次に、散乱体の中に蛍光物質を含む領域（蛍光ターゲット）を作り、生体模擬試料とした。この試料について、励起光蛍光両者の時間応答波形を計測した。たとえば、図5に示したような散乱体の中にある蛍光ターゲットの上で、入射および受光位置を適当な値に固定し、蛍光ターゲットを動かした場合について、時間応答波形の重心、平均飛行時間、を計測した。

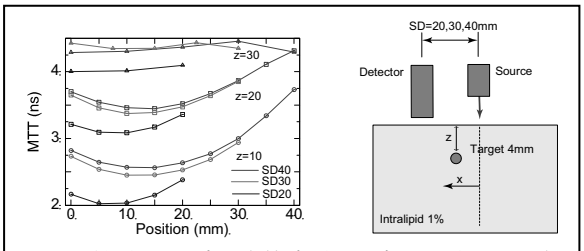


図5　計測位置と時間応答波形から求めた蛍光の平均飛行時間との関係

それぞれ入射および受光位置を固定してターゲットを動かしているため、最も経路が短くなる中心の位置で平均飛行時間は極小となる。また、その変化の大きさは、主としてターゲットの深さに依存し、深いほど変化は小さくなる。この結果から、生体模擬試料で、蛍光ターゲットの位置を平均飛行時間から決定するとすると、深さ20ｍｍ程度であるとわかる。ここでは、一例を示しただけであるが、このようなデータからターゲットの位置などの情報に最も敏感な入射受光位置の検討が可能となるとともに、どの程度の情報が得られるのかがわかってきた。

今後は、これらの情報を基に、3次元でのターゲット位置などを推定する方法、さらに、画像を再構築する方法論を構築し、それに基づく生体組織の計測技術を広く応用することを行っていく予定である。

３．今後の研究の展望

生体機能を司る分子は、多くの場合、アボガドロ数個ではなく、少数個が参画し、有限時間内に生体機能は生起する。そこでは平衡統計の枠組みが必ずしも成立している保証はなく、一分子観察を通して、長時間の分子記憶などの動態現象として具現化されているものと思われる。しかしながら、シグナル伝達、エネルギー伝達、DNA複製などの細胞機能において重要な役割を果たす分子機械は、熱揺らぎに晒されながら、入力刺激に対する応答として始まる一連の構造変化とそれに伴う化学反応から成り、平均熱エネルギー（～k_BT）よりもさほど大きくない入力に対し、その機能を効率的かつ選択的に発現する。しかしながら、その指導原理は未だに解明されていない。それゆえ、統計性を予め仮定しない基礎理論から化学反応や構造転移の根本原理を追求するとともに、あらかじめ系についての性質（統計性、次元性など）を前提としないで、（実際に観測される）一分子時系列情報から背後に存在する動態構造について読み解く方法論を確立することは熱揺らぎ存在下における生体機能の指導原理を考察するうえで本質的に重要である。今後、引き続き、一分子生物学における自由エネルギー地形概念そのものの再考、生体分子系ダイナミックスと熱揺らぎの拮抗関係、時空間スケールの異なる階層間の情報伝達、環境に適応しながら時々刻々変化する階層ネットワーク構造の遍歴現象などを考察していき、一分子基礎学の創出を目指していく予定である。

一方、近赤外波長域を用いた生体組織レベルでの定量的計測法の確立を目指し、それを用いた生物システムの階層をまたいだ計測とその医学生物学応用を進めていく予定である。またそれにとどまらず幅広い応用も進めて行く。

４．資料

4.1　学術論文等

１）　S. Kawai and T. Komatsuzaki：“Effect of timescale on energy landscape: Distinction between free-energy land-scape and potential of mean force”, Phys. Rev. E, 87(3)：030803(R)-4 pages (2013)

２）　T. Terentyeva, J. Hofkens, T. Komatsuzaki, K. Blank and C. Li：“Time-Resolved Single Molecule Fluorescence Spectroscopy of an α-Chymotrypsin Catalyzed Reac-tion”, Journal of Physical Chemistry B 117 (5), 1252-1260 (2013)

3） S. Kawai and T. Komatsuzaki : “Laser Control of Chemical Reactions by Phase Space Structures”, Bull. Chem. Soc. Japan, 85 : 854-861 (2012)

4） K. Kamagata, T. Kawaguchi, Y. Iwahashi, A. Baba, K. Fujimoto, T. Komatsuzaki, Y. Sambongi, Y. Goto and S. Takahashi : “Long-term observation of fluorescence of free single molecules to explore protein-folding energy landscapes”, Journal of American Chemical Society 134 (28), 11525- 11532(2012).

4.2 総説・解説・評論等

1） 小松崎 民樹、戸田 幹人 : 「力学的決定性と統計性の中間領域を探る IV」、物性研究、**1** (3)、013502 (6頁) (2012)

2） 小松崎民樹 ”分子科学若手の会夏の学校 50 周年記念文集に寄せて”、分子科学若手の会夏の学校 50 周年記念文集 (2012)

3） 小松崎民樹 ”１分子実験を読み解くための新しい実践型分子理論を目指して”、第二次先端ウオッチング調査 : 融合領域の創生「高次分子システムのための分子科学 : 実験と理論の挑戦」, 公益社団法人日本化学会学術研究活性化委員会編 31-34 (2012)

4.3 講演

a. 招待講演

ⅰ）学会

1） K.Awasthi*, “Probing of living system by time-resolved fluorescence imaging”, 日本化学会第93春季年会(2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013.3.22-25.

2） G.Nishimura*, D.Furukawa, and K.Awasthi : “Non-contact type time-domain fluorescence diffuse optical tomography for quantitative analysis of fluorophores”, BiOS2013, Photonics West 2013, The Moscone Center, San Francisco, CA, USA, 2013.2.2-7

3） 河合信之輔*、「大自由度分子系のダイナミクスを支配する少数の本質的自由度の抽出」、平成２４年度日本化学会北海道支部奨励賞受賞講演、札幌、2013年1月30日

4） 小松崎 民樹* : 「一分子酵素反応実験における Dynamic disorderの起源」第85回日本生化学会大会シンポジウム”少数性 : 生化学の新たな視点” 12月14-16日 (2012年12月16日)

5） T. Komatsuzaki* : “Theories should meet measurements: What Can We Extract from Time Data?”, Paradigm Innovation in Biology: novel strategy and thinking, Academic Sinica (Taipei), Taiwan (2012-10)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1） 西村吾朗*: 「時間分解法による生体組織計測へ向けて」香川大学社会連携・知的財産センター技術交流協力会、香川大学社会連携・知的財産センター、高松市(2013.3)

2） 小松崎 民樹* : 「１分子データをどれだけ正しく読み取れるか？ 理論と実験の協働に期するもの」、「物質・デバイス領域共同研究拠点」[B-1]公開シンポジウム、北海道大学 電子科学研究所 (2013-02)

3） T. Komatsuzaki* : “Toward Deciphering Molecular Individuality in Systems Biology”, French-Japanese Seminar on ″Bioinspired Methods and Applications″, the Embassy of France / LIMMS, Institute of Industrial Science, Tokyo University (東京) (2013-02)

4） T. Komatsuzaki* : “Let Single Molecule Time Series Tell for Itself: Energy Landscape and Complex Network ”, 4th France-Japan Joint Seminar ″Imaging of spatiotemporal hierarchies in living cells - an overview of dynamics from molecules to cells -″, RIKEN Harima Institute / SPring-8 / SACLA (2013-01)

5） 小松崎 民樹* : 「蛋白質機能に対するデータ駆動的モデリング」、Half-day workshop、東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (仙台市) (2013-01)

6） T. Komatsuzaki* : “Deciphering complex hierarchical living systems in single molecule biology”, 2nd Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University (Sapporo) (2012-12)

7） C. Li* and T. Komatsuzaki : “Modeling Single Molecule Kinetics Objectively from Dwell-time time series”, International Workshop on Quantitative Biology 2012, University of Tokyo, Komaba Research Campus (Tokyo) (2012-11)

8） 小松崎 民樹* : 「1分子時系列情報から読み解く反応ネットワーク : 分子動態を多階層な複雑ネットワークのなかでどう議論できるか？」、文部科学省「物質・デバイス領域共同研究拠点」第2回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム、北海道大学 電子科学研究所 (2012-11)

9） T. Komatsuzaki* : “Toward deciphering reality of molecular dynamics in systems biology”, RIES - CIS Joint Symposium, Research Institute for Electronic Science (RIES) (2012-10)

１０） 小松崎 民樹*「過剰情報量を最小にする反応スキーム」「理論と実験」研究会「理論と実験」2012、広島大学理学部 (東広島市) (2012-10)

１１） Chun Biu Li*, 「How to uncover hidden statistical features from noisy single molecule time series?」 G3 meeting Japanese Nano-Macro materials, Devices and System Research Alliance, Campus Innovation Center,

Tokyo Institute of Technology, TOKYO 10 月11 －12 日(2012年10月12日)

１２） 小松崎 民樹*：「一分子酵素反応実験における Dynamic disorder解釈の虚実：我々は何を観ているのか？」、生理学研究所研究会「超階層シグナル伝達研究の新展開」、岡崎コンファレンスセンター(岡崎市) (2012-10)

１３） T. Komatsuzaki*：“Transition States and Reaction Coordinates in Complex Systems”, Searching for Reaction Coordinates and Order Parameters, Telluride, CO, USA (2012-06)

１４） T. Komatsuzaki*：“Theories Should Meet Experiments: What Can We Extract from Time Series Data?”, Characterizing Landscapes: From Biomolecules to Cellular Networks, Telluride, CO, USA (2012-06)

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

１） 永幡 裕*、小松崎 民樹：「２つの反応方向をもつサドルにおける化学反応：反応の運命を分ける反応性境界の抽出」、北大理論化学合同セミナー2012、北海道大学（札幌市） (2012-08)

２） 寺本 央*、小松崎 民樹：「反変Lyapunovベクトルとそれを用いた法反発的不変面の構成」、第33回CRESTセミナー、東北大学理学研究科合同棟（仙台市） (2012-07)

３） 小松崎 民樹*：「一分子反応の動態解析における虚実：我々は何を観ているのか？」、最先端研究開発支援プログラム「1分子解析技術を基盤とした革新ナノバイオデバイスの開発研究-超高速単分子DNAシークエンシング、超低濃度ウイルス検知、極限生体分子モニタリングの実現-」講演会、大阪大学産業科学研究所（茨木市） (2012-04)

４） Tamiki Komatsuzaki*: ″Theories Should Meet Experiments: Let the system speak for itself!″, Max Planck Institute Seminar in Stuttgart (2012-4-24)(invited)

５） Tamiki Komatsuzaki*: ″Phase space geometry in chemical reaction dynamics: revisiting the concept of reaction coordinate″, Department of Chemistry, National Chiao Tung University, HsinChu, Taiwan, Oct 19 (2012) (invited)

ｂ．一般講演

ⅰ）学会

１） 永幡 裕*、河合 信之輔、寺本 央、李 振風、小松崎 民樹：「反応の「始状態・終状態」を一義的に分ける相空間構造」、日本物理学会第68回年次大会、広島大学 東広島キャンパス （東広島市） (2013-03)

２） 河合 信之輔*、David Cooper、Christy Landes、Henning D. Mootz、Haw Yang、小松崎 民樹：「任意の確率分布に対する推定量の数値的構成」、日本物理学会 第68回年次大会、広島大学 東広島キャンパス （東広島市） (2013-03)

３） 寺本 央*、戸田 幹人、小松崎 民樹：「法双曲的不変多様体崩壊の量子的兆候」、日本物理学会第68回年次大会、広島大学 東広島キャンパス（東広島市） (2013-03)

４） C. Li* and T. Komatsuzaki：“Capturing Full Information Contents from Single Molecule Dwell-time Time Series with Minimum Excessive Information”, 日本物理学会第68回年次大会, 広島大学 東広島キャンパス（東広島市）(2013-03)

５） 寺本 央*、戸田 幹人、小松崎 民樹：「Stationary Lagrangian Coherent Structureによる化学反応動力学の理解」、日本化学会第93春季年会 (2013)、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (2013-03)

６） 河合 信之輔*、寺本 央、小松崎 民樹：「多自由度化学反応系の本質部分を記述する少数自由度の抽出」、化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会、札幌 (2013-01)

７） 永幡 裕*、寺本 央、李 振風、河合 信之輔、小松崎 民樹：「2つの反応方向をもつサドルにおける化学反応：反応の運命を分ける反応性境界の抽出」、化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会、札幌 (2013-01)

８） 千葉 勇太*、河合 信之輔、馬場 昭典、寺本 央、李 振風、小松崎 民樹：「一分子時系列から掘り起こす多次元自由エネルギー地形の情報理論的構成法の開発」、化学系学協会北海道支部2013年冬季研究発表会、札幌 (2013-01)

９） C. Li and T. Komatsuzaki*：“Toward deciphering molecular individuality in systems biology ”, Gordon Research Conferences, Stochastic Physics in Biology, Four Points Sheraton(Ventura), USA (2013-01)

１０） C. Li* and T. Komatsuzaki：“Exploring the Operating Principles and Cooperative Motions from Single F1-ATPase Time Series”, Paradigm Innovation in Biology: novel strategy and thinking, Academic Sinica (Taipei), Taiwan (2012-10)

１１） J. N. Taylor*, C. Li, and T. Komatsuzaki：“denoising Single-Molecule FRET Trajectories with Wavelets”, Paradigm Innovation in Biology: novel strategy and thinking, Academic Sinica (Taipei), Taiwan (2012-10)

１２） 西村 吾朗*、カムレスアワスティ、古川 大介、「散乱体中での蛍光寿命計測」、日本光学会年次学術講演会(OPJ2012)、タワーホール船堀、東京都江戸川区、2012.10.23-25

１３） 古川 大介*、カムレスアワスティ、西村 吾朗、「時間分解型拡散蛍光トモグラフィーにおける検出限界」、日本光学会年次学術講演会(OPJ2012)、タワーホール船堀、東京都江戸川区、2012.10.23-25.

１４） 河合 信之輔*、小松崎 民樹 ：「凝縮相ダイナミクスにおける時間スケールのエネルギー地形への影響」、第6回分子科学討論会、東京大学 本郷キャンパス (2012-09)

１５） 永幡 裕*、寺本 央、李 振風、河合 信之輔、小松崎 民樹 ：「高次ランクサドルを含めた化学反応ダイナミクスにおける反応の境界」、第6回分子科学討論会、東京大学 本郷キャンパス (2012-09)

１６） 李 振風*、小松崎 民樹 ：「複雑分子系を読み解くための新しい１分子理論」、第6回分子科学討論会、東京大学 本郷キャンパス（東京都文京区）(2012-09)

１７） 寺本 央*、George Haller、小松崎 民樹 ：「反変Lyapunovベクトルを用いた法反発的不変面の構成法」、日本物理学会 2012年秋季大会、横浜国立大学（横浜市） (2012-09)

１８） N. Preetom*, H. Teramoto, C. Li and T. Komatsuzaki : “A novel computational procedure for locating Lagrangian coherent structure(LCS) from Variational LCS theory.”, 日本物理学会 2012年秋季大会, 横浜国立大学(横浜市) (2012-09)

１９） Y. Nagahata*, S. Kawai, H. Teramoto, C. Li and T. Komatsuzaki : “Extracting Boundary of Reaction Associated with an Index-two-saddle from a Two Degree-of-Freedoms System ”, 第28回化学反応討論会, 九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市) (2012-06)

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

１） 永幡 裕*、小松崎 民樹 ：「index-two saddle に近傍おける相空間構造と大域的ダイナミクス:軌跡の終状態、始状態を分ける反応性境界」、第9回数学総合若手研究集会 ～多分野間の交流による発展・発見を目指して～、北海道大学学術交流会館（札幌市） (2013-03)

２） S. Kawai*, H. Teramoto and T. Komatsuzaki : “Effect of Time Scales on the Essential Dimensionality of a Dynamical System”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium ”律”, Sapporo (2012-12)

３） H. Teramoto*, M. Toda and T. Komatsuzaki : “Extracting cooperative mode of water and peptide in terms of a local Green function”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium , CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom Sapporo (2012-12)

４） N. Preetom*, H. Teramoto, C. Li and T. Komatsuzaki : “Extracting Quasi Normally Repelling Material Surface by Re-formulating Variational Lagrangian Coherent Structure (LCS) Theory”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium, CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom Sapporo (2012-12)

５） J. N. Taylor*, and C. F. Landes:“Denoising Single-Molecule FRET Systems via Wavelet Shrinkage”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium , CHÂTERAISÉ Gateaux Kingdom Sapporo (2012-12)

６） S. Kawai* and T. Komatsuzaki : “Construction of “Optimal” Estimators for Arbitrary Probability Distributions”, 新学術領域「少数性生物学」第1回国際会議2012 Paradigm Innovation in Biology: Novel Strategy and Thinking, Taipei, Taiwan (2012-10)

７） 河合 信之輔*、小松崎 民樹 ：「遷移状態とは何か―鞍点の周囲で起こる運動とその制御」、化学反応経路探索のニューフロンティア2012、東京大学 本郷キャンパス (2012-09)

８） S. Kawai, H.D. Mootz, H. Yang and T. Komatsuzaki* : “Constructing unbiased estimators for arbitrary probability distribution”, HFSP 12th Annual Awardees Meeting, Daegu, Korea (2012-07)

９） Y. Nagahata*, H. Teramoto, C. Li, S. Kawai and T. Komatsuzaki : “Extracting Boundary of Reaction Associated with an Index-two-saddle from a Two Degree-of-Freedom System”, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Kyushu University Chikushi campus (2012-06)

１０） 小松崎 民樹* ：「一分子酵素反応の動態解析における虚実：我々は何を観ているのか？」、細胞システムの動態と論理Ⅳ 、独立行政法人理化学研究所（和光市） (2012-04)

１１） 宮川 尚紀*、小松崎 民樹 ：「連結情報量による大域的パターンの理解とその局所分解可能性」、細胞システムの動態と論理Ⅳ 、独立行政法人理化学研究所（和光市） (2012-04)

iii）コロキウム・セミナー等・その他

１） T. Sultana*, H. Takagi, M. Morimatsu, H. Teramoto, C. Li, Y. Sako and T. Komatsuzaki : “Multiscale Hidden Markovian Network Buried in Recognition Reaction of EGFR and Grb2.”, 2012年度 日本生物物理学会北海道支部例会, 北海道大学理学部(札幌市) (2013-03)

２） C. Li* and T. Komatsuzaki : “How to uncover hidden statistical features from noisy single molecule time series?”, G3 Meeting International, Tokyo Institute of Technology(Tokyo) (2012-10)

３） 永幡 裕*、小松崎 民樹 ：「高次ランクサドルを含めた化学反応ダイナミクスにおける反応の境界」、第52回生物物理若手の会夏の学校、支笏湖ユースホステル (2012-08)

４） 永幡 裕*、小松崎 民樹 ：「高次ランクサドルを含めた化学反応ダイナミクスにおける反応の境界」、第52回分子科学若手の会夏の学校、東京大学 本郷キャンパス（東京都文京区） (2012-08)

５） 寺本 央*、小松崎 民樹 ：「Lagrangian Coherent Structureの概念の確立およびそれによる流れの解析」、北大理論化学合同セミナー2012、北海道大学（札

幌市）（2012-08）

4.4 シンポジウムの開催

1） 小松崎 民樹 ：「「物質・デバイス領域共同研究拠点」[B-1]公開シンポジウム」、北海道大学 電子科学研究所（札幌）（2013 年 02 月 25 日）

2） “The 13th RIES-Hokudai International Symposium on〝律〞Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project ”, Chateraise Gateaux Kingdom Sapporo (Sapporo)(2012 年 12 月 13 日～2012 年 12 月 14 日）

4.5 共同研究

ａ．海外機関との共同研究

1） 小松崎民樹、ミュンスター大、プリンストン大との国際共同研究：「Dynamical coordination in a multi-domain, peptide antibiotic mega-synthetase」、2010～2013年度、国際ヒューマン・フロンティア・サイエンス・プログラム、H. Mootz（ミュンスター大）、H. Yang（プリンストン大）とマルチドメインをもつペプチド抗生巨大合成酵素における動的協調現象に関する共同研究。

2） 小松崎民樹、李振風（北海道大学）、Radboud University（オランダ）、Katholieke Universiteit Leuven（ベルギー）との共同研究:「Dynamic Disorder in Single Enzyme Experiments」、2010年度～、Kerstin Blank（オランダ）、Johan Hofkens（ベルギー）らと一分子実験におけるDynamic disorderに関する解析研究。

3） 李振風, 小松崎民樹（北海道大学）、Arezki Boudaoud（リヨン高等師範学校）、Adrienne Roeder（コーネル大）、Richard S. Smith（コンスタンツ大）との国際共同研究「From stochastic cell behavior to reproducible shapes: the coordination behind morphogenesis」、2013-2016年度　国際ヒューマン・フロンティア・サイエンス・プログラム

4） 小松崎民樹、寺本央（北海道大学）、チューリッヒ工科大学（Geroge Haller）とのラグランジュ協同構造に関する数理研究。

5） 小松崎民樹、寺本央、Preetom Nag（北海道大学）、シカゴ大学（Nobert Scherer, Aaron Dinner）とのコロイド粒子の協同現象に関する理論と実験の国際共同研究。

ｄ．受託研究

1） 西村吾朗（独立行政法人科学技術振興機構）：産学共創基礎基盤研究「ヒト組織深部のイメージングを可能とする定量的蛍光分子イメージング基盤技術の確立（代表）」、2011～2017年度、組織中蛍光物質について位置濃度の定量化手法の確立

4.6 予算獲得状況

ａ．科学研究費補助金

1） 小松崎民樹、新学術領域「少数性生物学」計画班分担, 少数分子反応ネットワーク理論の構築－少数性と階層性の観点からのモデリング－2011～2016年度

2） 河合 信之輔、若手研究 B、時系列情報から再構成する多原子分子ダイナミクスと本質部分の抽出、2012～2014年度

3） 西村　吾朗、基盤研究(C)、生体組織病態検出のための散乱光ゆらぎイメージング技術の確立、2012～2014年度

ｄ．奨学寄附金

1） T. Komatsuzaki（国際ヒューマン・フロンティア・サイエンス・プログラム推進機構）：“Dynamical coordination in a multi-domain, peptide antibiotic mega-synthetase”, 2010～2013年度, 日本語題目：マルチドメインをもつペプチド抗生巨大合成酵素における動的協調現象。H. Mootz（ミュンスター大）、H. Yang（プリンストン大）との共同研究。

ｃ．補助金

1） 李振風、先端研究助成金（中心研究者：川合知二）、ノイズを包括する一分子時系列データからの新しい状態選別法の開発、2012～2012年度

4.7 社会教育活動

ｂ．国内外の学会の役職

1）小松崎民樹：(財)新世代研究所「バイオ単分子研究会(佐々木裕次<東京大学大学院新領域物質系教授>委員長)」研究会委員（2009年4月1日～2012年3月31日）

2）小松崎民樹：(財)国際高等研究所「諸科学の共通言語としての数学の発掘と数理科学への展開(高橋陽一郎<京都大学数理解析研究所教授>委員長)」研究会委員(2009年4月27日～2012年3月31日）

3）寺本央：生物物理学会 北海道地区委員（2012年4月1日～現在）

ｃ．併任・兼業

1）小松崎民樹:北海道大学数学連携研究センター 兼任教授（2008年4月1日～現在）

2）李振風：北海道大学数学連携センター 兼任准教授(2009年11月1日～現在)

ｄ．受賞

1） 河合 信之輔：平成２4年度「日本化学会北海道支部奨励賞」2013年1月

2） 永幡 裕: 生物物理若手の会夏の学校「ベストクエスチョン賞」 2012年09月

3） S. Kawai and T. Komatsuzaki : BCSJ Award “Laser Control of Chemical Reactions by Phase Space Structures”（The Chemical Society of Japan）2012年08月

ｆ．外国人研究者の招聘（氏名、国名、期間）

1） Arezki Boudaud、France、(2012年10月09日～2012年

10月20日）

2） Jens Hasserodt、France、（2012年10月09日～2012年10月10日）

3） John E Straub、USA、（2012年05月12日～2012年05月15日）

g．北大での担当授業科目

1） 生命科学院、生命融合科学概論、小松崎 民樹、2012年4月1日～2012年9月30日

2） 生命科学院、生命情報分子科学特論、（１分子システム生物学［Single Molecule Systems Biology］）小松崎 民樹、2012年4月1日～2012年9月30日

3） 全学共通、環境と人間、小松崎 民樹、2011年04月01日～2011年09月30日

4） 全学共通、一般教育演習（フレッシュマンセミナー）最先端の研究に触れる、生命現象の可視化と数理、西村吾朗(分担)、2012年4月～9月

5） 全学共通、生化学特別講義Ⅰ、小松崎 民樹、2012年5月8日～2012年5月29日

6） 全学共通、一般教育演習(ﾌﾚｯｼｭﾏﾝｾﾐﾅｰ)解析力学基礎、寺本 央、2012年4月1日～2012年9月30日

7） 全学共通、英語演習(上級) Introduction to Time Series Analysis with Applications to Real Complex Systems、李 振風、2012年10月01日～2013年03月31日

i．ポスドク・客員研究員など

1） 博士研究員　James N. Taylor（2012.8～）
古川大介（2012.4～）
Kamlesh Awasthi（2012.6～2013.3）

f．修士学位及び博士学位の取得状況

修士学位：

1） 柳 舟「Extracting Protein Dynamics from Single Molecule Time Series」

2） 千葉勇太「一分子時系列から“彫り起こす”多次元自由エネルギー地形の情報理論的構成法の開発」

動的数理モデリング研究分野

教　授　長山雅晴（東大院，博（数理科学），2012.4～）
助　教　秋山正和（広島大学，博士（理学），2012.7～）
助　教　Elliott GINDER（金沢院，博士（理学），2012.10～）
技術補佐員　出羽真樹子（2013.4～）
院生
博士課程　澤武裕輔
修士課程　久保実沙貴

１．研究目標

（１）生命現象の数理解析

氷などの結晶成長、液滴運動、生物の形作り、細胞運動、アメーバ細胞などのロコモーション様式、人間の脳の働きなど我々の身の回りには様々な現象が満ち溢れている。そして、どの現象にもそれらを引き起こすメカニズムが必ず存在している。我々はこのメカニズムの探究を目標としている。例えば、細胞内では非常に多くの物質が相互に複雑に絡み合い、自由度の大きい系（高次元系）を構成しており、発生現象等の複雑な生命現象を、高い自由度のまま理解することは不可能に近い。そこで、まずは自由度の小さいモデル系（toy モデル）を構成し、モデル系が現象を説明しているのかを考察するのである。トップダウン的なこの考え方は、うまく toy モデルを構成出来れば一見複雑に見える現象も見通しよく簡単に説明することができる。しかし、現象の細部には目をつぶらねばならない場合もある。そこで、toy モデルを構成し実際の現象を深く観察・実験し toy モデルに不足分を付け加えることで現象を説明する最小限のモデルを作ることを目指す。即ち、現象を再現するための数理モデル化ではなく、数理モデルを作りながら現象の本質となっている部分を抜き出すのである。このようなアプローチを通して我々は、生命現象に潜むメカニズムを解明していく。

（２）液滴・泡運動の数理解析

液滴・泡は自然界と自然科学において重要な存在である。しかしながら、様々な角度から見ればこの問題には未解決な部分が多いという現実に直面する。我々はこのトピックを自由境界問題として扱い、変分的手法に基づき解析したい。この目的のために、我々は数学・数理科学・計算を互いに連関させながら液滴や泡の運動などの問題に取り組み、数理モデルを創出することで数学的な構造のみならず、他の自由境界問題一般の発展も目的としている。また数値解法の作成とそれらの手法を使った本問題の数値シミュレーションをも目指している。我々は、数学的解析と数値実験から得られる知識により、液滴の運動、結露・蒸発、合併・分裂、接触角度などの構造も数理的に解明したい。

２．研究成果

（１）表皮構造の数理解析

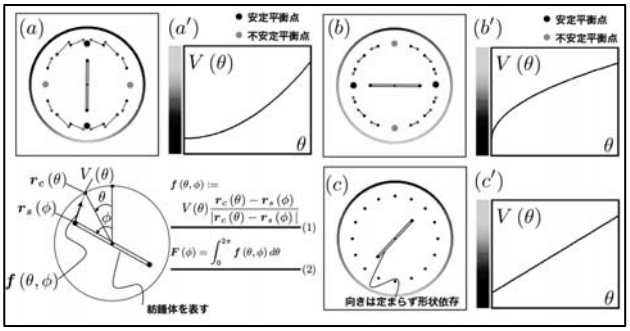
今年度は、皮膚バリア機能を数理科学として評価するための基盤として、角層直下に見られる Ca^{2+}局在化に対して評価関数を構成し、Ca^{2+}局在化の安定性評価を行った。そのための局在化可能細胞を定義し、局在化可能細胞に対して、Ca^{2+}濃度のバラツキと局在化可能細胞層のバラツキを数量化した。この数量化の時間平均を取ることから、Ca^{2+}局在化の安定性を定義した。その結果、これまでの数値計算結果において Ca^{2+}局在化が見られると判断されていた結果が安定であることが確認された。この数量化によって、Ca^{2+}局在化が安定である場合は、表皮構造が安定に保たれていることがわかった。また、娘幹細胞の分裂回数が少なくなると Ca^{2+}局在化構造を維持できないことが数値計算からわかった。この計算結果は、老人皮膚にみられる現象と似ており、老化現象に娘幹細胞の分裂回数が関係していることを示唆している。

（２）細胞分裂の数理解析

細胞極性による細胞分裂に関する研究を行った。本研究では、1 細胞の分裂方向とモルフォゲン勾配に関する toy モデルを作成した。 動物細胞は、細胞分裂時に紡錘体が形成され、細胞分裂の位置や方向性が決定される。これは、体細胞でも卵細胞でも同様である。卵細胞における実験では、紡錘体の位置をガラス棒などで移動させると、分裂面の位置や方向性も変化することから、紡錘体の位置取りは細胞分裂面の決定において重要であると考えられる、では、紡錘体はどのようなメカニズムにより配置が決定されるのであろうか。紡錘体の両極には中心体と呼ばれる細胞小器官があり、それらが微小管を介してつながることで、全体として紡錘体を形成している。細胞分裂時、中心体は細胞内を移動し星状体の足場となる。中心体が移動する際の駆動力は、各中心体から伸びた微小管の重複領域もしくは細胞膜との接触領域に存在する微小管依存モータータンパクの働きであると報告されている。モータータンパク自体は、分裂時に細胞内もしくは細胞膜に特異的に局在し中心体の移動方向を決めていると考えられているが、その詳しいメカニズムはわかっていない。本研究では、生物の細胞分裂面の位置や方向性を、数理的な視点から解明することを主目的としている。すでに我々は、細胞内のモルフォゲンの分布が紡錘体の方向性を決定することを報告している。この報告で重要なことは、分裂装置の位置や方向性はモルフォゲンの濃度勾配の情報だけでなく、その分布曲線の凸性が本質的に重要な働きをしているという点である。本研究では、細胞膜表面のモータータンパク(CFG)の分布と紡錘体の位置取りの関係を、コンピュータシミュレーションにより網羅的に計算した。その結果、紡錘体の配向性と CFG に関してある一定の規則を見つけつつある。

我々は細胞形状が円の時、紡錘体の配向性が、CFG の力分布とどのような関係にあるかを調べた。その際、以下に

述べる 3 つの特徴的なシミュレーション結果(a)、(b)、(c)を得た。図のように θ をとり、細胞表面に CFG を配置する(rc(ϕ))。CFG は微小管を引きつける作用をもつが、ここではその引力の大きさを一般に V(θ)とおく。これは引力の強弱を色の濃淡として確認できる。例えば図(a)は、細胞上部の広いエリアに引力の弱い CFG が多数配置され、一方細胞下部の狭いエリアにて引力の強い CFG が存在する様子を表す。次に中心体の位置を rs(ϕ)とする。細胞内では紡錘体は剛体であると見なし、原点を中心として ϕ 方向への回転自由度のみをもつと仮定する。f(θ,ϕ)は中心体に対するある CFG からの引力ベクトルを表す[式(1)]。ここで、CFG が中心体に及ぼす合力ベクトルは、円周上を積分して F(ϕ)と計算できる[式(2)]。図(a)、(b)中の矢印は式 F(ϕ)からトルクを計算し、紡錘体の回転方向を示したものである。すなわち、図(a)において、矢印は上下の安定平衡点に向けて伸びているため、紡錘体は垂直方向へ並び、図(b)において、矢印は左右の安定平衡点へ向けて伸びているため、紡錘体は水平方向へ並ぶ。これは次のように数理的に解釈することができる。



図(a’)は図(a)のような CFG の引力分布をグラフで表したものである。すなわち、θ 軸に対して下に凸な分布を持っている。一見すると、中心体は細胞下部の CFG に強く引きつけられるように思われるが、中心体は微小管を介してもう一方の中心体と結合しており、単独では移動することができない。そのため、２つの中心体（すなわち紡錘体）にかかる合力が最も小さくなるように移動を行うはずである（最小作用の原理）。その結果、合力が最小となる点、すなわち一対の安定平衡点に向けて紡錘体は並ぶのである。図(b’)は図(a’)とは対照的に、θ 軸に対して上に凸な分布を持っている場合である。この時も同様の作用により、紡錘体は水平方向へ並ぶのである。図(c’)は θ 軸に対して直線的な分布を持つ場合である。つまり、グラフとしては上に凸でも下に凸でもない。この時、安定平衡点/不安定平衡点はともに存在しないため紡錘体の方向は定まらず、いずれかの方向を向くだけである。以上のように、細胞が円形状の場合、紡錘体の配向性と CFG の力分布の関係はその力分布の凸性に強く依存することが、研究の結果わかった。

（３）自走粒子運動の数理解析

表面張力変化を利用して自走する粒子（樟脳）の形状と運動の関係を調べるために、粒子を円形から楕円形に変化したときの運動について解析を行った。これまでの研究から樟脳粒子運動の数理モデルを提案しており、この数理モデルを用いて、数理解析を行った。

数値計算によって、円形から楕円形状へ変形した粒子は短軸方向に運動する結果が得られ、長軸方向への運動は不安定であることが示唆された。そして、大きく変形しても短軸方向への運動が常に安定であることがわかった。さらに、円形からの微少摂動による解析を行った結果、短軸方向への運動がプライマリーに Pitch-fork 分岐を起こすことがわかった。この Pitch-fork 分岐は、表面張力の界面活性分子膜濃度に対する関数形に依存して、超臨界分岐と亜臨界分岐の両方の分岐を起こすことがわかった。

最後に、解析結果を検証するための実験を行った。楕円形の樟脳粒子運動に対して運動方向を統計的に調べた結果、ほとんど短軸方向に運動することがわかった。この結果は数理解析の結果を支持しており、結果として数理モデルの正当性を得た。

（４）液滴・泡運動の数理解析

我々はこれまでに、系のエネルギーを考察することによって、液滴や泡のモデル方程式を提案している。我々のモデル方程式は変分原理に基づいて、ある「Action」汎関数の臨界点の情報から導出することができる。この問題は自由境界問題となっており、接触角度を表現可能なモデルとしてよく知られた「Young’s equation」の時間発展まで含めた一般化となっていることも解析の結果からわかった。

シミュレーションの結果、作成した解法により液滴･泡の体積および接触角度と自由境界を自動的に取り扱えることも分かった。このことからもわかるように、本アプローチは妥当性が高いといえる。

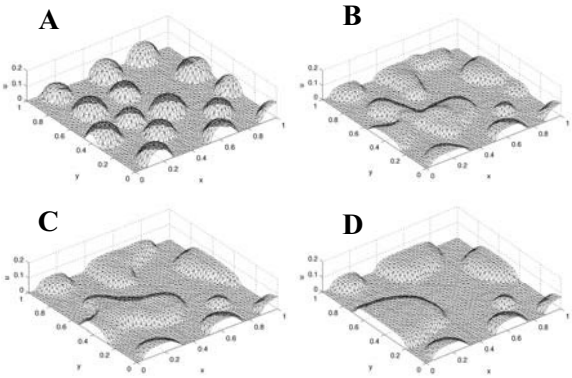


図１．液滴の運動の数値シミュレーション.
（A, B, C, Dと時間は進行する．Dは最終的な安定状態.）

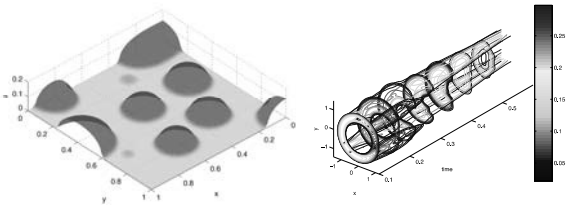


図２．液滴の運動.（左：結露 右：リング状液滴の時間発展 ）

３．今後の研究の展望

（１）表皮構造の数理モデル

皮膚バリア機能の評価を行うための基盤として Ca^{2+}局在化の安定性評価の指標を提案した。今後は、バリア機能の恒常性維持を数理科学として定式化していく。これによってバリア機能の恒常性維持を評価し、皮膚疾患に見られるバリア機能低下を数量化することを目指す。この数量化によって、Ca^{2+}局在化の安定性がバリア機能の恒常性維持に本質的に重要な要因であることを示していきたい。また、皮膚の老化現象を定量化することによって、老化現象を数理科学的に取り扱い、老人表皮に見られる Ca^{2+}局在化の消失が起こる要因を明らかにしたい。さらに、表皮内の末梢神経伸密度がヒスタミン由来でない「かゆみ」の発生要因となるのではないかと考えられている。この仮説に対して数理モデルを構築し､数値計算によって検証していきたい。

（２）細胞分裂の数理科学

現在までの成果から、単純な形状に関しては CFG の分布と分裂方向の関係性はわかってきた。しかしながら、一般に細胞は複雑な形状を持っており、このようなケースの場合でもどのような条件があれば、細胞分裂の方向性が一意に決定されるかを数理的な側面から解明していきたい。

（３）自走粒子運動の数理解析

自走粒子系の興味深い現象として､集団運動現象がある。これは単独の自走粒子運動では見ることができない面白い現象である。これまでに知られている現象としては、円形粒子を円環状の水路に複数個浮かべると、玉突きのような運動を繰り返し続ける現象や、全体として静止しているような状況から間欠的に振動する現象がある。これらの現象が起こる要因を実験から調べることは困難であり、数理モデルの解析から現象の機構を調べていきたい。

また、樟脳の運動速度が水路の水深に依存して変化する現象が報告され、対称な樟脳と非対称な樟脳ではその依存性が異なることが報告されている。この現象を数理的に理解するためには流体との相互作用が必須であることから、流体との相互作用を記述した数理モデルの構築を行い、水深と系の対称性による速度変化の数理解析を行っていきたい。

（４）液滴・泡運動の数理解析

本研究の成果は様々な分野にて活用が期待できる。例えば、ドラッグデリバリーシステムなどの分野では、目的の薬を適切な場所まで効率的に運ぶことが主要なテーマとなっているが、ここには液滴の形状や動きなどを適切にコントロールすることが問題の核となっている。

さらに数学的な側面において、双曲型自由境界問題は未開拓の研究領域であり、これからの研究はこの概念の基盤を確立することができる事から、応用面においても新しい鍵となるであろう。

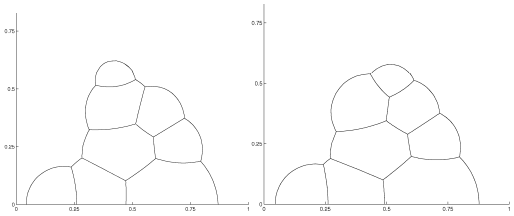


図３．泡の運動．（左から右へと時間は進行する．右は安定状態）

４．資料

4.1　学術論文等

１）H.Kitahata, K.Iida and M.Nagayama, “Spontaneous motion of an elliptic camphor particle”, Physical Review E, 87(2013)010901, DOI:10.1103/PhysRevE.83.056207.

２）E. Ginder, K. Svadlenka. “The discrete Morse flow for volume-controlled membrane motions”, Advances in Mathematical Sciences and Applications, **22** (No.1) (2012)

３）E. Ginder, S. Omata, K. Svadlenka. “A variational method for multiphase area-preserving interface motions”, (2012, arXiv:1204.6128v1.)

４）D. Owaki, T. Kano, A. Tero, M. Akiyama, A. Ishiguro “Minimalist CPG Model for Inter- and Intra-limb Coordination in Bipedal Locomotion”,The 12th International Conference on Intelligent Autonomous Systems, F1A-S. 5 (2012.6.29)

4.2　総説・解説・評論等

１）長山雅晴，現象の数理モデルをつくろう，数学セミナー，14-19，2012年8月号

4.3　国際会議議事録等に掲載された論文

１）長山雅晴，安宅正，樟脳船運動に現れる渋滞現象について，計算工学講演会論文集，17(2012)

２）飯田渓太，北畑裕之，長山雅晴，Numerical simulation of camphor motions at the air-water interface，計算工学講演会論文集，17(2012)

4.4　講演

ａ．招待講演

ⅰ）学会

１）M.Nagayama, The jamming of camphor boats in a circular water channel, 9th AIMS International Conference on Dynamical Systems, Differential Equations and Applications, Hyatt Grand Cypress Resort, Orlando, Florida, USA (2012.7.1-5)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

１）M.Nagayama, Bifurcation of a self-motion depending of a reaction order, One-day Workshop on Applied

Mathematics, Tamkang University, Taipei (2013.3.28)

2）M.Nagayama, Mathematical modeling and analysis of the self-propelled particle, 2nd Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, Hokkaido University, Japan (2012.12.11)

3） 長山雅晴, 自己駆動系の数理, 第2回複雑系数理とその応用に関するシンポジウム, 北海道大学 (2012.11)

4）長山雅晴, 反応拡散系と数理モデル, 広島大学数理分子生命理学専攻 第4回公開シンポジウム『数理生命科学の新展開-階層間で干渉しあう形・動き・機能-』, 広島大学(2012.9)

5） E.Ginder, A variational method for the motion of droplets and bubbles, Polish Japanese Days(2012.11)

6）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “A Mathematical Model of Cleavage”, 九州大学組み合わせセミナー, 九大・西新プラザ(2012.6)

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

1）長山雅晴, 表皮構造の数理モデル, 数理解析セミナー大阪大学(2013.1)

2）長山雅晴, 表皮構造の数理モデル, FBSコロキウム, 大阪大学(2013.1)

3）長山雅晴, 表皮構造の数理モデル, 非線形科学コロキウム, 早稲田大学(2012.11)

4）長山雅晴, 表皮構造の数理モデル, 解析セミナー, 神戸大学(2012.11)

5）長山雅晴,皮膚構造の数理モデル､数理生命セミナー, 北海道大学(2012.6)

6）E.Ginder, A signed-distance interpolation for the vector-type BMO algorithm, 神戸大学解析セミナー (2013.2)

7）E.Ginder, Minimizing movements for droplets and bubbles, Hokkaido PDE Seminar(2012.10)

8）E.Ginder, An approximation scheme for area-constrained curvature-driven multiphase motions, The 9th AIMS conference on dynamical systems (2012.7)

9）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “卵割の面白さとその数理的アプローチ”,九州大学数値解析セミ ナー, 九大・伊都キャンパス(2012.4)

１０）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “卵割の数理モデル”,アイディアセミナー, 北大・電子科学研究所 (2012.8)

１１）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “卵割の数理モデル”, The 2nd Workshop on “ Fracture, Cracking, Dislocation ”, 北大・電子科学研究所(2012.8)

１２）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “卵割の数理モデル”, 北大PDEセミナー(2012.12)

ｂ．一般講演

ⅰ）学会

1）長山雅晴,樟脳船モデルに対する渋滞現象の数理解析, 日本応用数理学会,稚内全日空ホテル (2012.8.29-31)

2）長山雅晴, 樟脳船運動に現れる渋滞現象について, 計算工学講演会 (2012.5.31)

3）E.Ginder, An approximation scheme for area-constrained curvature-driven multiphase motions, 日本数学会2012年度年会 (2013.3)

4）秋山正和, 山崎正和, PCPの数理モデル,応用数学合同研究集会 (2012.12)

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）長山雅晴, 表皮構造の数理モデルと表皮の恒常性評価について, 研究集会「非線形現象の数値シミュレーションと解析2013」, 北海道大学 (2013.3.8)

2）長山雅晴, 表皮構造の数理モデルと表皮の恒常性評価について, 北陸応用数理研究会 2013, 金沢大学サテライトプラザ (2013.2.14)

3）E.Ginder, A signed distance approach to the vector-type BMO algorithm, 2012年度応用数学合同研究集会 (2012.12)

4）秋山正和, 山崎正和, PCPの数理モデル, H24年度電子科学研究所国際シンポジウム, 北海道・ガトーキングダム (2012.12)

5）秋山正和, 手老篤史, “脳の試作モデル”, H24年度電子科学研究所研究交流会, 北大・電子研 (2013.1)

6）秋山正和, 手老篤史, 小林亮, “卵割の数理モデル”, The 23rd CDB Meeting Building multicellular systems from Cellular Cross-Talk (2013.1)

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

1）長山雅晴, 表皮構造の数理モデルと表皮の恒常性評価について, 徳島数学談話会, 徳島大学 (2013.2.21)

2）長山雅晴, 円周水路での樟脳船の渋滞現象について, 北海道大学PDEセミナー, 北海道大学 (2012.5.28)

3）長山雅晴, 樟脳船運動に現れる渋滞現象の数理解析, 談話会, 北海道大学 (2012.5.10)

4）E.Ginder, On the BMO algorithm with transport and contact angles, 大阪大学数理解析セミナー (2013.1)

4.5 特許

なし

4.6 共同研究

1）長山雅晴, 新日鐵住金株式会社, 液相焼結現象の数学モデル開発の事前検討, 2012年度

2）長山雅晴, 株式会社資生堂, 表皮構造モデルの構築, 2012年度

3）E.Ginder, Karel Svadlenka (金沢大学): 「Threshold dynamics」の数理解析

4）E.Ginder, Seiro Omata (金沢大学): Analysis of a

hyperbolic free boundary problem with volume constraint

5）秋山正和，山崎正和氏（秋田大）等とともに，平面内細胞極性に関する数理的研究を行った

6）秋山正和，手老篤史氏（九州大），小林亮氏（広島大）とともに，細胞分裂に関する数理的研究を行った

7）秋山正和，山口陽子氏(理研)，西浦廉政氏(東北大)，川崎真弘氏（筑波大学），手老篤史氏（九州大）とともに，脳の関する数理的研究を行った

4.7　予算獲得状況（研究代表者、分類、研究課題、期間）

a)科学研究費補助金

1）長山雅晴，科学研究費補助金 基盤研究（B），化学反応を伴う粒子および液滴運動に対する数理解析，2009年度～2012年度

2）長山雅晴，JST　CREST，生理学と協働した数理科学による皮膚疾患機構の解明，2010年度～2015年度

3）長山雅晴，奨学寄付金，液相焼結現象の数学モデル開発の事前検討，2012年度

4）秋山正和，研究代表者，科学研究費補助金，新学術領域研究（公募研究），2011.4.1-2012.3.31

4.8　社会教育活動

a．公的機関の委員

なし

b．国内外の学会の役職

1）長山雅晴，日本応用数理学会，「応用数理」編集委員

2）長山雅晴，日本数学会応用数学分科会主催の応用数学合同研究集会運営委員：幹事

2）秋山正和，日本数学会応用数学分科会主催の応用数学合同研究集会運営委員

c．新聞・テレビ等の報道

なし

d．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

e．ポスドク・客員研究員など

・ポスドク：小林康明

・学術研究員：西慧，松下和樹

f．修士学位及び博士学位の取得状況

附属グリーンナノテクノロジー研究センター

研究目的

本研究センターでは、ナノテク技術を基盤としたグリーンイノベーションを目的としており、高効率・広帯域太陽光エネルギー変換システム、フォトンの有効利用を目指したサブ波長デバイス、高効率量子状態変換素子などの極限省エネルギーフォトニックネットワークインターフェース、さらには、室温での二酸化炭素完全分離材料などの研究に取り組んでいます。これらの研究成果は、「低炭素研究ネットワーク拠点事業」などの大型プロジェクトの発足や有機的な産学連携研究に繋がっています。

グリーンフォトニクス研究分野

教　授　三澤弘明（筑波大院、理博、2003.5～）
准教授　上野貢生（北大院、博(理)、2010.1～）
助　教　押切友也（阪大院、博(理)、2012.12～）
院　生
博士課程
石　旭、钟　玉磬、那日苏
修士課程
小竹勇己、鎌田義臣、松塚祐貴、于　瀚

１．研究目標

近年、二酸化炭素の排出量の増加や石油価格の高騰など地球規模の環境・エネルギー問題が顕在化しつつあり、光触媒や色素増感太陽電池など、光をエネルギー源・駆動源とする光化学の研究は一段とその重要性が増している。したがって、環境負荷を低減し、真の低炭素社会を実現するためには、「光子の有効利用」という概念が極めて重要であり、反応系に投入された光エネルギーを余すところなく利用できる「光反応場」の構築が強く求められている。グリーンフォトニクス研究分野の三澤教授は、光子の有効利用の概念を世界でさきがけて提唱し、金属ナノ構造が示す光アンテナ効果により光エネルギーを高効率に利用する「光–分子強結合反応場の創成」を目的として、文部科学省の科学研究費補助金特定領域研究(領域代表:平成19～22年度)を推進し、本分野を世界的に牽引してきた。また、平成23年度からは、日本におけるプラズモニック化学および関連する学際的研究分野の振興をめざし、その活動の国際的な発信、国際的な規模での本分野の振興に寄与することを目的として、「プラズモニック化学研究会」（会長：平成23年～25年度）を発足し、プラズモニック化学研究領域の発展に努めてきた。

グリーンフォトニクス研究分野では、「光子の有効利用」という概念のもと、プラズモン増強場における光化学反応の高効率化に関する研究を展開してきた。一例として、ナノメートルサイズの金属ナノ構造体同士の間隙に光を強く閉じ込めることにより、微弱なインコヒーレント光源により2光子吸収過程を介してネガ型フォトレジスト材料の重合反応に成功したことが挙げられる。つまり、金属ナノ構造は光を強く閉じ込め、分子／物質系との相互作用の確率を極めて増強させることが可能になる。一方、最近では光励起プロセスのみならず、光誘起電子移動反応といった光化学反応プロセスの効率にもプラズモンが重要な役割を担っていることを明らかにした。実際に、金ナノ構造を配置した酸化チタン単結晶基板を作用電極とし、電解質水溶液中で光電気化学測定を行うと、水が電子源となって可視から近赤外の幅広い波長域で光電流が長時間安定に観測されることを明らかにした。つまり、本結果は、プラズモン増強により金の電子が励起され、酸化チタン電子伝導帯への電子移動と形成されたホールによる水の酸化反応が効率的に行われたことを示しており、電子移動反応にもプラズモンが大きく寄与することを実証した。しかし、可視光や近赤外光照射に基づいて、プラズモンの電荷分離により水の酸化反応が観測されているが、その詳細なメカニズムは明らかになっていない点が多い。水の酸化反応は大きな過電圧が必要なことから以前から困難であることが知られてきたが、さらに近赤外光照射では極めて小さい過電圧で水の酸化反応が進行していることになる。平成24年度グリーンフォトニクス研究分野では、電子移動反応がどのプロセスで起こっているか、あるいは、ホールがどのようにリカバリーされるかについて詳細にメカニズムを解明するために、金／酸化チタン界面の原子レベルの構造を明らかにするとともに、プラズモンの緩和や電子移動ダイナミクスについて探索するための実験系を構築することを目的とした。

２．研究成果

酸化チタン単結晶基板上に金ナノ微粒子を配置した電極を作用電極として電解質水溶液中で光電気化学測定を行ったところ、金／酸化チタン界面における原子レベルの構造変化が電子移動反応に影響を及ぼすことを高分解能透過電子顕微鏡測定、および電子エネルギー損失分光測定により明らかにした。また、光電子顕微鏡に超短パルスフェムト秒レーザーを導入し、多光子時間分解光電子顕微鏡測定システムを構築した。これにより、十フェムト秒の時間オーダーで位相緩和するプラズモンのダイナミクスを観測することが可能になった。

（ｉ）金／酸化チタン界面構造と光電変換特性

0.05wt%のニオブをドープした酸化チタン単結晶基板上にスパッタリング、およびアニール法により金ナノアイランド構造を作製した。金を基板上に3 nm成膜し、窒素雰囲気下、150℃または800℃の条件で基板を加熱した。作製した金ナノアイランド／酸化チタン基板を作用電極、白金線を対極、飽和カロメル電極を参照電極として、光電気化学測定を行った。なお、電解質水溶液には過塩素酸カリウム（0.1 mol/dm^3）水溶液を使用した。作製した電極に可視光（550 nm～750 nm）を照射して電流ー電位曲線を測定したところ､800℃でアニールして作製した金ナノアイランド／酸化チタン電極において、印加電位−0.2 V (vs. SCE) からポジティブな領域でアノード電流が観測された。図1(a)に、150℃および800℃で作製した金ナノアイランド／酸化チタン電極のエクスティンクションスペクトル、および図1(b)にそれぞれの電極を用いて測定したIPCEアクションスペクトルを示す。いずれの電極においても波長600～620 nm付近にプラズモン共鳴バンドが観測された。また、800℃で作製した電極のIPCEアクションスペクトルは、プラズモン共鳴スペクトルと同様に波長600 nm付近にピークを有し、

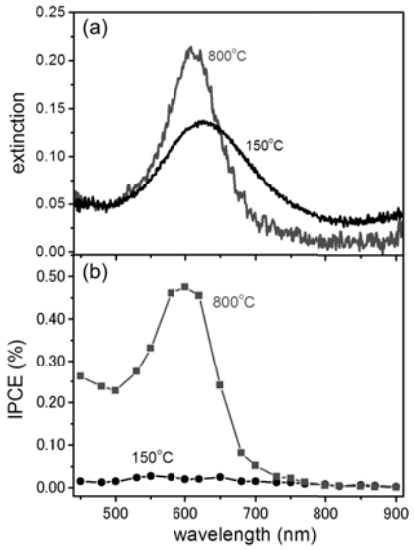


図1: (a) 金ナノアイランド／酸化チタン電極のエクスティンクションスペクトル、(b) IPCEアクションスペクトル

プラズモン共鳴に基づいて光電流が観測されていることが明らかになった。特筆すべき点は、150℃で作製した電極では、光電流が観測されなかった点である。図1(a)のスペクトル測定結果ではプラズモン共鳴バンドが観測されていることから、金から酸化チタンへの電子移動が150℃で作製した電極では阻害されていることが一つの理由として考えられた。そこで、高分解能透過電子顕微鏡像を測定し金／酸化チタン界面の形状を検討した。図2(a)に、150℃および800℃で作製した金ナノアイランド／酸化チタン電極界面の透過電子顕微鏡像を示す。800℃で作製した基板は、金ナノアイランド構造と酸化チタン基板が原子レベルで密着しているのに対し、150℃で作製した電極では、金と酸化チタン基板の間に数原子層の界面層の存在が確認された。

図2(a)の透過電子顕微鏡像において数字で示した各位置において、電子エネルギー損失分光法により界面層の電子状態を追跡した。図2(b)に、金ナノアイランド／酸化チタン電極界面近傍の各位置（1 nm間隔）におけるTi-L2,3 edgeの電子エネルギー損失スペクトルを示す。800℃で作製した基板は、酸化チタン側では、酸化チタンルチル単結晶由来の4つのピークがクリアに観測され、金側ではピークが消失していることから、金／酸化チタン界面がシャープであることがわかる。なお、Ti-L2,3 edgeのピークは、大きく二つに分離されているが、これはスピン－軌道相互作用によるもので、さらにピークがそれぞれ２つに分裂しているのは結晶場相互作用によるものである。したがって、800℃で作製した基板は、酸化チタン側ではいずれの位置でも結晶性が高いことがわかる。つまり、800℃でアニールして作製した電極基板は金が酸化チタン単結晶表面と高い密着性をもってコンタクトしていると言える。一方、150℃で作製した電極では、金と酸化チタン基板の間における数原子層の界面層域において、ブロードなスペクトルが観測された。これは、酸素欠陥を有する酸化チタンであることが考えられる。これらの結果から、本光電変換系において金ナノ構造を酸化チタン単結晶表面に原子レベルで密着させることが電子移動反応に重要であることが明らかになった。

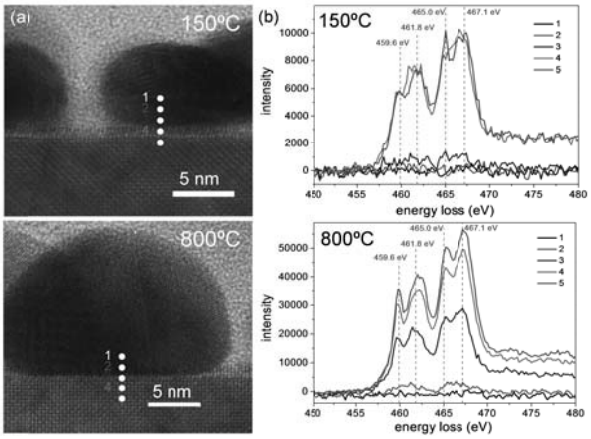


図2: (a)金ナノアイランド／酸化チタン電極界面の透過電子顕微鏡写真（図中数字は、電子エネルギー損失分光測定位置）、(b) 金ナノアイランド／酸化チタン電極界面近傍の各位置におけるTi-L2,3 edgeの電子エネルギー損失スペクトル

（ⅱ）時間分解光電子顕微鏡によるプラズモン位相緩和ダイナミクス

本研究で構築した時間分解光電子顕微鏡測定システムは、金ナノ構造における光電場強度分布、電子移動ダイナミクスあるいはプラズモン共鳴の位相緩和過程を高い空間／時間分解能で追跡することが可能であり、未だ明らかになっていない電子・正孔対の形成過程とそれに基づいた酸化チタン基板（酸素欠陥など）の設計指針について明らかにすることが期待される。本システムは、図3(a)に示すように、パルス幅7 fsのフェムト秒レーザー（fs laser）と空間分解能7 nmの光電子顕微鏡（PEEM）、およびポンプアンドプローブシステム（時間遅延回路）によって構成されている。つまり、時間分解能7 fs以下、空間分解能7 nm程度の電子密度分布の動画を計測することが可能となる。なお、ポンプ光とプローブ光を同軸にするためにポンプアンドプローブシステム（MZI）は光学遅延回路を有するマッハツェンダー干渉計を用いた。

図3(b)に、酸化チタン単結晶基板上に作製した金ナノブロック構造の電子顕微鏡写真、図3(c)に紫外光照射によって観察された金ナノブロック構造の光電子顕微鏡像、および図3(d)に波長800 nmのフェムト秒パルス照射によって観察された金ナノブロック構造の光電子顕微鏡像を示す。図3(c)の紫外光照射によって得られた光電子顕微鏡像では、電子顕微鏡写真と同様に構造全体から金の光電子放出に基づく像が観測されているが、図3(d)の光電子顕微鏡像では、金ナノブロック構造のエッジ付近のみが明るく観察されており、フェムト秒レーザービーム照射条件では、プラズモン共鳴に基づく光電場増強効果の高い位置のみが空間選択的に光電子を放出させていることが明らかになった。また、

発生した光電子数を入射レーザー光の強度に対してプロットしたところ、データはここでは示していないが、4次の非線形応答を示すことが明らかになった。つまり、本結果は、800 nmのレーザー光照射により、光電場強度分布の高い位置にのみ空間選択的に4光子吸収が誘起され、金の仕事関数を超えて光電子が放出されたことを示しており、金ナノブロック構造の光電場強度分布を高い空間分解能で観測することに成功した。また、ポンプアンドプローブシステムを用いて時間分解計測を行った。最初のパルスでプラズモンを励起し、二つ目のパルスでプラズモンとレーザービームを干渉させ、遅延時間を制御することにより明滅とその減衰を計測した。図3(e)に、光電子強度の遅延時間依存性を示す。レーザーパルス幅内ではほぼレーザーの周波数（2π: 1.55 fs）で明滅を示したが、約5 fs後にはプラズモンとセカンドパルスの干渉によりプラズモン共鳴周波数での明滅が観測された。また、この明滅は20 fs程度で緩和することが明らかになった。現在のところ、正確な位相緩和時間については解析できていないが、今後は緩和時間を算出するための解析方法を導出し、プラズモンの位相緩和ダイナミクスと電子移動ダイナミクスについて詳細に検討する予定である。

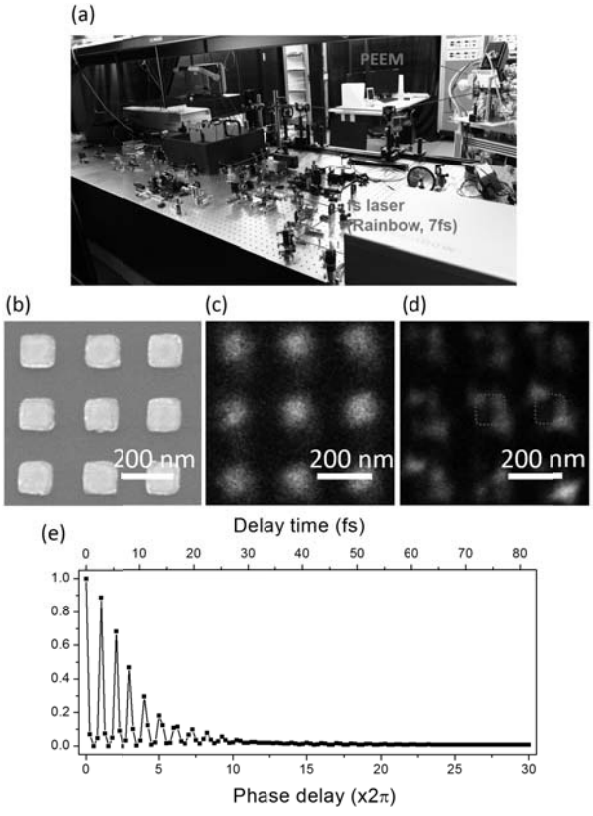


図2: (a) 時間分解光電子顕微鏡測定システム、(b) 酸化チタン単結晶基板上に作製した金ナノブロック構造の電子顕微鏡写真、(c) 紫外光照射によって観察された金ナノブロック構造の光電子顕微鏡像、(d) 波長800 nmのフェムト秒パルス照射によって観察された金ナノブロック構造の光電子顕微鏡像、(e) 光電子強度の遅延時間依存性

3．今後の研究の展望

平成24年度の結果から、金と酸化チタン界面の構造が電子移動反応に大きく影響することが明らかになった。また、高速で緩和するプラズモンの位相緩和ダイナミクスを追跡するための実験系を構築することに成功した。しかし、金のバンド間遷移なのか、バンド内遷移なのか、あるいはプラズモンにより増強された近接場光が酸化チタン表面準位の電子を励起して電子・正孔対を形成しているのかなどについては明らかになっていない点が多い。今後は、多光子時間分解光電子顕微鏡を用いて、電子移動ダイナミクスを高い空間／時間分解能で追跡し、金ナノ構造のどの部分で空間選択的に電荷分離が誘起されているかを明らかにする予定である。また、平成23年度の研究で水の酸化反応が極めて低い過電圧で進行することが明らかになった。そこで、金ナノ構造／酸化チタン電極を陽極、白金を陰極として水の完全分解システムを構築し、酸素発生過電圧を詳細に明らかにするとともに、人工光合成系の構築を目指す。

4．資料

4.1 学術論文

1） J. Sakai, D. Roldan, K. Ueno, H. Misawa, Y. Hosokawa, T. Iino, S. Wakitani and M. Takagi: “Effect of the distance between adherent mesenchymal stem cell and the focus of irradiation of femtosecond laser on cell replication capacity”, Cytotechnology, 64(3): 323-329 (2012).

2） G. Bi, W. Xiong, L. Wang, K. Ueno, H. Misawa and J.-R. Qiu: “Fabrication of periodical structure and shape-induced modulating spectroscopy of Au nanoparticles”, Opt. Commun., 285(9): 2472-2477 (2012).

3） Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Kotake, K. Murakoshi, H. Inoue and H. Misawa: “Near-infrared plasmon-assisted water oxidation”, J. Phys. Chem. Lett., 3(10): 1248-1252 (2012).

4） J. J. Miao, Y. S. Wang, C. F. Guo, Y. Tian, J. M. Zhang, Q. Liu, Z. P. Zhou and H. Misawa: “Far-field focusing of spiral plasmonic lens”, Plasmonics, 7(2): 377-381 (2012).

5） B. Wu, K. Ueno, Y. Yokota, K. Sun, H. Zeng and H. Misawa: “Enhancement of a two-photon-induced reaction in solution using light-harvesting gold nanodimer structures”, J. Phys. Chem. Lett., 3(11): 1443-1447 (2012).

6） T. Geldhauser, A. Kolloch, N. Murazawa, K. Ueno, J. Boneberg, P. Leiderer, E. Scheer and H. Misawa, “Quantitative measurement of the near-field enhancement of nanostructures by two-photon polymerization”, Langmuir, 28(24): 9041-9046 (2012).

7） K. Ueno and H. Misawa: “Fabrication of nano-engineered metallic structures and their application to non-linear photochemical reactions”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 85(8): 843-853 (2012).

8) G. Bi, L. Wang, W. Xiong, K. Ueno, H. Misawa and J.-R. Qiu: “Photoluminescence enhancement induced from silver nanoparticles in Tb^{3+}-doped glass ceramics”, Chin. Opt. Lett., 10(9): 092401 (2012).
9) K. L. Lee, M. J. Chih, X. Shi, K. Ueno, H. Misawa and P. K. Wei: “Improving surface plasmon detection in gold nanostructures using a multi-polarization spectral integration method”, Adv. Mater., 24(35): 253-259 (2012).
10) L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa and N. Tamai: “Effect of dipole coupling on near-IR LSPR and coherent phonon vibration of periodic gold pair nanocuboids”, J. Phys. Chem. C, 116(33): 17838-17846 (2012).
11) Y. Teng, K. Ueno, X. Shi, D. Aoyo, J. R. Qiu and H. Misawa: “Surface plasmon-enhanced molecular fluorescence induced by gold nanostructures”, Ann. der Physik, 524(11): 733-740 (2012).
12) T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi: “Single molecule dynamics at a mechanically controllable break junction in solution at room temperature”, J. Am. Chem. Soc., 135(3): 1009-1014 (2013).
13) H. Misawa, H. Masuda, S. Yamada and K. Murakoshi: “Toward nanostructure-enhanced photoenergy conversion in the plasmonic chemical reaction field”, J. Phys. Chem. C, 117(6): 2433-2434 (2013).
14) K. Imura, K. Ueno, H. Misawa and H. Okamoto: “Optical field imaging of elongated rectangular nanovoids in gold thin film”, J. Phys. Chem. C, 117(6): 2449-2454 (2013).
15) X. Shi, K. Ueno, N. Takabayashi and H. Misawa: “Plasmon-enhanced photocurrent generation and water oxidation with a gold nanoisland loaded titanium dioxide photoelectrode”, J. Phys. Chem. C, 117(6): 2494-2499 (2013).
16) K. Ueno and H. Misawa: “Spectral properties and electromagnetic field enhancement effects on nano-engineered metallic nanoparticles”, Phys. Chem. Chem. Phys., 15(12): 4093-4099 (2013).
17) F. Ito, R. Ohta, Y. Yokota, K. Ueno, H. Misawa and T. Nagamura: “Near infrared fluorescence enhancement by local surface plasmon resonance from arrayed gold nanoblocks”, Optics and Photonics Journal, 3(1), 27-31 (2013).

4.2 総説・解説・評論等

1）三澤弘明:「日本縦断研究室巡り 北海道大学 電子科学研究所 三澤研究室」、レーザ協会誌、37巻、1号、44-47 (2012).
2）上野 貢生: “金属ナノ構造により光を局在化させる技術”, 30年後の化学の夢ロードマップ(日本化学会)(2012).

4.3 国際会議議事録等に掲載された論文

1) K. Ueno and H. Misawa: “Plasmon-assisted nanolithography exposed by femtosecond laser beam through gold nanostructured photomasks”, 2012 ICALEO Conference Proceedings (2012).
2) K. Sun, Z. Li, K. Ueno, N. Ren and H. Misawa: “Microfluidic devices for fluctionation of DNA fragments”, Proceeding of 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 1165-1167 (2012).
3) K. Ueno and H. Misawa: “Precisely controlled plasmonic nanostructures and its application to nanolithography”, Proc. SPIE, 8613: 861302 (2013).

4.4 著書

1）上野 貢生、三澤 弘明: “プラズモニック化学”、「金属および半導体ナノ粒子の科学 ―新しいナノ材料の機能性と応用展開」、分担執筆 (化学同人)、81-87 (2012).
2）上野 貢生、三澤 弘明: “光アンテナ搭載型可視・近赤外光電変換システム”、「量子ドット太陽電池の最前線」、 分担執筆 (シーエムシー出版 監修 豊田太郎)、140-148 (2012).
3）三澤 弘明: “可視・近赤外局在プラズモンによる光電変換および水の酸化反応”、「人工光合成 実用化に向けた最新技術」、分担執筆(情報機構)、204-212 (2013).
4）上野 貢生、三澤 弘明: “電子ビームリソグラフィー”、「プラズモンナノ材料開発の最前線と応用」、分担執筆 (シーエムシー出版 監修 山田 淳)、87-93 (2013).

4.6 特許

1）三澤弘明、上野貢生、小竹勇己：特願2013-042858、光電変換装置及び光電変換装置の製造方法、2013年3月5日
2）三澤弘明、上野貢生、ショウギョクケイ：特願2013-042860、水素発送装置及び水素発生方法、2013年3月5日
3）三澤弘明、上野貢生、高林直生：特願2013-067487、プラズモン共鳴を用いた光電変換装置の光電変換効率向上、2013年3月27日

4.7 講演

ⅰ）学会

1) H. Misawa*, Y. Nishijima, K. Ueno, K. Murakoshi, and H. Inoue: “Plasmon-Enhanced Water Oxidation on Gold Nanostructured TiO_2 Single Crystal Substrateds”, Nanostructures for Energy Conversion Symposium, 221th Meeting of the Electrochemical Society, Seattle, U.S.A (2012-05).
2) H. Misawa*, Y. Nishijima, K. Ueno, K. Murakoshi, and H. Inoue: “Near-Infrared Plasmon-Assisted Water Oxidation on Gold Nanostructured TiO_2 Photoelectrodes”, Inter-

national Conference on Materials, Energy and Environment (ICMEE), Toledo, U.S.A (2012-05).

3) X. Shi*, K. Ueno and H. Misawa: "Plasmon-enhanced photocurrent generation using gold nanoparticles loaded titanium dioxide", The Sixth International Conference on Nanophotonics, Beijing, China (2012-05).

4) Q. Sun*, K.Ueno, A. Kubo, Y. Zhang, X. Shi, Y. Matsuo and H. Misawa: "Direct imaging of surface plasmon resonant fields of gold nanostructures by multi-photon photoemission microscopy", The Sixth Internatinoal Conference on Nanophotonics, Beijing, China (2012-05).

5) H. Misawa*, Y. Nishijima, K. Ueno, X. Shi, K. Murakoshi, and H. Inoue: "Plasmon-Assisted Photocurrent Generation and Water Oxidation", Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2012, Seoul, Korea (2012-06).

6) L. Wang*, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa and N. Tamai: "Plasmon coupling and coherent acoustic phonon dynamics of periodic gold pair nanocuboids by near-IR transient absorption spectroscopy", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

7) S. Takeda*, L. Wang, Y. Nishijima, K. Ueno, H. Misawa and N. Tamai: "Transient absorption spectroscopy and coherent acoustic phonon dynamics of gold nanorods", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

8) K. Ueno*, K. Onishi, H. Itoh and H. Misawa: "Plasmon-assisted nanolithography using gold nanostructured photomasks", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

9) X. Shi*, K. Ueno and H. Misawa: "Plasmon-enhanced photcurrent generation using gold nanoisland loaded titanium dioxide", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

10) Y. Teng*, X. Shi, D. Aoyo, Y. Zhang, K. Ueno, H. Misawa and J.-R. Qiu: "Enhancement of luminescence intensity of dye molecules using nano-engineered gold structures", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

11) Q. Sun*, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo and H. Misawa: "Probing femtosecond plasmon dynamics in gold nanostructures by time-resolved multi-photon photoemission microscopy", Yamada Conference LXVI International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Tokyo (2012-06).

12) H. Misawa, X. Shi, K. Ueno*, and Q. Sun: "Plasmon-enhanced photocurrent generation using gold nanoparticles loaded TiO_2 Photoelectrode", XXIV IUPAC symposium on photochemistry, Coimbra, Portugal (2012-07).

13) K. Ueno*, H. Itoh, W. Nakano and H. Misawa: "Nanolithography using plasmon-enhanced two-photon-induced photochemical reactions", XXIV IUPAC symposium on photochemistry, Coimbra, Portugal (2012-07).

14) H. Misawa*, Y. Nishijima, K. Ueno, X. Shi, K. Murakoshi, and H. Inoue: "Plasmon-Assisted Photocurrent Generation Systems", IUMRS-ICEM 2012, Yokohama (2012-09).

15) 李 昊*、中治光童、木場隆之、五十嵐誠、寒川誠二、佐久間実緒、上野貢生、三澤弘明、村山明宏:「Au微細構造を複合させた高密度Siナノディスクにおける発光特性」、第73回応用物理学会学術講演会、愛媛(2012-09).

16) 松塚祐貴*、上野貢生、孫泉、三澤弘明:「金の結晶構造が与える局在プラズモン共鳴スペクトルへの影響」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

17) 上野貢生*、伊藤弘子、中野和佳子、矢座寛人、野澤翔、孫泉、三澤弘明:「プラズモニックアンテナを用いた赤外光センサーの構築」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

18) 三澤弘明*、石旭、孫泉、小竹勇己、上野貢生:「局在プラズモンによる光電変換」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

19) 常盤塁也*、孫泉、上野貢生、三澤弘明:「3次元金属フォトニック結晶の分光特性」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

20) 矢座寛人*、伊藤弘子、中野和佳子、上野貢生、三澤弘明:「シリコン薄膜上に形成したナノギャップ金属構造の機械的なギャップ幅抑制と散乱分光特性」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

21) 野澤翔*、伊藤弘子、中野和佳子、上野貢生、三澤弘明:「テラヘルツ帯域におけるナノギャップ金チェイン構造の分光特性」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

22) 于 瀚*, 孫 泉, 上野貢生, 久保 敦, 松尾保孝, 三澤弘明:「多光子光電子顕微鏡による局在表面プラズモンの可視化とそのダイナミクス」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

23) 小竹勇己*、石旭、上野貢生、三澤弘明:「金ナノアイランド/酸化チタン電極を用いた全固体太陽電池の光電変換特性」、2012年光化学討論会、東京(2012-09).

24) 井村孝平*、今枝佳祐、上野貢生、三澤弘明、岡本裕巳:「プラズモニック物質における光電場の可視化と制御」、第6回分子化学討論会、東京(2012-09).

25) K. Ueno*: “Plasmon-assisted nanolithography exposed by femtosecond laser beam through gold nanostructured photomasks”, 31th International Congress on Application of Lasers & Electro-Optics (ICALEO2012), Anaheim, U.S.A (2012-09).

26) K. Sun*, Z. Li, K. Ueno, N. Ren and H. Misawa: “Microfluidic devices for fractionation of DNA fragments”, 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Japan (2012-10).

27) K. Ueno*: “Plasmon-enhanced photochemical reactions on nano-engineered gold particles”, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2012), Japan (2012-11).

28) H. Yu*, Q. Sun, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo and H. Misawa: “Nonlinear mapping of surface plasmon resonance field by multi-photon photoemission electron microscopy”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012, Osaka (2012-11).

29) X. Shi*, K. Ueno and H. Misawa: “Plasmon resonant enhanced photocurrent conversion and water oxidation with gold nanoisland loaded titanium dioxide photoelectrode”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC 2012), Osaka (2012-11).

30) K. Ueno*, H. Itoh, W. Nakano, H. Yaza and H. Misawa: “Infrared Sensors with Plasmonic Nanoantenna”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Osaka (2012-11).

31) H. Uehara*, K. Ueno and H. Misawa: “Plasmon-molecule strong coupling in silver-phthalocyanine nanostructures”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC 2012), Osaka (2012-11).

32) H. Misawa*: “Near-Infrared Plasmon-Assisted Water Oxidation”, 7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC2012), Osaka (2012-11).

33) H. Uehara*, K. Ueno and H. Misawa: “Plasmon-molecule strong coupling in a hybrid system of silver nanostructures and phthalocyanine molecules”, The 13th RIES-Hokudai Internatinoal Symposium “律” Joined with the 1st Internatinoal Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (2012-12).

34) X. Shi*, K. Ueno and H. Misawa: “Plasmon-enhanced photocurrent generation and water oxidation with gold nanoislands-loaded titanium dioxide electrode”, The 13th RIES-Hokudai International Symposium “律” Joined with the 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (2012-12).

35) K. Ueno* and H. Misawa: “Precisely controlled plasmonic nanostructures and its application to nanolithography”, SPIE Photonic West 2013, San Francisco, U.S.A (2013-02).

36) 鎌田義臣*、小竹勇己、上野貢生、三澤弘明：「銀ナノ構造を用いたプラズモン光電変換システムの構築」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

37) 石旭*、上野貢生、三澤弘明：「分光電気化学測定によるプラズモン誘起電子移動反応の追跡」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

38) 鐘玉磐*、石旭、上野貢生、三澤弘明：「金ナノ構造／酸化物半導体基板への可視光照射に基づく水の光電気分解」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

39) 松塚祐貴*、O. Lecarme、上野貢生、三澤弘明：「積層型ナノギャップ金構造のプラズモン分光特性と光電場増強効果」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

40) 野澤翔*、伊藤弘子、中野和佳子、上野貢生、三澤弘明：「ナノギャップ金チェイン構造のプラズモン分光特性と赤外光照射による放射圧の誘起」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

41) 于 瀚*、孫泉、上野貢生、三澤弘明；「金ナノ粒子間に誘起される近接場相互作用の光電子顕微イメージング」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

42) 市川陽一*、今枝佳祐、上野貢生、三澤弘明、岡本裕巳、井村孝平：「金ナノ粒子正方配列における近接場分光特性の研究」、日本化学会第93春季年会、滋賀（2013-03）.

43) 渡部愛理*、小竹勇己、近松彰、廣瀬靖、上野貢生、長谷川哲也、三澤弘明：「Ag, Coナノ構造を有するTiO2薄膜の光電変換」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川（2013-03）.

44) 上野貢生*、小竹勇己、石旭、三澤弘明：「全固体プラズモン太陽電池の創製と光電変換特性」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川（2013-03）.

45) Q. Sun*, H. Yu, K. Ueno, A. Kubo, Y. Matsuo and H. Misawa: “Near-field properties of plasmonic nanostructures probed by nonlinear photoemission electron microscopy”、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川(2013-03).

46) 常盤塁也*、孫泉、上野貢生、三澤弘明：「フェムト秒レーザー直接描画及び原子層堆積法による3次元金属フォトニック結晶の作製」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川（2013-03）.

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) 上野貢生*、三澤弘明： 「光-分子強結合反応場を用いた可視・近赤外光電変換システム」、H23 アライアンス成果報告会、東京（2012-04）.

2) 上野貢生*:「プラズモニックナノ構造の光科学とその応用」、北海道大学電子科学研究所創立 20 周年・附属グリーンナノテクノロジー研究センター発足記念式典 記念講演会、札幌（2012-07）.

3）上野貢生 *:「プラズモニックナノ構造の光科学」、第 2 回ナノシステム若手交流会、石川（2012-05）.
4）Q. Sun* and H. Misawa: “Three-dimensional micro / nano fabrication by femtosecond laser pulses”, Workshop on Topological Lightwave Synthesis (Topological LWS 2012), Chiba (2012-07).
5）H. Misawa*: “Plasmon-Assisted Photocurrent Generation and Water Oxidation”, The Opening Ceremony of $NICE_2$ and Forum on Environmental Nanotechnology, Harbin, China (2012-08).
6）K. Ueno*: “Plasmonic Nanostructures and Its Application to Nanolithography”, The Opening Ceremony of $NICE_2$ and Forum on Environmental Nanotechnology, Harbin, China (2012-08).
7）K. Ueno*: “Plasmonic Nanostructures and Its Applications to Nanolithography”, Jilin University lecture meeting, Jilin University, China (20012-08).
8）上野貢生:「プラズモン増強化学反応場の創成」、第 2 回光科学異分野横断萌芽研究会、分科学研究所、愛知（2012-08）.
9）上野貢生:「プラズモニックケミストリー」、ナノ製造技術研究会 第 1 回ワークショップ「機能性ナノマテリアル新規創成の可能性」、札幌（2012-08）.
10）H. Misawa*: “Plasmon-Assisted Photocurrent Generation and Water Oxidation”, 2012 RCAS-TNNA 国際検討会 Recent Development in Nanomaterials: Structures, Dynamics & Applications, Taipei, Taiwan (2012-10).
11）K. Ueno*: “Plasmonic chemistry and its application to nanofabrication”, RIES CIS Joint Symposium, Sapporo (2013-10).
12）H. Misawa*: “Near-Infrared Plasmon-Assisted Water Oxidation”, South China University of Technology, Guangzhou, China (2012-11).
13）Q. Sun*, K. Ueno, H. Yu, A. Kubo, Y. Matsuo and H. Misawa: “Investigation of the near field and dynamic of surface plasmon resonance of gold nanostructures by multi-photon PEEM”, 8th International Workshop on LEEM/PEEM, Hongkong, China (2012.11).
14）三澤弘明*:「プラズモニック光電変換システムとその人工光合成系への展開」、日本学術振興会アモルファス・ナノ材料第147委員会第118回研究会、東京(2012-12).
15）H. Misawa*: “Plasmon-Assisted Photocurrent Generation and Water Oxidation Physics Colloquium”, Konstanz University, Konstanz, Germany (2013-01).
16）三澤弘明*:「プラズモニック化学の新展開」、第3回電磁メタマテリアル講演会、東京(2013-02).
17）三澤弘明*:「局在プラズモンを用いた光電変換システムの構築とその人工光合成系への展開」、第13回先端フォトンテクノロジー研究センターシンポジウム、愛知(2013-03).
18）三澤弘明*:「プラズモニック光電変換と次世代人工光合成」、日本化学会第93春季年会、滋賀(2013-03).
19）三澤 弘明*:「近赤外光を如何にして利用するか？」、日本化学会第93春季年会、滋賀(2013-03).

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

1）三澤 弘明*:「透明材料表面に形成下プラズモニックナノ構造の光科学とその光エネルギー変換への展開」、講演会、旭硝子中央研究所、神奈川(2012-04).
2）上野貢生*:「ダイナミックマスクレスリソグラフィー技術によるマイクロレンズアレイの開発と有機EL光取り出し技術」、有機ELの光取り出し効率向上技術（技術情報協会主催）、東京（2012-05）.
3) K. Ueno*: “Plasmonic nanostructures for chemical applications”, Japan-India Bilateral Seminar on Supramolecular Nanomaterials for Energy Innovation, Takamatsu (2012-10).

4.8 シンポジウムの開催

1）三澤弘明：“-Yamada Conference LXVI- International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion”, 日本科学未来館、東京（2012年6月3日-6日）
2）三澤弘明：「第3回プラズモニック化学シンポジウム」、日本化学会 化学会館ホール、東京（2012年11月9日）

4.9 共同研究

a. 所内共同研究

1）三澤弘明、上野貢生、笹木敬司、西井準治、中村貴義、プロジェクト研究（A）：国際連携「ナノテクノロジーを基礎とするグリーンイノベーション創出研究拠点形成事業（JSPS）申請に向けた中国研究ネットワークとの共同研究体制の構築」(2011年度～2012年度)：中国の国際的なプレゼンスは経済成長と相まって大きくなりつつあり、また科学技術に関する成長も著しい。そのような中、本プロジェクト研究では、中国国内の研究者の共同研究ネットワークと電子科学研究所とが包括的な共同研究を推進するシステムの構築を目指す。

c. 民間等との共同研究

1）三澤弘明、上野貢生（株式会社エクォス・リサーチ）：「高効率太陽光発電に関する研究」(2012年度) サスティナブルエネルギー社会実現の為の技術探求を目的として、プラズモン共鳴を利用した太陽光発電技術について研究をおこなう。

d. 受託研究

1）三澤弘明、上野貢生、村澤尚樹、横田幸恵、池谷伸太郎、Geldhauser Tobias Rupert：戦略的国際科学技術協力推進事業（研究交流型）（科学技術振興機構）、「原子スケールで制御された金属ナノ接合における電子伝導の光制御」(2009年度～2012年度)：原子スケールで制御された金属ナノ接合を創出し、光照射に基づく電子伝導制

御のメカニズムを明らかにすることを目的とする。具体的には、日本側の金属ナノ構造の加工技術と、ドイツ側の原子スケールで制御されたナノ接合創出に関する知見を組み合わせ、プラズモンによって誘起される光電場増強が金属ナノ接合における電子伝導に及ぼす効果について解明する。

2）上野貢生、戦略的創造研究推進事業 さきがけ（科学技術振興機構)、「ナノギャップ金属構造を利用した赤外テラヘルツ光検出システム」(2010年度〜2013年度)：ナノギャップを有する金属ナノ構造を用いて、従来とは全く異なった原理で動作する赤外・テラヘルツ（THz）波を周波数選択的に検出する光センサーを構築する。

3）三澤弘明、日本学術振興会 学術システム研究センター「光化学分野に関する学術研究動向調査研究」(2012年度〜2013年度)：光化学研究において局在プラズモン共鳴がどのように活用されていくのかを基礎化学のみならず応用技術の視点からも展望する。

4.10 予算獲得状況

a．科学研究費補助金

1）三澤弘明、電子科学研究所、科学技術補助金（基盤研究(S))、「高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用」（2011〜2015年度)

2）上野貢生、電子科学研究所、科学研究費補助金(若手研究 A)、「10 nm-node に向けた非接触光リソグラフィー技術の開発」、(2011〜2013 年度)

b．奨学寄附金

1）三澤弘明、日東電工株式会社、「学術研究助成」(2012年度)

4.11 受賞

1） Xu Shi: “Plasmon-enhanced photocurrent generation using gold nanoparticles loaded titanium dioxide”, Outstanding Poster Presentation Prize, The 6th International Conference on Nanophotonics (2012).

2） Quan Sun: “Probing femtosecond plasmon dynamics in gold nanostructures by time-resolved multi-photon photoemission microscopy”, BEST POSTER AWARD, Yamada Conference LXVI, 2012.

3） Xu Shi: “Plasmon-enhanced photocurrent generation using gold nanoisland loaded titanium dioxide”, BEST POSTER AWARD, Yamada Conference LXVI, 2012.

3） Xu Shi: “Plasmon Resonant Enhanced Photocurrent Conversion and Water Oxidation with Gold Nanoisland Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode”, Langmuir Poster Awards for young researchers, 7th Asian Photochemistry Conference (2012).

4.12 社会教育活動

a．公的機関の委員

1）三澤弘明：文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向センター 専門調査委員（2006年4月4日〜2014年3月31日)

2）三澤弘明：科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 研究領域「光の利用と物質材料・生命機能」領域アドバイザー（2008年5月9日〜2014年5月30日)

3）三澤弘明：日本学術振興会 先端科学(FoS)シンポジウム事業委員会 専門委員（2008年8月1日〜2014年3月31日)

4）三澤弘明：European Research Council, Peer Reviewer (2010年7月21日〜2013年12月31日)

5）三澤弘明：日本学術会議 連携会員（2011年10月3日〜2017年9月30日)

6）三澤弘明：新エネルギー・産業技術総合開発機構 NEDO 技術委員（2011年5月23日〜2013年3月31日)

7）三澤弘明：文部科学省 「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備」運営会議委員（2010年7月20〜2014年2月28日)

8）三澤弘明：日本学術振興会 学術システム研究センター研究員（2012年4月1日〜2014年3月31日)

b．国内外の学会の役職

1）三澤弘明：電子情報通信学会 超高速光エレクトロニクス研究会 専門委員（2009年3月2日〜2013年2月28日)

2）三澤弘明：Journal of Physical Chemistry, Editorial Advisory Board Member (2010年1月1日〜2012年12月31日)

3）三澤弘明：Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews, Deputy Editor（2010年1月1日〜)

4）三澤弘明：Nanotechnology Innovation Center for Environment & Ecosystem, Academic Committee（2012年7月31日〜2017年12月31日)

5）三澤弘明：第11回ナノテクノロジー総合シンポジウムプログラム委員（2012年〜2013年3月31日)

6）三澤弘明：石狩超電導直流送電プロジェクト推進協議会構成員（2013年2月15日〜2015年3月31日)

7）上野貢生：日本分析化学会 北海道支部 幹事(2013年3月1日〜2014年2月28日)

8）上野貢生：日本分析化学会「ぶんせき」編集委員（2012年3月1日〜2013年2月28日)

9）上野貢生：応用物理学会第26回マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議実行委員会委員（2013年1月25日〜2014年12月31日)

10）上野貢生：光科学異分野横断萌芽研究会 組織委員 (2011 年 2 月 28 日〜2013 年 3 月 31 日)

c．併任・兼業

1）三澤弘明：株式会社レーザーシステム 取締役 (2004年6月1日〜)

2）上野貢生：科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究員（2007年10月1日〜2014年3月31日)

e．新聞掲載記事

・新聞

１）三澤弘明：2012.7.27、日本経済新聞、「ナノテク研究 学外と加速」

ｆ．外国人研究者の招聘（氏名、国名、期間）

１）Luca Razzari、カナダ（2013年1月9日）

２）Reimar Waitz、ドイツ（2013年3月6日～4月9日）

３）Yves Bellouard、オランダ（2013年3月12日）

４）Hong-Bo Sun、中国（2013年3月18日～19日）

５）Qian Liu、中国（2013年3月18日～19日）

６）Kai Sun、中国（2013年3月18日～19日）

ｇ．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）

１）工学部、電気回路、三澤弘明（2012年4月1日～2012年9月30日）

２）工学部、生体工学概論・生体医工学基礎、三澤弘明、上野貢生、（2012年11月28日）

３）全学教育科目、ナノって何なの？最先端 光・ナノテク概論、上野貢生、（2012年6月29日）

４）情報科学研究科、バイオオプティクス特論、三澤弘明、上野貢生、押切友也（2012年10月1日～2013年3月31日）

ｉ．ポスドク・客員研究員など

１）孫 泉（文部科学省 科学研究費補助金特定領域研究「金属ナノ構造を用いた光局在場の創成と光化学反応への応用」・博士研究員、2009.1.1～）

2）張佑専（文部科学省　低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業「光アンテナ搭載高効率光電変換システム研究拠点の整備構想」・博士研究員、2010.10.16～2012.5.31）

3）上原日和（文部科学省 科学研究費補助金基盤研究(S)「高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用」・博士研究員、2012.4.1～）

4）Olivier Lecarme（文部科学省 科学研究費補助金基盤研究(S)「高効率な光捕集・局在化を可能にする光アンテナの開発とその太陽電池への応用」・博士研究員、201.9.1～）

ｊ．修士学位及び博士学位の取得状況

・修士課程（１名）

１）小竹勇己 ： 金ナノアイランド／酸化チタン電極を用いた全固体太陽電池の光電変換特性に関する研究（Photoelectric Conversion Properties of Solid-State Plasmonic Solar Cell）（2013年3月）

光電子ナノ材料研究分野

教　授　西井準治（都立院、工博、2009.7～）
准教授　西山宏昭（阪大院、工博、2010.4～2013.4）
助　教　眞山博幸（北大院、工博、2009.7～2012.8）
博士研究員　池田　弘（九大院、工博、2011.4～2013.3）
大学院生　岡本晋太朗（総合化学院M2）
　　柴田千尋（総合化学院M2）
　　柴田智広（総合化学院M1）
　　荘司孝斗（総合化学院M1）
学部生　生田目直季（理学部化学科）
　　川口慶雅（理学部化学科）

1. 研究目標

光の波長レベル以下の微細な周期構造は、強い光学異方性と波長依存性、共鳴現象による電磁場増強、光波の閉じ込めなど、自然界に存在しない新奇な光学現象を発現する。当研究室では、ガラスやポリマーあるいはハイブリッド材料をベースにして、真空成膜法、フォトリソグラフィー、エッチング、ナノインプリント、高電圧印加など、様々な先端プロセスを使って、導波、回折、偏光制御、反射防止、プラズモン増強などのフォトニック機能の発現を目指した研究に取り組んでいる。一方、固体中に含まれるイオンをプロトンに置換することによって耐熱性の高い固体電解質の開発にも注力している。これらの材料・機能は、光通信、デジタル家電、照明、さらには電池などへの応用が期待されている。

2．研究成果

(1)コロナ放電処理によるガラス表面へのプロトン導入

コロナ放電とは、高電圧を印加した針やワイヤーに生じた電界による放電である。針状電極先端で気体がプラズマ化し、正に帯電したイオンはアース電極へ衝突する。このような特徴を有するコロナ放電は、帯電防止や集塵などに用いられている。また、高分子膜の表面をコロナ放電によって改質し、第二高調波が発生したという報告もある。本研究では、コロナ放電処理により、種々の酸化物ガラス表面にプロトンを導入することを試みた。

コロナ放電処理装置の概略を図 1 に示す。

針状電極をアノード、平板状電極をカソード、両電極間の距離を 5 mm として、1 mm 厚の Na^+含有ガラスをアノード極の上に置き、針状電極に直流電圧を印加して放電処理を行った。その後、処理前後のガラスの表面状態の変化を調べるため、赤外吸収スペクトルを測定した。

また、空気中にてコロナ放電を行った際の電流－電圧特性を図 2 に示す。印加電圧が 2.8 kV を超えたところで電流が流れ始め、電流は電圧の 2 乗に比例して増加した。この間、針の先端でプラズマが生じているコロナ放電の状態だった。

図 3 は、200℃、4 kV、90 分および 540 分間のコロナ放電処理を施したガラスと未処理ガラスの赤外吸収スペクトルである。3500 cm^{-1}付近のピークはガラス中の OH 基に帰属され、コロナ放電処理によって針電極先端で電離したプロトンがガラス表面に注入され、多量の OH 基が形成されたと考えられる。また、いずれのガラスにおいても、裏面に白色の析出物が認められ、ICP 発光分光分析およびラマン散乱分光により Na_2CO_3 であることが確認された。このことから、ガラス中に含まれる Na^+イオンが、ガラス表面に侵入してきたプロトンと置換される形で裏面から析出したと考えられる。Na^+イオンが欠乏した層の厚みは、処理時間の 1/2 乗に比例して増大することが、イオン拡散のシミュレーションによって明らかになった。

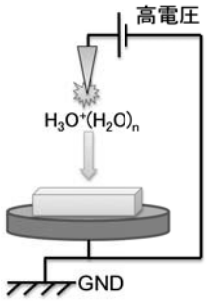


図 1　コロナ放電処理装置の模式図

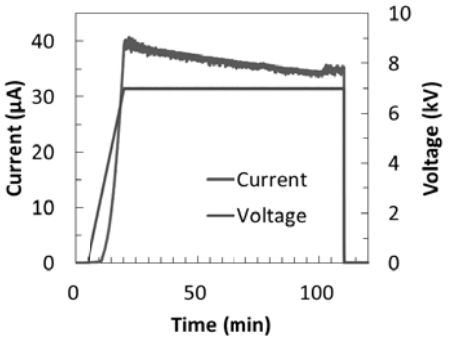


図 2　ガラスへのコロナ放電処理中の電流と電圧の変化

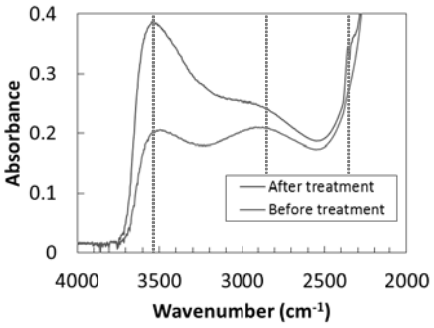


図 3　200℃、4ｋV、90 分および 540 分間のコロナ放電処理を施したガラスと未処理ガラスの赤外吸収スペクトル

さらに、このようなコロナ放電処理を水素雰囲気中で行うと、Na^+欠乏層の厚みが大幅に増大することが判明した。図 4 は、空気中および水素中での放電処理後のガラスの表面および断面の写真である。電極間距離、温度、印加電圧が同じ条件の場合、100%水素雰囲気中では空気中に比べて約 8 倍の電流が観測され、Na^+欠乏層の厚さは 2.4 倍に増加した。このような表面処理技術は、材料表面の高抵抗化、低屈折率化だけでなく、高濃度のプロトン導入が可能なことから、固体電解質の作製方法としても期待される。

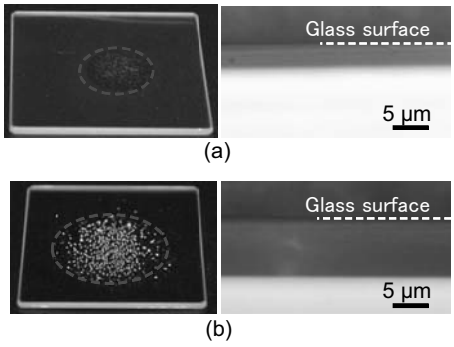


図 4　空気中(a)および水素中(b)でのコロナ放電処理したガラスの表面および断面（白い粒子はカソード側へ析出した炭酸ナトリウム）

(2)電圧印加ナノインプリントによる微細構造形成

樹脂表面へのナノインプリント技術については既に多くの報告があるが、高温を必要とするガラスインプリントに関しては、その難易度が極めて高いため、幅広く普及していない。本研究では、より低温での微細構造の形成を目指して、電圧印加インプリント法の検討を行った。その結果、インプリント中にモールドに電圧を印加することによって、ガラス中に含まれるアルカリイオンがアノード側からカソード側へ移動すると同時に、ガラス表面に微細構造が形成されることを明らかにした。図 5 に装置の構成を示す。

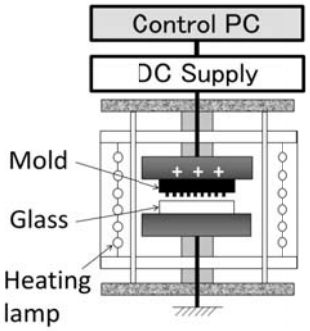


図 5　電圧印加ナノインプリント装置の構成

上軸をアノードとして導電性モールドを固定し、カソードとなる下軸のカーボン台座にガラス転移点が 550℃の Na^+含有ガラスを置き、窒素雰囲気、加圧力 3MPa、温度 450℃でインプリントを行った。図 6(a)は使用したモールド、(b)はインプリント後のガラス表面のそれぞれの AFM 像、また、(c)はインプリント中の電圧－電流の時間依存性である。電圧の上昇、降下時間はパソコンで制御した。電流の急峻な降下はカソード側への Na^+の拡散による直流分極に起因している。ガラス転移点よりも 100℃低い温度であるに関わらず、高低差 40nm のパターンが転写された。

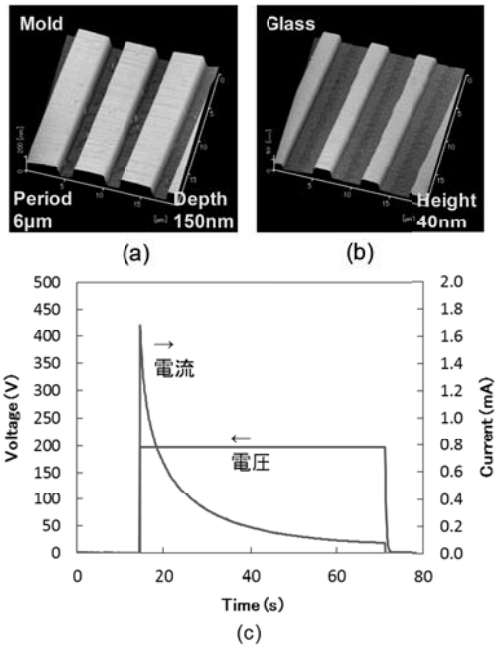


図 6　(a)モールドおよびインプリント後のガラス表面の AFM 像、(b)インプリント中の電圧-電流の時間依存性

図 7(a)は、450℃、200V、圧力 3MPa でインプリントした場合の電流と構造高さの経時変化である。構造高さは時間と共に単調に増加した。また図 7(b)は、プレス圧力を一定にして、インプリント時間、温度、電圧を独立に変化させてインプリントを行い、得られた構造の高低差を、電気量を横軸として同一グラフ上にプロットした結果である。横軸はインプリント中に流れた電流の時間積分、すなわち電気量である。これらの結果から明らかなように、得られる高低差はインプリント中に測定された電気量に依存することがわかる。すなわち、アルカリの移動量が高低差を決めていることが明らかになった。

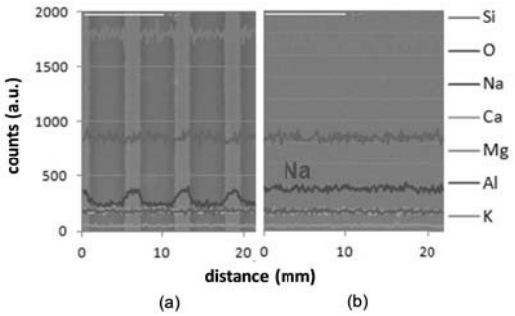


図 7　(a)450℃、200V、圧力 0.3MPaでインプリントした場合の電流と構造高さの経時変化、(b)一定プレス圧力でインプリント時間、温度、電圧を独立に変化させて得られる構造高さと電気量の関係

次に、得られた構造の表面組成をEDSで分析した結果を図8に示す。未処理の表面分析と比較すると、電圧印加された領域のNaが減少するとともに陥没したことがわかる。また、凸部分の Na 量が変化していないことから、インプリント中の横方向の Na の移動は、このサイズのパターンの場合には無視できる。Na^+の欠乏によってできた空隙の体積と、形成された溝の体積がほぼ一致することから、電圧印加インプリントによる微細パターンは、Na^+の移動によるガラス骨格の陥没によって形成されたと考えられる。

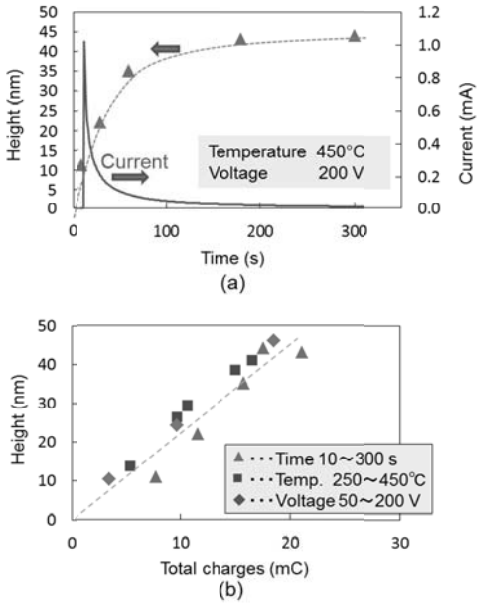


図 8　(a)電圧印加プリントでガラス表面に形成された構造および(b)インプリント前のガラスのＥＤＳ分析結果

電圧印加ナノインプリントで微細構造が形成されたガラス基板をアルカリ水溶液に浸漬すると、アルカリ欠乏層が選択的に溶出し、高アスペクト比化が可能である。図9は、KOH水溶液(55wt%、75℃)で5時間程度のエッチングを行った結果である。AFMで微細構造の構造高さを観察したところ、エッチングによって7倍に増強されたことがわかる。現在の条件ではエッチングに時間を要するが、組成やプロセス条件の改善によって、時間短縮や大面積化が期待される。

3．今後の研究の展望

コロナ放電処理および電圧印加ナノインプリントは、固体材料の表面近傍のアルカリカチオンの存在状態を制御する手法であり、光学および固体イオニクスの分野で新たな機能が発現する可能性がある。当該研究室では、これら2つの分野での応用を目指して、材料、プロセスの更なる高度化を目指す。特に、固体中のアルカリカチオンのプロトンへの完全置換は、中温域燃料電池のための固体電解質への応用が期待される。今後の応用展開のためには、コロナ放電処理においてはプロセスの高速化・大面積化が、また電圧印加ナノインプリントについては、それらに加えて大面積化の手段も重要である。

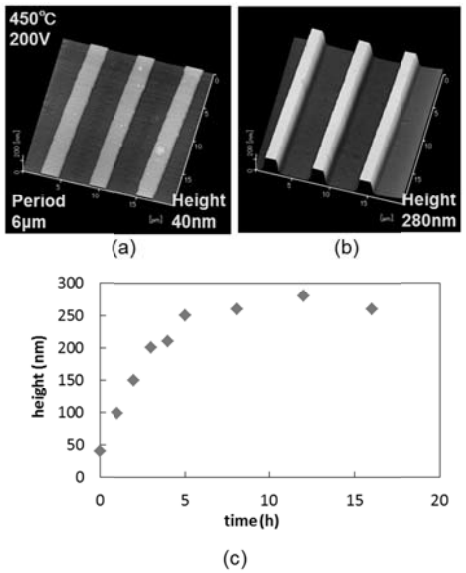


図 9　(a)3MPa、450℃ でインプリントした周期構造、(b)KOH水溶液で 5 時間エッチングした後の周期構造、(c)エッチング時間と構造高さの関係

4．資料

4.1　学術論文等

1）Y. Hattori, T. Wakasugi, H. Shiomi, K. Kadono and J. Nishii : “Li+ for Na+ ion-exchange-induced phase separation in borosilicate glass”, *J. Mater. Res.*, 27(7) : 999-1005 (2012)

2）K. Tawa, S. Haruta, T. Okutsu and J. Nishii : “Photochemically Induced Crystallization of Proteins Accelerated on Two-Dimensional Gold Gratings”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51 : 06FK09-1-06FK09-4 (2012)

3）T. Yasui, K. Tawa, C. Hosokawa, J. Nishii, H. Aota and A. Matsumoto : “Sensitive Fluorescence Microscopy of Neurons Cultured on a Plasmonic Chip”, *Jpn. J. Appl. Phys.* , 51 : 06FK10-1-06FK10-5 (2012)

4）I. Yamada, N. Yamashita, K. Tani, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii : “Fabrication of Achromatic Infrared Wave Plate by Direct Imprinting Process on Chalcogenide Glass”, Appl. Phys. Express, Japan Society of Applied Physics, 5 : 072601-1-072601-2 (2012)

5）I. Yamada, N. Yamashita, T. Einishi, M. Saito, K. Fukumi and J. Nishii : “Design and fabrication of an achromatic infrared wave plate with Sb-Ge-Sn-S system chalcogenide glass”, *Applied Optics*, OSA, 52(7) : 1377-1382 (2013)

4.2　講演

ａ．招請講演

1）J. Nishii and K. Tawa : “Fluorescence Enhancement using Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance”, Interna-

tional Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses, Saint-Malo, France (2012-07)

2）J. Nishii: “Glass-imprinting for Optical Device Fabrication”, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Yichang, Chaina (2012-09)

3）J. Nishii: “Glass-imprinting for Optical Device Fabrication”, The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Daegu, Korea (2012-11)

b．一般講演

ⅰ）学会

1）K. Tawa and J. Nishii : “Sensitive fluorescence microscopic observation of neurons cultured on a plasmonic chip”, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館(東京) (2012-06)

2）Y. Sugawara, J. Nishii and K. Tawa : “Plasmonic band structures and enhanced fluorescence on periodic silver structures”, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館(東京) (2012-06)

3）J. Nishii and K. Tawa : “Plasmon Gratings for Fluorescence Imaging”, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, 未来科学館(東京) (2012-06)

4）H. Nishiyama, M. Mizoshiri and J. Nishii : ““Guiding mode generation in chemicaly amplified resists induced by femtosecond laser direct polymerization”, 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Washington DC, USA (2012-06)

5）H. Nishiyama and J. Nishii : “Switchable SiN microfluidic lenses fabricated using femtosecond laser nonlinear lithography”, 13th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, Washington DC, USA (2012-06)

6）H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii : “Investigation of deformation and demolding behaviors for precision glass molding”, 4th International Congress on Ceramics, Chicago, USA (2012-07)

7）池田 弘、眞山 博幸、西井 準治 : 「有機-無機コンポジット法による 階層構造を有した多孔質体の作製 」、日本化学会北海道支部2012年夏季研究発表会、旭川 (2012-08)

8）西山 宏昭、光波制御材料 担当者、池田 弘、西井 準治 : 「プラズモン回折格子の形状パラメータおよび金属膜質の最適化」、第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学 (2012-09)

9）西山 宏昭、光波制御材料 担当者、西井 準治 : 「金属構造がフェムト秒レーザ二光子還元に与える影響」、第73回応用物理学会学術講演会、愛媛大学 (2012-09)

10）H. Ikeda, H. Kasa, H. Mayama, H. Nishiyama and J. Nishii : “Deformation and demolding behavior of glasses by parallel mold pressing”, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Yichang, 中国 (2012-09)

11）T. Shoji, H. Ikeda, H. Nishiyama and J. Nishii : “COORDINATION STATES OF W AND Nb IN PHOSPHATE GLASSES”, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Yichang, 中国 (2012-09)

12）H. Ikeda, H. Kasa, H. Nishiyama, H. Mayama and J. Nishii : “OPTIMIZATION OF METAL QUALITY FOR GRATING COUPLED SURFACE PLASMON RESONANCE”, XIII International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids, Yichang, 中国 (2012-09)

13）荘司 孝斗、池田 弘、西山 宏昭、西井 準治 : 「コロナ放電によるタングステンリン酸塩ガラスへのプロトン注入」、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学 (2012-11)

14）柴田 智広、池田 弘、西山 宏昭、西井 準治 : 「インプリント法を用いた長距離伝搬型プラズモン回折格子の作製」、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学 (2012-11)

15）池田 弘、笠 晴也、西山 宏昭、西井 準治 : 「ガラスナノインプリントにおける離型評価と微細構造形成」、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、岩手大学 (2012-11)

16）生田目 直樹、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「電圧印加インプリントによるガラス表面への微細構造形成」、第48回応用物理学会北海道支部学術講演会、釧路市生涯学習センター (2013-01)

17）川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「コロナ放電処理によるアルカリ含有ガラスの表面改質」、第48回応用物理学会北海道支部学術講演会、釧路市生涯学習センター (2013-01)

18）川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「コロナ放電処理によるアルカリ含有ガラスの赤外吸収スペクトル変化」、日本セラミックス協会 The23th Meeting on Glasses for Photonics、京都キャンパスプラザ (2013-01)

19）生田目 直樹、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「電圧印加インプリントによる ガラス表面への微細構造形成」、日本セラミックス協会2013年年会、東京工業大学(東京都目黒区) (2013-03)

20）北村 直之、西井 準治 : 「BaO-Nb2O5-P2O5ガラスの光学特性とラマン散乱」、日本セラミックス協会2013年年会、東京工業大学(東京都目黒区) (2013-03)

21）川口 慶雅、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「アルカリ含有アルミノケイ酸塩ガラスへのプロトン注入」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学 (2013-03)

22）生田目 直樹、池田 弘、酒井 大輔、原田 建治、西井 準治 : 「電圧印加インプリントによるガラス表面への微

細構造形成」、第60回応用物理学会春季学術講演会、神奈川工科大学 (2013-03)

23) 北村 直之、西井 準治 :「高屈折率BaO-Nb2O5-P2O5ガラスの光学特性」、第60回応用物理学会春季学術講演会 、神奈川工科大学 (2013-03)

4.3 予算獲得状況

a. 科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

1）眞山博幸、基盤研究 C 一般、マルチピラー表面におけるエネルギー障壁の理論的考察とその実験的評価、2011～2013年度

2）西井準治、基盤研究 B 一般、金属サブ波長構造を用いた動的プラズモン増強場の創製、2011～2012年度

3）西井準治、挑戦的萌芽研究、電界加速プロトンーアルカリ全置換による新規高温プロトン伝導体の創製、2011～2012年度

b. その他（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

c. 民間との共同研究

1）西井準治、旭硝子(株)、インプリント法とコロナ帯電法を用いたナノ構造形成技術に関する研究、2010～2012年度

ナノ光機能材料研究分野

教　授　末宗幾夫（東工大院、工博、1993.4～）
准教授　熊野英和（北大院、工博、1997.4～）
助　教　笹倉弘理（北大院、工博、2007.11～2013.1）
博士研究員
小田島聡、Claus Hermannstädter、劉　祥明
院　生
中島秀朗、Nahid Akhter Jahan、浅野智也、松田恒祐、
石原　渚、竹本　亮、根岸洋介

１．研究目標

本研究分野では、(Ⅰ)単一の量子ドットを計測するためのナノ構造の作製とその評価、(Ⅱ)量子ドットなど量子ナノ構造を内部に含むナノフォトニック構造の作製による電子状態と光子状態の制御、(Ⅲ)電子のペアリングによる新たな光子生成過程制御、(Ⅳ)ナノフォトニック構造に埋め込んだ量子ドットによる高い光子取り出し効率と高性能光子源の実現と、これを用いた量子情報処理への応用を目指している。

２．研究成果

(a)　超伝導発光ダイオードからの光子対発生

今後量子情報処理・通信を普及していくためには、量子テレポーテーション、量子もつれの交換（スワッピング）による量子通信可能な通信距離の拡大などが課題として浮かび上がっている。そのためには高効率でクロックごとに確実に量子もつれ光子対を発生する（オンデマンド）個体光源が必要である。そのため、これまで量子ドットを使った量子もつれ光源の研究が活発に進められてきた。その基本は、単一量子ドットから発生する励起子分子発光―励起子発光による光子対であり、光子対は二つの偏光の重ね合わせ状態となり、量子もつれの特性を示す。しかし結晶半導体上に成長した量子ドットは、表面の結晶軸の方向によって成長速度が異なり、一般的には非対称な構造となりやすい。この構造非対称性は励起子スピン状態の分裂を起こし、微細構造分裂（Fine Structure Splitting: FSS）と呼ばれる。この励起子状態のエネルギー分裂は、発生する光子の偏光も円偏光から直線偏光へと変化させ、両者の関係には１対１の対応関係が生じる。そのため、発生する光子の偏光状態は、光子エネルギーを測定すれば明らかとなり、量子もつれ状態とならない。この課題に加えて、励起子分子―励起子の時系列発光による光子対間の時間間隔には発光寿命程度の時間揺らぎが伴う。これは異なる固体光源から発生した光子対を用いる量子もつれスワッピング等の実施をより難しくする。その意味では、光子対を同時生成するオンデマンド固体光源が理想的であるが、物理的にはその実現は容易ではない。

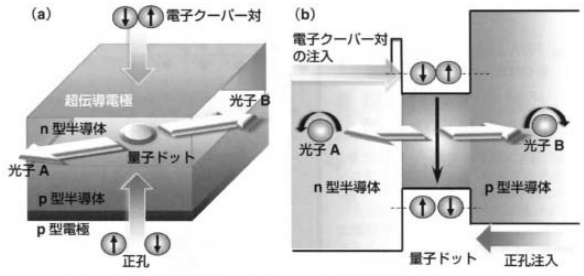


図１(a)超伝導電極からｎ形半導体を通して注入された電子クーパー対と、対向ｐ形電極から注入された正孔対の再結合により光子対が発生する超伝導 LED の模式図。(b)光子対の発生をバンド図で説明しており、n 形半導体の伝導帯フェルミレベル付近を通って量子ドットに注入される電子クーパー対は p-形半導体から注入され量子ドットの基底準位を満たす正孔対と再結合して光子対を生成する。（図はパリティ Vol. 27, 38 (2012)より掲載）

我々は2006年に図１に示す超伝導LED(発光ダイオード)を提案し、量子もつれ状態にある電子クーパー対を超伝導電極から量子ドットへ注入し、対向電極から注入された正孔対との再結合によって光子対を同時生成するデバイスを提案した。その後、半導体p-n接合近傍への電子クーパー対の注入を、DC, ACジョセフソン効果の観測と、流れる臨界超伝導電流の大きさがp-n接合へのバイアスによって変化することにより示した。さらに電子クーパー対による発光により、内部量子効率（IQE）が低いLEDでは発光増強が観測され、IQEが高いLEDでは発光寿命が短縮されることを示し、独自に開発した理論によりこれらの特性がよく説明できた。これらの結果から、超伝導LED内部で、電子クーパー対が再結合して光子対を発生する割合を求めたのが図２である。ニオブ電極が超伝導転移する7.2 K(本来9.2 Kであるが試料によってニオブの特性が変化)以下の温度において、その割合が増加し、低温において50%程度まで高めることが出来ていることがわかる。今後、n形半導体における電子濃度などを最適化すれば、光子対発生の割合をさらに高めることができる。また現在まで検討したLEDで

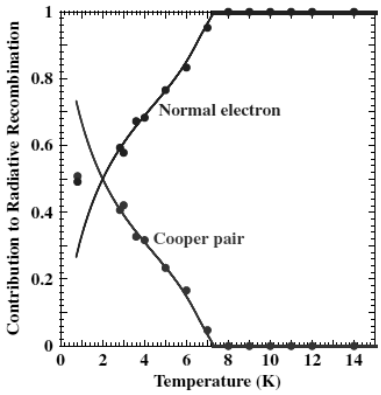


図 2 超伝導 LED における発光再結合の割合。電子クーパー対(Cooper pair)の再結合によって光子対を発生する割合と通常の単一電子(Normal electron)の再結合によって１光子を発生する割合を見積もった。超伝導転移温度は 7.2 K であり、この温度以下で前者の割合が増え、50%まで増大するのが観測された。

は発光層に量子ドットが入っていないために、一度に多数の光子対を発生することになり、単一光子対の発生は今後の課題である。

(b)光ファイバー通信波長帯で発光する量子ドットとその金属への埋め込み構造

InAs量子ドットは通常GaAs基板上に成長されることが多い。この場合、InAsとGaAsには7.2%の格子不整合があり、これに伴うInAs内部に発生する２軸性圧縮応力によりエネルギーギャップが増大し、通常発光波長は1.1～1.2 μm帯を示すことが多い。これに対してInAs量子ドットがInP基板上に成長される場合には、格子不整合は3.2%に減少し、これに応じて２軸性圧縮応力も減少して長波長発光する傾向を示す。しかしこの場合にできる量子ドットは高密度（典型的には～1×10^{11} cm^{-2}）となりがちである。これは、この格子不整合の減少が量子ドットを形成する駆動力を減少させ、成長初期に均一なInAs膜を形成することと関係すると考えられている。この密度の高さのために、長波長で発光する単一の量子ドットを取り出すのはそれほど容易ではない。

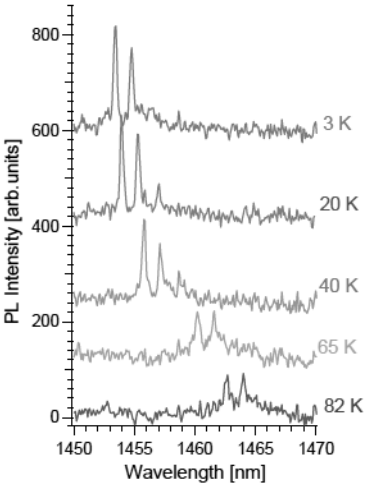


図3　InP上に成長した 6ML InAs単一量子ドットからの1500nm帯発光スペクトルとその温度依存性。

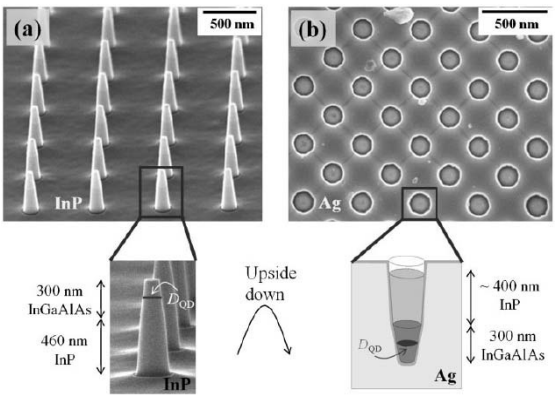


図 4 (a) (311)B InP 基板上に成長した InAs/InGaAlAs QD を Pillar 状に RIE で加工して発光に寄与する QD の数を減らす。(b) 薄い (60 nm) Si_3N_4 膜を形成した後に Ag で埋め込み、InP 基板を研磨と化学エッチングで除去する。

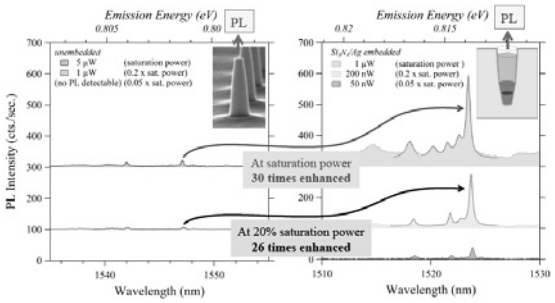


図 5 図 4 の Pillar 構造と Ag 埋め込み構造の PL 強度の比較。二つの構造では光励起の効率も異なる（Ag 埋め込み構造の方が励起効率が高い）ので、QD 量子準位による PL 発光の飽和特性を使って両者を比較することにより、励起効率の差を除いた。その結果 Ag 埋め込みにより積分 PL 強度は 30 倍近く増大し、光子取り出し効率の増大を示唆した。

しかしそれでも微細な構造を作製し、中に含まれるドット数を極力減少させることは可能である。図3は、平均成長膜厚を6ML（分子層）としたInAsドットを含むInP系半導体を直径100 nm、高さ～300 nm程度のピラー構造に加工して観測した、波長1300-1600 nmの光ファイバー通信波長帯で発光する単一量子ドットの観測例である。

図4(a)はInP基板上に作製したInAs/InGaAlAs QDをピラー状に加工した例であり、図4(b)はこれをAgに埋め込み、InP基板を選択化学エッチングによって除去した例である。両者のPL発光を比較したのが図5であり、ピラー構造のままのサンプルに比べると、Ag埋め込みすることによってPL発光強度が30倍程度増大しており、通信波長帯でも光子取り出し効率の増大が示唆されている。

(c)　単一光子光源評価のための強度自己相関関数の一般化に関する研究

単一光子光源は量子情報科学分野における基幹デバイスであり、ポアソン光源に対する多光子発生の抑圧比はその重要な性能指数となっている。通常多光子発生の寄与はゼロ遅延近傍でのピークとして観測されるが、我々は図6に

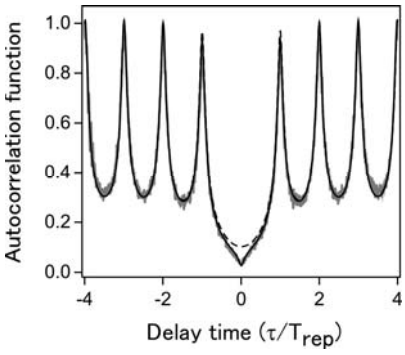


図 6　強度自己相関関数の測定結果（灰色）と広く用いられている自己相関関数による解析結果（破線）であり、両者には 原点近傍で定量的・定性的な差異が存在する。一方黒実線は、一般化した強度自己相関関数を用いたフィッティングした結果で、実験結果を非常に良く再現している。なお、横軸は励起の繰返し時間で規格化した遅延時間。

示すように、これまでの理論値（破線）より測定値が低下する特異なディップ形状を持つ強度自己相関関数を観測した。これは、従来単一光子光源の評価に利用されてきた自己相関関数が、繰り返しパルスにより生成するキャリア分布の減衰が前後の励起に独立して起こると仮定していることに起因することを指摘した。隣り合う励起パルスにより生成された量子ドット内の励起子分布の時間減衰が重なり合う効果を正しく考慮して強度自己相関関数を拡張すれば、観測された特異なディップ状構造が説明できることを示した（図6）。

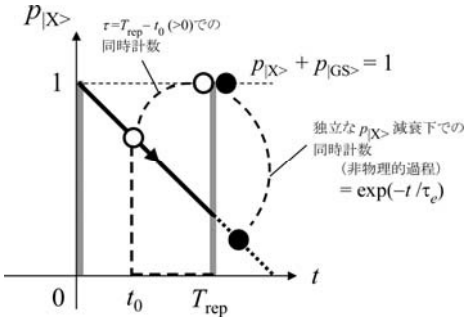


図 7　量子ドット中の励起子分布の時間変化の模式図。矢印付き黒線は t = 0 で励起によりドット内に分布した励起子の分布減衰を表す。減衰が比較的遅く次の励起サイクル到達時（t = Trep）にドット内に有限の分布が残っている状況が示されている。白丸対は、この時刻での同時計数が可能であることを示している。点線は、エミッターの量子的性質を考慮して分布変動を考えた際には起こり得ない部分であることを示しており、黒丸対の間での同時計数は非物理的である。

すなわち、励起の繰返し時間間隔に対して量子ドット発光の減衰時定数が十分速い場合には、量子ドット内に形成される励起子分布は次のパルス励起までに十分に減衰するため、各励起パルスによって生成するキャリア分布は独立に起こると考えて良く、従来の強度自己相関関数が適用できる。一方、励起の繰返し時間間隔と量子ドット発光の減衰時定数が同等程度かそれ以下である場合には、量子ドットの単一量子準位における励起子分布を図7に示すように正しく考慮して相関関数を導く必要がある。

ここで議論した一般化された強度自己相関関数は、量子情報における基幹デバイスである単一光子光源の特性、特に量子情報通信可能な距離に直接影響する単一光子発生純度を正確に評価することを可能にする。実用的には通信速度を向上するため励起パルス間隔を狭くする必要があり、励起の時間間隔と量子ドット発光の減衰時定数が同等程度かそれ以下になりがちであり、この領域でこれまで評価手法が確立していなかった。我々の成果により、単一光子発生純度の一般的な評価手法が与えられたことになり、今後その重要性が増すと考えている。

3．今後の研究の展望

超伝導LEDの成果によって、量子もつれの関係にある二つの光子を同時に生成できる可能性が見えてきた。本文でも述べたように、これまでの研究ではその動作原理を明確にする検討に時間が取られ、当初提案した量子ドットを用いた動作には至っていない。現在ニオブ電極から量子ドットまでn形半導体を経由して電子クーパー対を注入し、量子ドットで同様の効果を確認する検討を続けている。このために使用する量子ドットはInP基板上に成長した光ファイバー通信波長帯で発光するInAs量子ドットである。これまで、光ファイバー通信波長帯では低雑音で高効率な単一光子検出器がなかったこともあり、単一量子ドットとそこからの単一光子の発生に関する検討は遅れていた。しかし昨今、超伝導単一光子検出器の性能向上がめざましく、今後研究の進展が速くなると予想される。その金属埋め込み構造では光子取り出し効率の増大が示唆されており、今後定量的に評価するとともに、超伝導による光子対生成にも成果を生かしていく予定である。

4．資料

4.1　学術論文等

1) I. Suemune, H. Sasakura, Y. Hayashi, K. Tanaka, T. Akazaki, Y. Asano, R. Inoue, H. Takayanagi, E. Hanamura, J.-H. Huh, C. Hermannstaedter, S. Odashima, and H. Kumano: “Cooper-pair Raidative Recombination in Semiconductor Heterostructures: Impact on Quantum Optics and Optoelectronics” Japan. J. App. Phys. Vol. **51** (2012) 010114. (Selected Topics in Applied Physics on Superconductivity).

2) C. Hermannstädter, N. A. Jahan, J.-H. Huh, H. Sasakura, K. Akahane, M. Sasaki and I. Suemune: “Inter-dot Coupling and Excitation Transfer Mechanisms of Telecommunication Band InAs Quantum Dots at Elevated Temperatures” New J. Phys. Vol. **14** (2012) 023037.

3) H. Sasakura, C. Hermannstädter, S. N. Dorenbos, N. Akopian, M. P. van Kouwen, J. Motohisa, Y. Kobayashi, H. Kumano, K. Kondo, K. Tomioka, T. Fukui, I. Suemune, and V. Zwiller: “Longitudinal and Transverse Exciton Spin Relaxation in Single InP/InAsP/InP Nanowire Quantum Dots” Phys. Rev. B, Vol. **85** (2012) 075324.

4) Jae-Hoon HUH, Claus HERMANNSTÄDTER, Kouichi AKAHANE, Nahid A. JAHAN, Masahide SASAKI, and Ikuo SUEMUNE: “Silver Embedded Nano-Mesas for 1.55 mm Single Quantum Dot Emitters” Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 06FF12.

5) I. Suemune, H. Sasakura, Y. Asano, H. Kumano, R. Inoue, K. Tanaka, T. Akazaki, and H. Takayanagi: “Photon-pair Generation Based on Superconductivity” IEICE Electron. Express, **9**, 14 (2012) pp. 1184-1200 (**Review Paper**).

6) H. Nakajima, H. Kumano, H. Iijima, and I. Suemune: “Anomalous Dip Observed in Intensity Autocorrelation Function as an Inherent Nature of Single-photon Emitters”, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 161107.

7) M. Jo, M. Sato, S. Miyamura, H. Sasakura, H. Kumano, and I. Suemune: “Origin of the Blue-shift of Photoluminescence in a Type-II Heterostructure” Nanoscale Research Letters. **7** (2012) 654.

4.2 総説・解説・評論等

1) 末宗幾夫:「超伝導LEDの開発:超伝導効果による光子対発生」, ニュース, パリティ2012年10月号, pp. 38-41.
2) 末宗幾夫:「企業・大学の活性化と若い世代の教育制度について」 レーザー学会誌「レーザー研究」Laser Compass (巻頭言) 2012年、第40巻第10号 pp. 735-736.
3) 末宗　幾夫, 笹倉　弘理, 浅野泰寛, 熊野　英和:「超伝導による量子もつれ光子対源の可能性とその展望」応用物理, 第81巻, 12号(2012年, 12月) pp. 1029-1033.
4) 末宗幾夫:「超伝導による光子吸収・発光プロセスと量子からみ合い光子対生成」, 特集記事「物理科学この１年」, パリティ2013年1月号pp. 23-25.

4.3 特許

1) 末宗幾夫、赤崎達志「量子もつれ光子対発生素子」
出願番号：特願2012-089900
出願日：平成24年4月11日
2) 末宗幾夫、笹倉弘理、熊野英和、赤崎達志「量子もつれ光子対発生素子および量子もつれ光子対発生方法」
出願番号：特願2013-099881
出願日：平成25年5月10日

4.4 講演

ａ. 招待講演

1) I. Suemune: “Control of Photon Generation Processes in Semiconductor Nanostructures” Vth International School on Nanophotonics and Photovoltaics, March 30 to April 5, 2012, Phuket, Thailand.

2) I. Suemune and H. Kumano: “Fabrication and Control of Semiconductor Nanostructures for Efficient Photon emission and Extraction from Quantum Dots” Villa Conference on Interactions Among Nanostructures, April 16-20, 2012 Orlando, Florida, U SA, A07, pp. 40-41.

3) S. Odashima, H. Nakajima, and I. Suemune: “Growth of Semiconductor Quantum Dots by Metal Organic Molecular Beam Epitaxy and Control of Exciton Fine Structure Splitting for Controlled Photon Emitters” 2012 Collaborative Conference on Crystal Growth, December 11-14, 2012, Orlando, Florida, USA, A12.

4) I. Suemune: “Optical Design for High-efficiency Solar Cells” Energy Materials Nanotechnology (EMN) West Meeting, January 7-10, 2013, Houston, USA, C25, pp. 132-133.

ｂ. 一般講演

ｉ) 学会

1) I. Suemune: “Conversion of Light Propagation Direction for Highly Efficient Thin-film Solar Cells” 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, June 3-6, 2012, Austin, Texas, USA, EH4-A.
2) N. A. Jahan, C. Hermannstädter, P. Ahirwar, T. J. Rotter, G. Balakrishnan, H. Kumano, and I. Suemune: “Effect of Interfacial Misfit (IMF) Arrays on The Optical Properties of GaSb/AlGaSb Multiple Quantum Wells Grown on Buffer Free GaSb/GaAs Heterojunctions” Electronic Materials Conference 2012, June 20-22, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, USA, GG7.
3) H. Nakajima, H. Kumano, S. Odashima, and I. Suemune: “Charging and Discharging of Neutral Exciton State in a Single Quantum Dot Selectively Excited under Quasi-resonant Excitation”, 31th International Conference on the Physics of Semiconductors 2012, ETH Zurich, July 29-August 3, 2012.
4) H. Nakajima, H. Kumano, and I. Suemune: “General Photon Autocorrelation Function including Carrier Repopulation Process in Single-Photon Emitters”, 39th International Symposium on Compound Semiconductors, August 27-30, 2012, Santa Barbara, California.
5) S. Odashima, H. Nakajima, and I. Suemune: “ Fabrication of the Metal Slit Pattern for Angle Controlled Lateral Electric Field to InAs/GaAs QDs and Their Optical Properties”, 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2012) Oct. 30-Nov. 2, 2012, Kobe, Japan, 2P-11-40.
6) H. Kumano, H. Nakajima, N. Ishihara, and I. Suemune: “Extended Second-order Intensity Autocorrelation Function for the Precise Evaluation of Multi-photon contribution in a Single Photon Emitter” 3rd International Conference on Quantum Information and Technology (ICQIT 2013), January 16-18, 2013, Tokyo.
7) I. Suemune, J.-H. Huh, T. Asano, X. Liu, N. A. Jahan, H. Nakajima, K. Akahane, N. Kobayashi, H. Sasakura,

H. Kumano, M. Sasaki: “Photon extraction from semiconductors embedded in metal and coupling to optical fibers”, SPIE Photonic West 2013, Special Session on “Highly Efficient Photon Extraction from Semiconductors”, 2-7 February 2013, San Francisco [8619-1].

8) 熊野英和、中島秀朗、末宗幾夫:「光子統計評価における２次自己相関関数の一般化」2012年（平成24年）秋季第73回応用物理学関係連合講演会（平成24年9月11日- 9月14日，愛媛大学）11p-F1-13.

9) 浅野智也、中島秀朗、赤羽浩一、佐々木雅英、末宗幾夫:「InP/InGaAlAs選択エッチングによる半導体コーン構造の金属埋め込み表面平坦化の改善」2012年（平成24年）秋季第73回応用物理学関係連合講演会（平成24年9月11日- 9月14日，愛媛大学）11p-F2-13.

10) N. A. Jahan, X. Liu, K. Akahane, M. Sasaki, H. Kumano, and I. Suemune :「Reduction of Interdot Coupling and Photoluminescence Quenching in Telecommunication Band Low Density InAs Quantum Dots Grown on InP (311)B」2012年（平成24年）秋季第73回応用物理学関係連合講演会（平成24年9月11日-9月14日，愛媛大学）13p-G1-13.

11) 小田島聡、中島秀朗、末宗幾夫:「量子ドット横電場印加における角度制御型電極構造の作製と光学評価」2012年（平成24年）秋季第73回応用物理学関係連合講演会（平成24年9月11日- 9月14日，愛媛大学）11p-F1-14.

12) 竹本 亮，石原 渚，浅野 智也，末宗 幾夫：「金属-誘電体遮蔽半導体ピラー構造の微小光共振器作製」第４８回応用物理学会北海道支部学術講演会(平成２５年１月11-12日、釧路).

13) 根岸 洋介，小田島 聡，末宗 幾夫:「InGaAs埋込層組成変化によるInAs量子ドットの発光長波長化」第４８回応用物理学会北海道支部学術講演会(平成２５年１月11-12日、釧路).

14) 石原 渚，中島 秀朗，末宗 幾夫，熊野 英和：「単一光子光源の多光子発生確率の高精度評価」第４８回応用物理学会北海道支部学術講演会(平成２５年１月11-12日、釧路).

15) 浅野 智也， 小田島 聡，中島 秀朗， 末宗 幾夫:「光子取り出し効率向上に向けた金属埋め込み半導体コーン構造の作製とその評価」第４８回応用物理学会北海道支部学術講演会(平成２５年１月11-12日、釧路).

16) 笹倉弘理、劉祥明、小田島聡、熊野英和、武藤俊一、末宗幾夫:「単一モード光ファイバー直接接合型非古典光源の開発」2013年（平成25年）春季第60回応用物理学関係連合講演会（平成25年3月27-30日、神奈川工科大学）30p-D1-6.

17)X. Liu, T. Asano, S. Odashima, H. Sasakura, H. Kumano, I. Suemune :「An efficient single-photon source based on a metal-embedded nanocone structure incorporating an InAs quantum dot」2013年（平成25年）春季第60回応用物理学関係連合講演会(平成25年3月27-30日、神奈川工科大学）28p-G20-5.

ⅱ）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1) 熊野英和、中島秀朗、末宗幾夫:「単一光子光源評価のための強度自己相関関数の一般化-量子２準位における分布相関の効果-」電子情報通信学会　第２７回量子情報技術研究会（QIT27）2012年11月27日～28日。

4.5　共同研究

ｄ．受託研究（研究担当者、機関名、研究題目、研究期間）

1) 末宗幾夫、入江　宏、赤崎達志、NTT共同研究:「超電導単一光子検出器を用いたクーパー対発光再結合による同時発光量子もつれ光子対の光子相関測定」(2012年6月25日～2013年2月28日)

4.6　予算獲得状況

ａ．科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、研究期間）

1) 末宗幾夫、基盤研究Ｓ（2012～2016年度）固体光源から発生する光子対の量子もつれに関する研究とその量子情報応用

2) 熊野英和、基盤研究(B)（2012年度～2014年度）半導体ナノ構造中２準位系の共鳴エネルギー変動の研究

3) 熊野英和、大川情報通信基金（2012年度）微小金属鏡筒構造の導入による広帯域高効率量子情報通信用光源の開発

f．その他（研究担当者、機関名、研究課題、研究期間）

1) 末宗幾夫、総務省戦略的情報通信研究開発推進制度(SCOPE)（2011年度～2013年度）量子情報通信用高効率光ファイバー直接結合半導体量子ドット単一光子源の研究開発

4.7　受賞

1) 末宗幾夫: 第１０回APEX/JJAP編集貢献賞

4.8　社会教育活動

ａ．公的機関の委員

1) 末宗幾夫：日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第162委員会委員（2001年4月1日～現在）

2) 末宗幾夫:日本学術振興会光電相互変換第125委員会委員（2001年4月1日～現在）

ｂ．国内外の学会の主要役職

1) 末宗幾夫：電子情報通信学会　レーザ・量子エレクトロニクス研究専門委員会専門委員(平成７年5月20日～

現在）
2） 末宗幾夫：Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, Editorial Board（2005年12月～現在）
3） 末宗幾夫：電子情報通信学会　次世代ナノ技術に関する時限研究専門委員会専門委員（2004年５月～現在）
4） 熊野英和:（公社）日本応用物理学会人材育成委員（2012年 4月～現在）

ｇ．北大での担当授業科目（対象、講義名、担当者、期間）
1） 工学部、電子デバイス工学、末宗　幾夫、2012年4月1日～2011年9月30日
2） 工学部、応用数学Ⅱ演習、末宗　幾夫、2012年04月01日～2011年09月30日
3） 工学部、統計力学、熊野 英和、2012年04月01日～2012年09月30日
4） 工学部、電子情報工学実験、熊野 英和、2012年04月01日～2013年03月31日
5） 工学部、電子工学実験、笹倉 弘理、2012年04月01日～2013年01月15日

ｉ．ポスドク・客員研究員など
小田島聡
Claus Hermannstädter
劉 祥明

ｊ．修士学位及び博士学位の取得状況
・博士学位
1)Nahid Akhter Jahan: 「光通信波長帯半導体量子井戸・ドット・ダッシュにおける電荷キャリアのダイナミックスとルミネッセンス消光機構に関する研究
・修士学位
1) 浅野智也：「InAs量子ドットを用いた高効率なGaAs系単一光子源に関する研究」
2) 松田　恒祐：「ポアソン/サブポアソン光源由来の2光子発生と状態評価に関する研究」

ナノアセンブリ材料研究分野

教　授　中村貴義（東大院、理博、1997.4～）
准教授　野呂真一郎（京大院、工博、2004.7～）
助　教　久保和也（阪大院、工博、2010.10～）
博士研究員　Ye Hen-Gyun（2010.4～）、遠藤大五郎（2012.4～）
院　生　福原克郎(DC3)、劉　尊奇(DC3)、厳　寅男(DC2)、荒木瑞揮(MC2)、水谷純也（MC2)、吉竹理（MC2)、石橋秀則(MC1)、大島雄(MC1)、長谷川啓(MC1)、宮原正樹(MC1)、武藤雄一(MC1)

１．研究目標

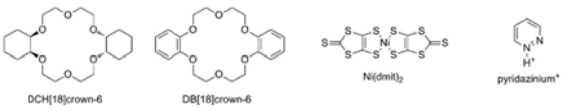
一つの分子が発現する機能は多様であり、分子が示す光・電子機能性、生理活性などに基づき、エレクトロニクス・材料・医薬など広範な分野での応用に供されている。一方、複数の分子が集合すると、それぞれの分子に起因する機能だけでなく、異種分子間の相互作用により、単一の分子では実現できない新たな機能発現が期待できる。我々の研究室では、ナノメートル領域で複数の分子が集合した“ナノアセンブリ”に着目し研究を進めている。分子の自己集積化過程を設計・制御することで新奇なナノアセンブリ構造を実現し、さらに集合体における協同現象を積極的に利用することで、単一分子では達成できない機能の発現を目指す。ナノメートル領域で設計されたナノアセンブリを周期的に配列した材料、すなわちナノアセンブリ材料は、多くの場合、単結晶の形態を有する。その構造と機能の相関を詳細に検討し、次代を担う新奇材料を開拓することが、我々の研究目標である。

２．研究成果

(a)　複合分子運動を示す超分子ローターによる誘電応答

超分子化学の手法を用いる事で、磁性や伝導性を有する機能性分子集合体の構造制御や物性の複合化が可能である。各種カチオンとクラウンエーテルが非共有結合性の分子間相互作用から形成する超分子集合体カチオン構造に着目し、生体分子系で見られる分子モーター構造を模倣した新規な分子ローター構造の設計とその機能開拓を行っている。

これまでに、Cs_2([18]crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$ や (anilinium)([18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$] 結晶における、[18]crown-6 分子の回転運動や、anilinium (ani$^+$) カチオンあるいは *m*-fluoroanilinium (*m*-Fani$^+$) カチオンの180°フリップーフロップ運動に関する報告を行った。例えば既に報告した(*m*-Fani$^+$)([18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$] 結晶では、anilinium カチオンのフリップーフロップ運動が、固体中で分極反転場を起こすことで強誘電体となることを見いだした。この反転エネルギーを制御することができれば、新たな物性制御手法を確立することができる。そこで本研究では、上述のフリップーフロップ運動のみならず、振り子運動や面内回転運動を伴う複合的な分子運動が可能な超分子カチオンによる物性制御を目指した開発を行った。結晶中における複合的分子運動の実現は、回転分子周りの結晶空間の精密設計が重要である。有機カチオンであるピリジニウムカチオン誘導体は、有機アンモニウムカチオンと同様、種々のクラウンエーテルと水素結合を介した超分子カチオンを形成することが可能である。そこで新たに、Flip-Flop運動、振り子運動、分子面内運動の複合的分子運動による双極子モーメントの反転が可能な pyridazinium$^+$カチオンを含む塩を合成した。このカチオンは、芳香環内に存在する二つの窒素原子による双極子モーメントを有する有機カチオンであり、*m*-Fani$^+$ と同様に結晶内でのフリップーフロップ分子回転運動による誘電応答を発現する可能性が高いだけではなく、振り子運動や分子面内運動による双極子モーメント反転の誘起が可能である。このカチオン部位は、*m*-FAni+のように分子内に置換基を持たない立体障害の極めて小さい回転子である。従って、会に対する障壁を減少させ、これまで不可能であった分子運動制御を実現できる可能性が高い。そこで (pyridazinium$^+$)(dicyclohexano[18]crown-6)$_2$[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**1**), および (pyridazinium$^+$)(dibenzo[18]crown-6)$_2$[Ni(dmit)$_2$]$^-$ ·2H_2O (**2**)を作製し、回転子周りにおける結晶空間の変化を比較する事で、発現する強誘電性を検証した。



結晶 **1** および **2** 中の１つの窒素原子は、N-H···O 水素結合を通じて、クラウンエーテルに存在する置換基により異なる構造の超分子カチオンを形成した（図１）。一方の窒素原子にも、クラウンエーテルと水素結合を介した相互作用が見られたが、シクロヘキサン環を有する結晶1は弱い水素結合しか形成しないのに対し、ベンゼン環を有する結晶2は、比較的強い水素結合を形成し、クラウンエーテルにより、分子回転に影響を及ぼす水素結合の強度を制御できることが示唆された。図2に、結晶**1**および **2**の、分子配列を示す。結晶**1**と**2**は、超分子カチオンと[Ni(dmit)$_2$]$^-$間に存在する静電的相互作用により安定なイオン性結晶を形成することがわかった。結晶 **2**は超分子カチオン近傍に結晶溶媒として

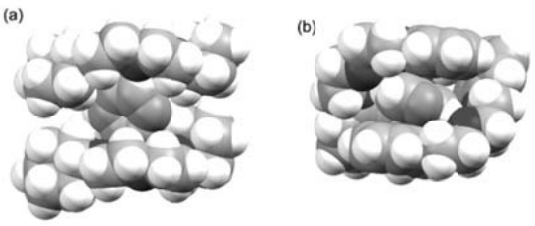


図１．結晶(a) 1, (b) 2の超分子カチオンの構造

水分子を二分子取り込んだ構造である。この溶媒分子は熱的に安定で、この結晶は室温でも安定に存在する。しかし、

窒素―酸素原子間の比較的強固な水素結合とクラウンエーテルがもつベンゼン環部位による立体障害のため、超分子カチオンの結晶内における分子運動が阻害されたため、結晶**2**は分子回転運動をほとんど示さなかった。一方結晶**1**は、(pyridazinium$^+$)(dicyclohexano[18]crown-6) 超分子カチオン内には、十分な回転空間が形成されていた。さらに結晶**1**は、pyridazinium$^+$の結晶内における熱揺動による双極子モーメントの反転が、誘電応答の異方性から明らかとなった。これは、フリップーフロップ運動と面内回転運動に対するRHF計算より得られた120 kJmol^{-1}および80 kJmol^{-1}という比較的小さな、超分子カチオンの回転ポテンシャルとも矛盾しない。本研究により、ヘテロ芳香環回転子による誘電応答の制御の可能性を明らかにすることができた。

結晶 **1** は、超分子化学の手法から設計された新規な誘電

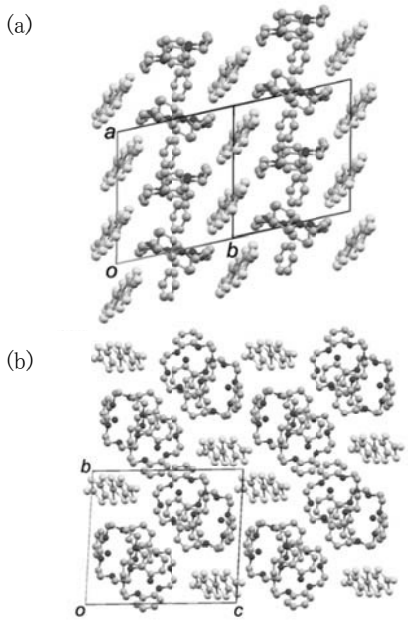


図２．結晶(a) 1, (b) 2のパッキング構造

体である。フリップーフロップ運動に加えて、分子面内回転運動に伴う複合的に大きな分子座標の変位が起こることに加えて、強誘電性を担う超分子ローター構造と磁性機能を担う金属錯体が共存している事から、今後、後述するマルチフェロイクス材料などへの展開が期待できる。

(b)　超分子ローター構造の分子性マルチフェロイクス材料開発への応用

上述の超分子化学的手法を用いた、磁性や伝導性を有する機能性分子集合体の構造制御や物性の複合化を応用し、分子性マルチフェロイクス材料の開発を進めている。マルチフェロイクスとは、強誘電性、強磁性、強弾性など複数の「強」的な物性が共存あるいは相関する物質を指す。なかでも、強誘電性と強磁性との相関は電気磁気効果と呼ばれ、磁場（電場）で電場(磁場)を制御できることから、マルチフェロイクス材料は次世代の記録素子として大きな注目を浴びている。例えば、現在コンピューターなどで用いられているメモリーは、大部分が強誘電性あるいは強磁性などの一つだけの秩序状態を利用したメモリーである。このメモリーにマルチフェロイクス材料を用いれば、一つのメモリーセルに対して最低でも二つ以上の情報を記録できるため、大幅な記憶容量の増加が期待できる。超分子ローター構造を利用した分子性マルチフェロイクス材料開発には、単結晶における対称性の制御、および強磁性発現部位の精密設計が不可欠である。上述のm-FAni+カチオンは*C*s対称の分子であるが、4位にメトキシ基を導入した3-fluoro-4-methoxy-anilinium$^+$は、キラルな*C*1対称をもつ分子であるため、回転子として導入すれば、強誘電性発現の必要条件となる対称心のない空間群をもつ単結晶を得られる可能性が高い。また、アニオン分子として強磁性を発現する可能性が高い、[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)$_3$]$^-$錯体を導入すれば、分子回転制御によるマルチフェロイクス実現の可能性が高くなる。そこで(3-fluoro-4-methoxy-anilinium$^+$)([18]crown-6)[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)$_3$]$^-$(acetone) (**3**)を作製し、単結晶における対称性ならびに強磁性発現を検証し、分子性マルチフェロイクス材料開発について検討した。結晶3における[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)$_3$]$^-$アニオンは、典型的な二次元ハニカム構造を構築していることがわかった。結晶3の磁化率の温度変化は、この二次元ハニカム構造に起因する、ワイス温度が＋8.24Kの、強磁性的挙動を示した。また、交流磁化率測定から、強磁性転移温度が5.5 Kであることがわかった。さら

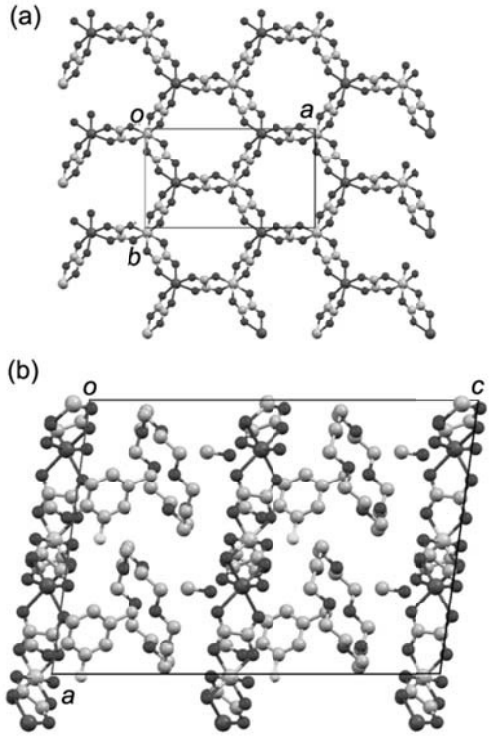


図３．(a) 結晶3における[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)$_3$]$^-$の二次元ハニカム構造、(b) 結晶3のパッキング構造

に、*m*-FAni$^+$と同様に、結晶 **3**中の窒素原子は、N-H···O 水素結合を通じて、クラウンエーテルと超分子カチオンを形成し、[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)$_3$]$^-$アニオンの二次元ハニカム構造と

カチオン層による相互層状構造を構築していた（図3(b)）。さらに、この結晶の空間群はカチオン分子キラルな分子を導入したことにより、強誘電性発現が期待できる*Cc*であった。従って、本研究の成果により分子性マルチフェロイクス材料開発の設計指針を得ることができた。

(c) 柔軟性金属錯体を用いた新規多孔性材料の開発

金属イオンと有機架橋配位子を自己集積させることによって得られる金属錯体は、構造の多様性・設計性・柔軟性に富んだ高結晶性の物質である。また、無機部品の金属イオンと有機部品の配位子が共存しているため、それぞれの特性を兼ね備えることが可能となる。そのため、様々な機能性物質（磁性、誘電性、光学特性、多孔性）の研究対象として注目されてきた。特に、均一なマイクロ孔を有する多孔性金属錯体はここ20年の間に急速に発展した分野であり、ゼオライト・活性炭に続く第３の多孔性材料として精力的に研究されている。本研究では、金属錯体の柔軟性に着目し、非多孔体－多孔体構造変化を利用した吸着分離材料の開発を試みた。

先行研究により、Cu-PF_6分極構造を持つ柔軟性１次元金属錯体 $[Cu(PF_6)_2(bpetha)_2]_n$（**4**，bpetha＝1,2-bis(4-pyridyl)ethane）が構造変化を伴いながらCO_2ガスを高選択的に吸着することを見出した。錯体**4**は、合成時にアセトン付加体$\{[Cu(bpetha)_2(acetone)_2]\cdot 2PF_6\}_n$（**4**⊃2acetone）として単離される。**4**⊃2acetoneにおいて、アセトン分子はCu(II)イオンのアキシャル位に弱く配位しており、このアセトン分子を除去することにより**4**が得られる。構造変化を伴う吸着挙動を詳細に解析するためには吸着前後における結晶構造情報が不可欠であるが、**4**の吸着前後における結晶構造を詳細に解析することは困難であった。そこで本年度は吸着前の構造解析が容易な柔軟性単核錯体をモデル錯体として合成し、詳細な吸着挙動の解析を試みた。$[Cu(A)_2(4\text{-methylpyridine})_4]_n$ (A = PF_6 (**5**) and CF_3SO_3 (**6**))を合成しその結晶構造を調べたところ、どちらもアキシャル方向に伸びた６配位八面体銅中心を有する単核構造を形成し、それらが密にパッキングすることにより空隙のないα型集積構造をとっていた（図4）。これらα型錯体の195KにおけるCO_2吸着特性を調べた結果、**5**はヒステリシスを伴った吸脱着を示し、**6**はCO_2をまったく吸着しなかった（図5）。**5**は空隙のないα型構造であることから、観測された吸脱着挙動は構造変化を伴ったゲート吸着であることが分かった。アニオンの違いによる吸着挙動の変化を明らかにするために、分子間相互作用の比較を行った。まず、$[Cu(A)_2(pyridine)_4]_n$ (A = PF_6 (**7**) and CF_3SO_3 (**8**))の原子座標を基に、静電ポテンシャルマッピングの計算を行った。**7**において、アニオンの負電荷は6つのフッ素原子上に非局在化していたのに対し、**8**のアニオンの負電荷は主に酸素上に局在化していた。以上の結果から、分子間静電相互作用の大きさは**7**<**8**であることが示唆される。次に分散力について着目すると、フッ素の電子分極率は酸素よりも小さいことから、分子間に働く分散力の大きさは**7**<**8**であると推測される。したがって、トータルの分子間相互作用はCF_3SO_3アニオンを有する**8**の方が大きいことが明らかとなった。一般にゲート吸着挙動におけるゲート圧力位置は、構造変化に必要なエネルギーと分子吸着に伴う安定化エネルギーのバランスによって決まる。錯体分子間相互作用が大きくなり錯体－吸着分子間相互作用が小さくなるとゲート吸着は起こりにくく、または起こらなくなる。以上の考察から、**8**において構造変化を伴ったゲート吸着が観測されなかったのは錯体分子間相互作用が強くなったことが主要因であると結論付けた。

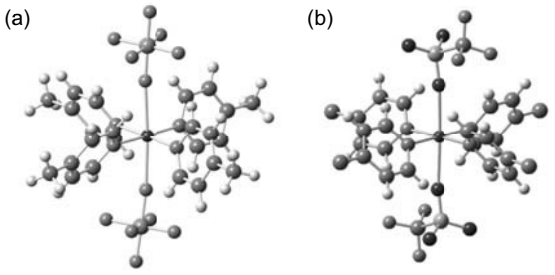


図４．錯体5（a）と6（b）の単核構造

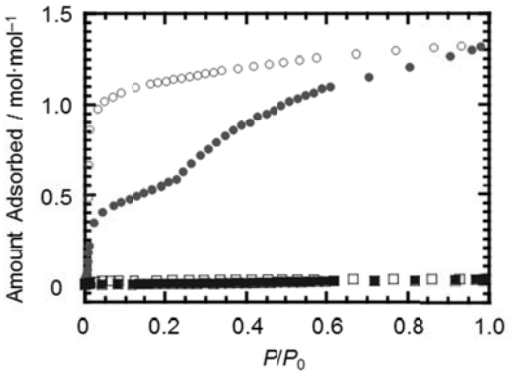


図５．195Kにおける錯体5（赤）と6（青）の二酸化炭素吸脱着等温線（filled symbols：吸着、open symbols：脱着）

３．今後の研究の展望

ナノアセンブリ材料として、（１）分子回転など結晶内における分子集合体の分子運動を積極的に利用した、強誘電体、マルチフェロイック材料の開拓を行うとともに、（２）柔軟な構造を持つ金属錯体を用いた新規多孔性材料の開発を進めてきた。いずれの材料系においても、分子集合体において分子の動的自由度を確保し、それを活用することが機能発現の鍵となっており、単一分子では実現し難い、分子集合体特有の性質を積極的に利用した材料系であるといえる。分子集合体を用いる最大の利点は、単一分子では達成できない分子間の相互作用や、多数の分子による協同現象に基づく機能を利用できる点である。さらに分子集合体の柔らかさ、すなわち共有結合で機能ユニットが繋がっていないために、ある程度分子間の相互作用を時空間的に制

御できることも大きな特徴である。今後も、このような分子集合体特有の機能に基づく材料の開拓を進めていく。

4．資料

4.1 学術論文等

1） N. Hoshino, Y. Yoshii, M. Aonuma, K. Kubo, *T. Nakamura and *T. Akutagawa, “Supramolecular Rotators of (Aniliniums)([18]crown-6) in Electrically Conducting [Ni(dmit)$_2$] Crystals”, Inorg. Chem., 51, 12968-12975 (2012).

2） N. Hoshino, K. Kubo, *T. Nakamura and *T. Akutagawa, “Crystal structures and magnetic properties of (4,4’-phenylazophenyl)diammonium(crown ethers)[Ni(dmit)$_2$]$_2$ crystals”, Dalton Trans., 41, 9297-9303 (2012).

3） K. Takahashi, N. Hoshino, K. Kubo, T. Nakamura and *T. Akutagawa, “Cation-anion packing and molecular motion in (m-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)2](CH3CN)0.25 crystals”, CrystEngComm, 14, 5235-5241 (2012).

4） D. Endo, *T. Akutagawa, K. Kubo, S. Noro, L. Cronin and *T. Nakamura, “Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[$PMo_{12}O_{40}$]$^{4-}$ Crystals”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 85, 305-315 (2012).

5） *S. Noro, K. Kubo and *T. Nakamura, “Synthesis and Crystal Structure of a One-dimensional Cu(II) Coordination Polymer Bridged by Inorganic CH3SO3- Anions Using Werner-type Cu(II) Complexes as Building Blocks”, Chem. Lett., 41, 772-773 (2012).

6） *Q. Ye, P.-P. Shi, Z.-Q. Chen, *T. Akutagawa, S. Noro and T. Nakamura, “Flexible cis-Cyclohexane-1,4-diammonium Ion in Magnetic [Ni(dmit)$_2$] Crystals”, Eur. J. Inorg. Chem., 3732-3739 (2012).

7） *R. Tsunashima, T. Matsumoto, N. Hoshino, W. Niiho, M. Kumura, K. Kondo, Y. Suyama, Y. Nishioka, J. Kawamata, S. Noro, T. Nakamura, T. Akutagawa and *K. Ishiguro, “Incorporation of cationic electron donor of Ni-pyridyltetrathiafulvalene with anionic electron acceptor of polyoxometalate”, Dalton Trans., 10060-10064 (2012).

8） *S. Noro, K. Fukuhara, K. Kubo and *T. Nakamura, “Synthesis, Crystal Structure, and Adsorption Properties of Werner-Type Cu(II) Complex [Cu(CF_3SO_3)$_2$(4-methylpyridine)$_4$]”, Chem. Lett., 41, 1314-1316 (2012).

9） *Q. Ye, P.-P. Shi, Z.-Q. Chen, *T. Akutagawa, S. Noro and T. Nakamura, “[Ni(dmit)$_2$]$^-$ salt with flexible supramolecular cation rotator”, Inorg. Chem. Commun., 20, 219-224 (2012).

4.2 講演

招待講演

ｉ）国際学会

1） S. Noro “Synthesis and characterization of porous copper(II) coordination compounds with inorganic fluorinated anions” iCeMS-ERATO Symposium -New Dimensions of Functional Coordination Frameworks-, Kyoto (2012-7).

2） T. Nakamura, M. Yoshitake, K. Kubo and S. Noro “Molecular Multiferroics Based on Supramolecular Rotators” 8th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-VIII) & 22nd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXII), Xi’an, China (2012-10).

一般講演

ｉ）学会

1） S. Noro, K. Kubo and T. Nakamura : “Concurrent presence of high selectivity and easy regeneration for adsorption of carbon dioxide in two-dimensional Cu(II) porous coordination polymer decorated with polar anions”, International Association of Colloid and Interface Scientists Conference (IACIS2012), 仙台 (2012-05).

2） 水谷 純也、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 電荷分極型中性配位子による軽金属錯体の構造多様化の試み、日本化学会北海道支部2012夏季研究発表会、旭川 (2012-08).

3） 劉 尊奇、久保 和也、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : 3-fluoro-4-methylanilinium/[18]crown-6誘導体超分子カチオンを含む[Ni(dmit)$_2$]塩の結晶構造と物性、日本化学会北海道支部2012夏季研究発表会、旭川 (2012-08).

4） 吉竹 理、久保 和也、遠藤 格、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : 二次元ハニカム[MnCr(oxalate)$_3$]$^-$層間に超分子ローター構造を取り込んだ結晶の構造と物性、日本化学会北海道支部2012夏季研究発表会、旭川 (2012-08).

5） 巌 寅男、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義 : 結晶内における(3-fluoroadamantylammonium)([18]crown-6)超分子の分子回転、日本化学会北海道支部2012夏季研究発表会、旭川 (2012-08).

6） 荒木 瑞輝、野田 祐樹、久保 和也、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : 希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体 (M = Tb, Dy, Er) 保護による金ナノ粒子集合体の伝導および磁気的挙動変化、日本化学会北海道支部2012夏季研究発表会、旭川 (2012-08).

7） K. Kubo, T. Nakamura, S. Noro, T. Akutagawa : “Crystal Structures and Physical Properties of [MnIICrIII(oxalate)$_3$]$^-$

Salts with Supramolecular Rotators ", IUMRS-ICEM 2012, 横浜 (2012-09).

8) K. Kubo, T. Nakamura, S. Noro, T. Akutagawa : "Dielectric Properties Associated with Molecular Motions in (anilinium)(benzo[18]crown-6) $[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)_3]^-$ Ferromagnetic Complex", 40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spain (2012-09).

9) K. Fukuhara, S. Noro, K. Kubo and T. Nakamura : "Adsorption Properties of Porous Copper Coordination Polymer with Heterogeneous Fluorinated Inorganic Anions", 40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spain (2012-09).

10) M. Yoshitake, K. Kubo, T. Endo, S. Noro, T. Akutagawa and T. Nakamura : "Structure and dielectric properties of a supramolecular rotator in (*m*-fluoronilinium$^+$)(dicyclohexano[18]crown-6)$[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)_3]$", 40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spain (2012-09).

11) 久保 和也、中村 貴義、野呂 真一郎 : 非対称金属ジチオレン錯体 $[(ppy \text{ or } bpy)M(dithiolene)]^n$ (M = Pt, Au; n = 0 or -1)による分子性導体構築とその物性評価、錯体化学会第62回討論会、富山 (2012-09).

12) 水谷 純也、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 電荷分極型中性配位子を有する多孔性軽金属錯体の合成と構造、錯体化学会第62回討論会、富山 (2012-09).

13) K. Fukuhara, S. Noro, K. Kubo and T. Nakamura : "Rational Synthesis of Copper Complexes Bridged by Inorganic Anions Using an Anion Mixing Method"、錯体化学会第62回討論会、富山 (2012-09).

14) 久保 和也、中村 貴義、野呂 真一郎、芥川 智行 : $(adamantylammonum)_2(benzo[18]crown\text{-}6)_2[Pd(dmit)_2](acetone)_2$の構造と物性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

15) 石橋 秀規、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : メタンスルホン酸アニオンを含む4,4'-ビピリジン架橋型金属錯体の合成と吸着特性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

16) 武藤 雄一、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 含フッ素アニオンを有する二次元層状水酸化銅の合成と物性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

17) 長谷川 啓、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 多孔性２次元Cu金属錯体の飽和・不飽和化水素吸着特性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

18) 遠藤 大五郎、芥川 智行、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義 : クラウンエーテルサイズによる (2-aminoanilium)(crown ether)$\{PMo_{12}O_{40}\}^{4-}$配列の変化、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

19) 中川 翔太、久保 和也、坂井 賢一、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : (*m*-bromoanilium$^+$)(dibenzo[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]^-$ 結晶の構造と物性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

20) 大島 雄、久保 和也、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : *m*-fluoroanilium/dicyclohexaco[18]crown-6 超分子カチオンを含む$[Ni(dmit)_2]$塩の結晶構造と物性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

21) 宮原 正樹、久保 和也、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : $(DABCO)^{2+}[Ni(dmit)_2]_2(CH_3CN)_2$の結晶構造と物性、第6回分子科学討論会、東京 (2012-09).

22) K. Kubo, T. Nakamura, S. Noro, T. Akutagawa : "Crystal Structure and Physical Properties of (3-Fluoro-4-Methoxy-Anilinium+)([18]Crown-6)-$[Mn^{II}Cr^{III}(oxalate)_3]^-$ Salt ", IUPAC 8th International Conference on Novel Materials and Synthesis, 西安, 中国 (2012-10).

23) K. Kubo, T. Nakamura, S. Noro, T. Akutagawa : "Conducting and Magnetic Properties of Assemblies of Gold Nano-Particles Stabilized by Phthalocyanine Double Decker Type Metal Complexes with Rare-Earth Metals (M = Tb,Dy,Er) ", The 13th International Conference on Molecule-based Magnets , Orlando, USA, (2012-10).

24) Y. Muto, S. Noro, K. Kubo and T. Nakamura : "Synthesis and Properties of Two-Dimensional Layered Copper Hydroxides with Fluorinated Anions", The 13th RIES-Hokudai International Symposium 律 ″ritsu″, 札幌 (2012-12).

25) Y. Ohshima, K. Kubo, S. Noro and T. Nakamura : "Crystal Structure and Physical Properties of (*m*-fluoroanilinium)(dicyclohexano[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2]$ ", The 13th RIES-Hokudai International Symposium 律 ″ritsu″, 札幌 (2012-12).

26) 久保 和也、中村 貴義、野呂 真一郎、芥川 智行 : 有機アンモニウム系カチオン/クラウンエーテル誘導体からなる超分子カチオンをもつ$[Pd(dmit)_2]^{n-}$ ($0 < n < 2$) アニオン塩の構造と物性、日本化学会第93春季年会 (2013)、滋賀県草津市 (2013-03)

27) 武藤 雄一、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 含フッ素アニオンを含む二次元層状水酸化銅の吸着特性、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

28) 高橋 仁徳、星野 哲久、野呂 真一郎、中村 貴義、芥川智行 : 極性配位子を持つPaddle-Wheel 型銅二核錯体のH_2O吸着に伴う誘電性および磁性変化、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

29) 石橋 秀規、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 二種類の類似無機アニオンが共存した4,4'-ビピリジン架橋型銅錯体の合成とガス吸着特性、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

30) 長谷川 啓、野呂 真一郎、久保 和也、中村 貴義 : 単座ピリジン誘導体配位子を有する二次元多孔性Zn錯体の合成と結晶構造、日本化学会第93春季年会(2013)、草津 (2013-03).

31) 宮原 正樹、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義 :

DABCO-[Ni(dmit)$_2$]$^-$ 結晶におけるプロトン化状態の制御、日本化学会第93春季年会(2013)、草津 (2013-03).

３２)吉竹 理、久保 和也、杉原 寛之、鈴木 康孝、川俣 純、芥川 智行、野呂 真一郎、中村 貴義：(*m*-fluoroanilinium)(dicyclohexano[18]crown-6)超分子カチオンと[MnCr(oxalate)$_3$]からなる錯体結晶の極性構造、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

３３）厳 寅男、芥川 智行、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義 : naphthalene-1-aminium)(benzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]結晶の構造と物性、日本化学会第93春季年会(2013)、草津 (2013-03).

３４）大島 雄、久保 和也、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 : (4-aminopyridinium)(dicyclohexano[18]crown-6)超分子カチオンを含む[Ni(dmit)$_2$]塩の結晶構造と物性、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

３５）中川 翔太、久保 和也、坂井 賢一、野呂 真一郎、芥川 智行、中村 貴義 :(*m*-bromoanilinium$^+$)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$]$^-$の構造と物性、日本化学会第93春季年会 (2013)、草津 (2013-03).

３６）遠藤 大五郎、久保 和也、野呂 真一郎、中村 貴義：フルオロアニリン誘導体と*p*-トルエンスルホン酸からなる塩の結晶構造と物性、日本化学会第93春季年会(2013)、草津 (2013-03).

4.3 共同研究

ｄ．受託研究

１）野呂真一郎、戦略的創造研究推進事業　さきがけ（科学技術振興機構)、「「フェイク分子」法による多孔性金属錯体空間の超精密ポテンシャル制御とオンデマンド二酸化炭素分離機能発現」、2011年度～2014年度：本研究は、分子固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、CO_2吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、極めて高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料を創製し、低エネルギーコスト・高選択的かつ大量にCO_2を分離することができる“オンデマンドな完全CO_2吸着分離”の実現をめざす。

２）野呂真一郎、グリーンサステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発　化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発（NEDO)、「気体原料の高効率利用技術の開発」、2010年度～2012年度：本研究では、気体原料から化学品原料を得るための技術開発(触媒及び分離材料開発）を行う。

4.4 予算獲得状況

ａ．科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

１） 中村貴義、基盤研究B、分子ローター型強誘電体の開拓（2011～2013年度）

２） 中村貴義、新学術領域研究、希土類フタロシアニンを介した金ナノ粒子間の量子伝導制御(2011～2012年度)

３） 中村貴義、挑戦的萌芽研究、確率共鳴現象を利用した人工分子モーターの実現（2011～2013年度）

４） 野呂真一郎、基盤研究C、電荷分離型中性配分子を利用した多孔性軽金属錯体の構造多様化（2012～2014年度）

５） 野呂真一郎、特別研究員奨励費、固相分子ローター構造に基づく複合強誘電物質の開拓（2011～2012年度）

６） 久保和也、若手研究B、非対称型金属錯体を用いた常圧化ゼロギャップ物質の開発（2012～2013年度）

ｆ．その他

１）野呂真一郎（日立製作所共同研究）:「高選択性と高触媒活性能を両立した二酸化炭素分離吸着触媒材料の開発」、2012年度

4.5 受賞

１）野呂真一郎：平成24年度錯体化学会研究奨励賞、「Host Materials Based on Metal Complexes with New Combination of Building Blocks」、2012年9月

4.6 社会教育活動

ｇ．北大での担当授業（対象、講義名、担当者、期間）

１）環境科学院、電子材料科学特論、中村貴義、野呂真一郎

２）環境科学院、環境物質科学実習II、中村貴義、野呂真一郎、久保和也

３）環境科学院、環境物質科学論文購読I、中村貴義、野呂真一郎、久保和也

４）環境科学院、環境物質科学論文購読II、中村貴義、野呂真一郎、久保和也

５）環境科学院、環境物質科学特別研究I、中村貴義、野呂真一郎、久保和也

６）環境科学院、環境物質科学特別研究II、中村貴義、野呂真一郎、久保和也

７）環境科学院、分子環境学特論III、久保和也

８）全学教育、化学II、中村貴義

ｉ．ポスドク・客員研究員など

・ポスドク（2名）

１）Ye Hen Gyun（日本学術振興会外国人特別研究員）

２)遠藤大五郎（非常勤研究員）

ｊ．修士学位及び博士学位の取得状況

・修士課程（2名）

１） 水谷純也

２） 吉竹理

・博士後期課程（2名）

１）福原克郎

２）劉尊奇

・博士論文

1）福原克郎：Synthesis and Evaluation of CO_2 Adsorption Properties of Porous Copper Complexes with Inorganic Anion Ligands

2）劉尊奇：超分子カチオンー金属錯体単結晶における複合分子運動の探索と機能発現

連携研究部門

研究支援部

理研連携研究分野

客員教授　田中拓男（阪大院、博士（工学）、2010.4～）
特任助教　　石田周太郎（名大院、博士（工学）2013.1～）
博士研究員　横田幸恵（北大院、博士（情報科学）、
2011.4～）

１．研究目標

本連携研究では、ナノスケールの人工構造体と光波との相互作用を利用して、「光を止める」、「光を閉じ込める」、「光の波長を変える」といった光の性質を自由自在に操作できる新しい光制御技術の開発を行い、それを利用して、全く新しい原理に基づく、高効率光電変換デバイスや光触媒材料、新奇光量子デバイスの創成を目指す。

近年、ナノスケールの構造を利用して、光の振る舞い／伝搬を制御する新しい技術が活発に研究されている。これは、バルク体や薄膜といった単純な物質と光との相互作用だけを取り扱っていた従来の光制御技術と異なり、光の波長オーダーもしくはそれ以下の構造を人工的に物質に導入することで、より自在に光の振る舞いを制御しようとする技術で、フォトニック結晶や微小共振器による光制御、プラズモニック・メタマテリアルといった技術がそれらを代表している。

理化学研究所の研究室では、最近このプラズモニック・メタマテリアルを研究テーマの中心に設定し、理論解析と実験の両面から全く新しい光制御物質の研究を進めている。メタマテリアルとは、ナノサイズの金属構造体から構成される一種の人工物質であり、この研究では、ナノ金属と光との相互作用を利用することで物質の光学特性を人工的に制御し、これが生み出す新しい光学現象を利用することで、光を自由自在に制御することを目的としている。このメタマテリアルの面白さは、その光学特性が人工的にデザインした金属の形・構造によって制御できる点で、その構造をうまく設計することで、「負の屈折率」を持つ物質や数百万という巨大な屈折率を持つ物質、光の磁場に応答する物質など自然界の材料ではあり得ないような物質を人工的に作り出す事ができることである。

金属微粒子と光との相互作用を取り扱う金属光学は古くから研究されている分野であるが、それらは金属薄膜やナノ金属微小球、周期構造といった単純な形状のものを取り扱うに留まっており、複雑にデザインされた金属構造体との相互作用を取り扱うことはできなかった。これは技術的にそのような複雑な金属構造体を加工することができなかったことが原因である。最近、微細加工技術の大幅な進展によってこの状況が変化し、ナノメートルオーダーの分解能で金属構造体を加工することが可能となり、デザインされた金属微小構造体と光波との相互作用がはじめて現実的な研究課題として研究者に認識されるようになった。つまり、この分野は、「昔からその重要性は認識されていたものの取り扱うことができなかった分野で、今だからこそ実際に取り組むことができるようになった」光科学における重要分野の１つである。そしてこの技術を積極的に利用することによって、光を止める、ある場所に閉じ込めるといった、これまでの光学の常識を超えた光制御技術が現実になる。例えば、ナノ構造をもつ３次元金属体に光を照射すると、光はその内部に浸透するが、樹海に迷い込んだ人間のように、二度と物質表面に帰ってくる事はできず、金属内部で反射・散乱を繰り返すうちに、光のエネルギーは全て金属構造体の方（実際には、金属中の自由電子の振動であるプラズモン）へ移行する。まさに、一度光を捕まえると二度と離さない光の閉じ込めが実現できる。これを太陽電池の表面に付加することで、表面反射によって光のエネルギーが逃げてしまうことを防ぐことができ、大幅な光電変換効率の向上が期待できる。

理研のチームは、これまで立体的なナノ金属構造と光波との相互作用を正確に記述する理論的解析技術を元に、主に赤外～可視光で動作するプラズモニック・メタマテリアルに最適な材料選定や構造設計方法を世界に先駆けて明らかにし、さらにこれを用いた新奇光機能デバイスの提案を行ってきた。また、メタマテリアルを構成する３次元ナノ金属構造体を直接加工するレーザー加工法を開発して、実験を通してその有効性を実証してきた。このレーザー加工法は、世界的にオンリーワンの技術として、プラズモニクスやメタマテリアルのコミュニティで世界的に認知されている。一方、本連携研究室のパートナーである北大電子研の三澤、笹木両教授のグループは、高分子の３次元加工や電子線リソグラフィー法を用いた２次元金属構造体のトップダウン加工技術については世界トップレベルの技術を持っている。さらに、高分子の改質や光化学反応など光反応性物質に関する知識と経験も深く、近年では、光子−分子間の結合を４～５桁増強できるという成果を発表している。本連携研究室では、これら２つのグループが持つ技術を相補的に活用し、両者が共同で研究を実施することで、ナノの構造体を使って光を自在に操る技術を付加した従来とは全く異なる原理に基づく超高率光電変換デバイスの実現を目指す。

このような研究を効率良く実行するには、材料物性の知識だけでも、また純粋な光学技術の知識だけでもだめで、電磁気学的理論解析技術、光学材料合成技術、マイクロ／ナノ加工技術、量子光学理論などさまざまな分野の技術を融合させることが必要である。理研田中メタマテリアル研究室が持つナノ光学に関する知識と経験に、北大電子研三澤研究室、笹木研究室の光機能材料、光化学反応、トップダウン型加工技術等を融合・連携させ、これを新しい光エネルギー変換デバイスの高効率化といったテーマに応用して理論解析と実験を通してその有効性を実証する。

２．研究成果

本研究では、プラズモニック・メタマテリアル技術を用いて、金のみから構成される光捕捉素子の実現を目指し、そのプロトタイプの試作を行った。このような素子を実現するには、人工的にデザインしたナノメートルスケールの形状を正確に加工することが必要である。そこで本研究では、半導体微細加工技術を用いて図 1(a) に示すような屈曲したロッド形状を持つ金ナノロッド構造体を固体基板上に作製し、それらの光学特性について明らかにした。

金ナノ構造体は、ガラスまたはサファイアの基板上に電子線リソグラフィー／リフトオフ技術により作製し、その光学特性を比較した。光学特性は顕微フーリエ変換赤外分光器を用いて消光スペクトルを測定した。

図１(a)に示す湾曲金ナノロッド構造に無偏光の光を照射すると、2つのピーク(1000nm、1750nm)からなる消光スペクトルが得られた（図1(b)）。それぞれのピークは偏光方向に依存しており、図1(c)の横方向（H）の偏波に対しては1000nmにピークが観察され、縦方向（V）の偏波に対しては1750nmに共鳴ピークが観察された。また、湾曲金ナノロッドの縦横方向の射影長さ、弧長、ならびに弧長半分に対応する長さを持つ4種類の金ナノロッドを作製した。4種類の金ナノロッドも同様に消光スペクトルを計測したところ、ロッドの短軸ならびに長軸の長さに起因する２つのピークを持つスペクトルがそれぞれの試料から得られた。これらのスペクトルを比較した結果、湾曲金ナノロッドは縦方向（V）の偏波に対しては、構造の投影長さ（h）ではなく、弧長（l）と同じ長さを持つ金ナノロッドのピークと同じ共鳴ピークが得られるのに対し、横方向（H）の偏波に対しては、構造の弧長（l）の半分に等しい共鳴ピークが観測された。

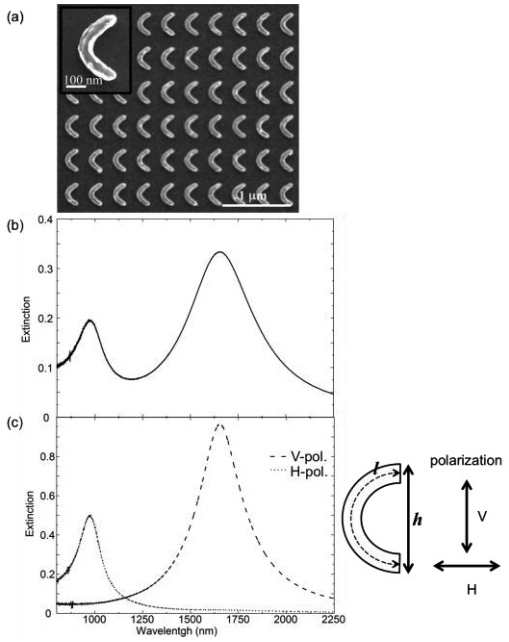


図１．作製した湾曲金ナノロッド構造の(a)電子顕微鏡像、(b)消光スペクトル（無偏光）、(c)消光スペクトルの偏光依存性

３．今後の研究の展望

今後は、湾曲金ナノロッド構造を用いて光を効率的に捕集するために、構造形状と構造配置によるプラズモン共鳴カップリング効果について詳細に検討を行う。特にナノギャップを有する湾曲金ナノロッド構造のダイマー構造や湾曲金ナノロッド構造とナノロッド構造のハイブリッド構造を作製し、赤外～可視～紫外の分光計測による光学特性の評価、ならびに計算機を用いた電磁界計算を通して最適な構造設計を行い、高効率光電変換素子に向けた新しい光機能デバイスの開発を目指す。特に、広範囲に拡がる太陽光スペクトルを効率良くエネルギー変換するために、高いQ値を持ったプラズモニック共振器を利用して効率良く光子を補足し、光電変換材料との相互作用時間を拡大して変換効率を向上させるデバイスにフォーカスを絞って研究を行う予定である。

４．資料

4.1　学術論文等

１）R. W-Tamaki, A. Ishikawa, and T. Tanaka, “Blue shift of plasmonic resonance induced by nanometer scale anisotropy of chemically synthesized gold nanospheres”, Appl. Phys. Lett., **102**, 43110 (2013).

２）A. Ishikawa and T. Tanaka, “Three-Dimensional Plasmonic Metamaterials and Their Fabrication Techniques”, IEEE JSTQE, **19**, 3, 4700110 (2013).

３）S. Myoga, T. Amemiya, A. Ishikawa, N. Nishiyama, T. Tanaka, S. Arai, “Carrier Concentration Dependent Resonance Frequency Shift in a Metamaterial Loaded Semiconductor”, J. Opt. Soc. Am. B, **29**, 8, 2110-2115 (2012).

４）R. W-Tamaki, A. Ishikawa, T. Tanaka, T. Zako, and M. Maeda, “DNA-Templating Mass Production of Gold Trimer Rings for Optical Metamaterials”, J. Phys. Chem. C, **116**, 28, 15028-15033 (2012).

５）K. Aoki, K. Furusawa, and T. Tanaka, “Magnetic assembly of gold core-shell necklace resonators”, Appl. Phys. Lett., **100**, 181106 (2012).

4.2　総説・解説・評論等

１）T. Tanaka, “Plasmonic metamaterials”, IEICE Electronics Express (ELEX) **9**, 2, 34-50 (2012). 田中拓男, ″メタマテリアルと新しい光デバイスへの可能性,″ MATERIAL STAGE **12**, 9, 4-6 (2012).

２）田中拓男、「メタマテリアル」、画像ラボ、23(6)、77-82 (2012).

３）田中拓男, 「プラズモニック・メタマテリアル」、 表面科学 33, 4, 197-202 (2012).

４）田中拓男、“光メタマテリアル”、現代化学, 494, 44-47 (2012).

4.3 講演

a. 招請講演

i）学会

1）田中拓男*、「光メタマテリアルのための金属ナノ構造の作製技術」、日本化学会第93春季年会、立命館大学 (2013-03).

2）T. Tanaka*, “Towards three-dimensional isotropic metamaterials”, CIMTEC2012, Montecatini Terme, Italy (2012-06).

3）T. Tanaka* and K. Aoki, “Self-organized assembly of three-dimensional metamaterials”, ICNP2012, Peking University, Beijin, China (2012-05).

4）T. Tanaka*, “Self-organized assembling of three-dimensional plasmonic metamaterials”, META’12, Paris, France (2012-04).

ii）研究会・シンポジウム・ワークショップ

1）横田幸恵、「湾曲金ナノロッド構造のプラズモン特性」、北大情報系若手連携シンポジウム、北海道大学 (2013-03).

2）田中拓男*、「プラズモニック・メタマテリアルの作り方」、表面科学技術研究会2013 光の常識を覆すものづくり ナノ表面と光の相互作用、神戸大学 瀧川記念学術交流会館 (2013-01).

3）田中拓男*、「光メタマテリアルとその加工技術」、新化学技術推進協会講演会 電子情報技術部会・ＭＥＭＳ分科会 (2012-11).

4）田中拓男*、石川 篤、「光メタマテリアルの加工技術」、第３１回マイクロファブリケーションシンポジウム& 第６回超精密(ELID)技術会議 (2012-10).

5）T. Tanaka*, “Self-organized assembling techniques for 3D metamaterials”, RIKEN-Tsinghua University Joint Symposium, Tsinghua Univ., Beijing, China (2012-10).

6）田中拓男*、「メタマテリアル－光を操り，光と遊ぶ」、理化学研究所 2012年度 科学講演会、丸ビルホール (2012-09).

7）田中拓男*、「メタマテリアル，光学特性とその応用」、日本技術士会化学部会講演会 (2012-07).

8）田中拓男*、「光メタマテリアル」、大阪科学技術センター フォトニクス技術フォーラム 次世代光学素子研究会、大阪科学技術センター (2012-07).

9）T. Tanaka*, “Self-organized assembling techniques for optical metamaterials”, The 2nd Japan-Korea Metamaterials Forum, Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan (2012-06).

10）W. Kubo* and T. Tanaka, “Plasmonic Nanostructures Fabricated by Nanocoating Lithography”, The 2nd Japan-Korea Metamaterials Forum, Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan (2012-06).

11）田中拓男*、「光メタマテリアル」、電子情報通信学会次世代ナノ技術に関する時限研究専門研究会 材料デバイスサマーミーティング2012、機械振興会館 (2012-06).

12）田中拓男*、「光メタマテリアル」、三菱レイヨン講演会 (2012-06).

13）田中拓男*、「メタマテリアルとバイオテンプレートと国際学界（META12）参加報告」、バイオテンプレート研究会第２回講演会、百年記念会館、東工大 (2012-04).

iii）コロキウム・セミナー等・その他

1）田中拓男*、「プラズモニック・メタマテリアル」、日本オプトメカトロニクス協会セミナー 基礎からよく分かる「ナノ領域の光学」入門、機会振興会館(2013-03).

2）田中拓男*、「光メタマテリアル － あり得ない光学材料」、光交流会(2012-10).

3）田中拓男*、「光メタマテリアルをめざして」、電気学会フォトスピントロニクス委員会、日本大学(2012-07).

4）田中拓男*、「プラズモニック・メタマテリアル～光を自由に操る新材料～」、三鷹ネットワーク大学 科学宅配塾企画協力講座“大人のための先端科学講座”、三鷹 (2012-06).

5）田中拓男*、「メタマテリアルの基礎と応用」、光産業技術振興協会 マンスリーセミナー (2012-05).

b. 一般講演

1）横田幸恵*、田中拓男、「湾曲金ナノロッドと金ナノロッドのプラズモン特性」、第60回応用物理学会学術講演会講演、神奈川工科大学 (2013-03).

2）T. Tanaka*, “Self-organized assembly of metamaterials”, 第73回応用物理学会秋季学術講演会 OSA Joint Meeting (2012-09).

3）横田幸恵*、田中拓男、「湾曲金ナノロッドのプラズモン光学特性」、第73回応用物理学会秋季学術講演会 (2012-09).

4）Y. Yokota* and T. Tanaka, “Plasmonic properties of curved gold nanostructures”, The 2nd Japan-Korea Metamaterials Forum, Epocal Tsukuba, Tsukuba, Japan (2012-06).

4.4 予算獲得状況

a. 科学研究費補助金（研究代表者、分類名、研究課題、期間）

1）田中拓男、新学術領域研究、共振型３次元メタマテリアルの作製と機能評価 (2010～2014年度) .

2）田中拓男、基盤研究(A)、紫外プラズモニック・メタマテリアル (2010～2012年度).

3）横田幸恵、若手研究(B)、金属ナノ周期構造を用いた波長変換素子の構築 (2012～2013年度).

4.5 社会教育活動

a. 公的機関の委員

1）田中拓男：光産業技術振興協会動向調査委員会委員 (2008年4月1日～)

2）田中拓男：日本学術振興会第151委員会企画委員 (2010年4月1日～)

ニコンイメージングセンター

教　授　根本知己（東工大院、博士(理学)、2012.03～）
准教授　松尾保孝（北大院、博士(工学)、2012.03～）
特任助教　大友康平（東北大院、博士(薬学)、2012.06～）
技術職員　小林健太郎（北大院、博士(理学)、2012.03～）

１．研究目標

近年になって蛍光バイオイメージング技術の必要性が増大し、そうした需要に呼応して遺伝子導入技術、蛍光タンパク質をはじめとする分子マーキング技術や機能指示薬の作成技術も大きく向上している。また顕微鏡やカメラなどの各種機器の性能も、飛躍的な上昇を遂げている。しかしながら、これらの最新技術・機器を用いれば、誰でも即座に優れたデータを得ることができる訳ではないところに、バイオイメージング技術の難しさがある。

そこでニコンイメージングセンターは、北海道大学にとどまらず日本全国の研究者が最新の生物顕微鏡を利用できる施設として、平成18年にニコンインステック社をはじめとした多数の協賛企業の協力による寄附研究部門として設立された。そして平成24年度より研究所の研究支援部の一部門として活動している。研究者と企業の双方と緊密な連絡を取り合うことでニーズとシーズを結びつけ、利用者の要望を速やかに反映させたバイオイメージングに関する更なる技術改良や新技術開発、およびその生物学研究への応用を推進し、そして本学と顕微観察技術の関連企業との連携強化、ならびに本学における教育研究の量と質の充実や活性化や国際的な交流を目指している。

以上の目的を達成するため、以下に掲げる項目に沿った活動を行っている。

１．最先端の顕微鏡とイメージング関連機器を設置し、基礎研究の環境を提供する。
２．顕微鏡に馴染みのない研究者からハイエンドユーザーまで、さまざまなレベルに合わせて顕微観察法のトレーニングコースを行う。
３.バイオイメージングの知識と技術の習得を目的として、専属スタッフがイメージング操作の指導を行う。
４．顕微鏡ユーザーのアイデアを反映した新型顕微技術の開発を行う。

２．研究成果

(a)　利用実績（平成24年４月～平成25年３月）

平成24年度の延べ利用人数・利用時間は、261人・1297時間に達した。研究者の所属の内訳としては、本学では所内はもちろんのこと、工学部・理学部・医学部・歯学部・農学部など､学内の幅広い部局からの利用があった(図１)。一方で学外利用も１割程度となり、札幌医科大学・東北大学・電気通信大学・神戸大学などの研究者による利用があった。また平成24年９月より、観察試料を送付して当センタースタッフが代わって観察を行う委託観察も導入したところ、北海道外の一般企業からの観察依頼も１件あった。

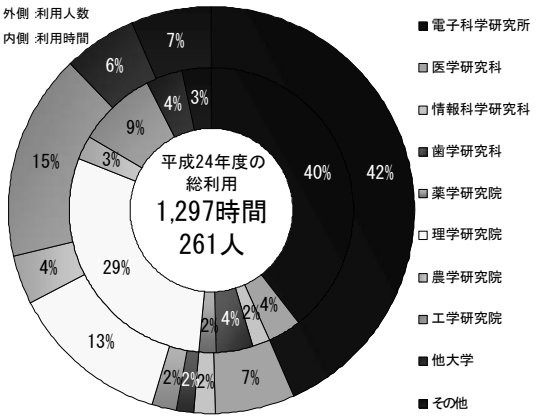


図 1　平成 24 年度の利用状況と利用者所属の内訳

(b)　バイオイメージング技術と知識の普及

利用を希望する研究者には機器の利用方法の指導を行っており、初心者にはイメージングや蛍光色素に関する相談も受けつけている。これらを通じて顕微鏡やその関連技術、細胞生物学に関する知識や技術の普及に貢献している。

また近年になって、光学分解能を超えて更なる微細構造の観察も可能とする顕微観察技術（超解像観察）が開発され、顕微鏡メーカー各社からも実機の販売が開始された。このような超解像観察の更なる普及は、諸分野の研究の進展に大きく寄与しうるものであるが、まだ広範な研究者にまでは知られていないのが実状である。そこで平成24年７月から９月まで、協賛企業のニコンインステック社の協力によって超解像顕微鏡のデモ機を設置するとともに、超解像セミナーも開催して最新の観察手法である超解像観察の普及に努めた。このセミナーには40名程度の参加があり、３か月間の超解像デモ機の設置の間には、北海道外の大学からの見学もあり、延べ40名程度が利用する大盛況となった。

更に平成24年12月から翌25年２月まで、ブルカーAXS 社の協力により、生体試料の観察に適した走査プローブ型顕微鏡のデモ機設置ならびに説明会の開催も行った。この生体試料観察用の走査プローブ型顕微鏡は、単なる表面の微細形状の観察のみにとどまらず、細胞表面などやわらかい生体試料の弾性率算出、そして蛍光像も取得できる機種であり、そのためこれらのマッピングや比較検討によって、他の観察手法ではうかがい知ることのできない新規特性評価も可能である。こちらもデモ機設置の間に、学外からも含めて多くの研究者の試用があった。

３．今後の研究の展望

引き続き、学内外へ当センターを広くアピールするとともに、蛍光バイオイメージング機材の提供およびイメージングの指導・トレーニングを行う。また協賛企業と連携して新型顕微観察技術の開発や各種セミナーの開催など、顕微鏡やその関連手法に関する知識と技術の更なる普及と深化に努めてゆきたい。

４．資料

4.1　講演

a. 招待講演

ｉ）学会

1)　大友康平 :「中赤外光が誘起する色素結合タンパク質一分子の構造変化」、日本分光学会 生細胞分光部会シンポジウム、札幌（2013-01）

ⅲ）コロキウム・セミナー等・その他

1)　根本知己 :「新しいレーザー、光学技術を用いた多光子顕微鏡」、日本生理学会　第 90 回生理学会大会 ランチョンセミナー、船堀（2013-03）

b. 一般講演

ｉ）学会

1)　藤芳 暁, 大友康平 他 :「タンパク質１分子の中赤外吸収観測」、第39回生体分子科学討論会、仙台（2012-06）

ⅱ）　研究会・シンポジウム・ワークショップ

1)　Kohei Otomo et al.: “Infrared-induced structural change of a single protein probed by a cofactor pigment at a binding site”, the 13th RIES International Symposium on Joined with The 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (2012-12)

2)　Kentarou Kobayashi, Kohei Otomo, Yasutaka Matsuo and Tomomi Nemoto: “Annual Activity Report at Nikon Imaging Center”, the 13th RIES International Symposium on Joined with the 1st International Symposium of Nano-Macro Materials, Devices, and System Research Alliance Project, Sapporo (2012-12)

4.2 シンポジウムの開催

1)　「超解像顕微鏡セミナー」（ニコンインステック社との共同開催）、参加者40名、北海道大学（2012年８月１日）

2)　「蛍光バイオイメージング・ミニシンポジウム」（ニコンインステック社との共同開催）、北海道大学、参加者15名、北海道大学（2012年８月８日）

3)　「ニコンイメージングセンター　開所式」、参加者70名、北海道大学（2012年８月30日）

4)　「生体試料観察用の走査プローブ型顕微鏡の説明会」（ブルカーAXS 社との共同開催）、参加者20名、北海道大学（2012年12月20日）

ナノテク連携推進室

准 教 授　松尾保孝（北大院、博士(工学)、2010.1～）
(以下、創成研究機構・ナノテク連携研究推進室)
学術研究員　福本　愛（2007.6～）
学術研究員　吉田　裕（2012.4～）
学術研究員　川井直美（2012.4～）
学術研究員　大西　広（2011.4～）
学術研究員　細井浩貴（2012.9～）
学術研究員　王　永明（2012.9～）
学術研究員　劉　伝歆（2013.2～）
学術研究員　小山正孝（2013.1～）

１．研究目標

昨年度（平成23年度）までは平成19年度採択の文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「北海道イノベーション創出ナノ加工・計測支援ネットワーク(HINTS)」事業運用を行うナノテク支援室として運営を行ってきたが、今年度より研究支援部・ナノテク連携推進室に改組された。

ナノテク連携推進室はグリーンイノベーションやライフイノベーションといった社会的課題を解決するための学術研究、技術・産業創出には欠かせない超微細加工やナノ領域の構造解析・分析といったナノテクノロジーの利用を支援する組織となっている。ナノテクノロジーを利用・活用するためにはクリーンルームのような特殊環境や最新鋭の大型設備を有し、かつ運用するための知識と経験が無くてはならない。そこで、ナノテクノロジー連携推進室では、電子研技術部と協力しながら電子研オープンファシリティー機器（共用化装置）に関する運営、学内外からのナノテクノロジー研究の相談窓口としての機能を担っている。加えて､今年度は平成24年7月よりスタートした文部科学省が行う全国的なナノテクノロジー装置共用化プログラムである「ナノテクノロジープラットフォーム」事業についても業務実施者として参画している。北海道大学は微細構造解析プラットフォーム、微細加工プラットフォーム事業の実施機関として名を連ねることとなったが、ナノテクノロジープラットフォーム事業は全学事業として創成研究機構・ナノテクノロジー連携研究推進室が担っている。電子科学研究所ナノテク連携推進室はその一部として工学研究院(全自動微小部分分析室、光電子分光研究室、超高圧電子顕微鏡室)、情報科学研究科と連携し、学内だけでなく全国の大学・公的研究機関・民間企業に対してナノテクノロジーに関する支援に取り組むこととなった。特に、超微細加工とナノ計測・分析の２機能を有機的に連携させた支援を実現し、光・電子・スピンを制御する新規ナノデバイス創製、および新機能ナノ物質創出に関する研究開発を支援することを目的として事業推進を行っている。原子層堆積装置やプラズマCVD装置、超高精度EB描画装置、マスクアライナー、RIE装置、ICPドライエッチング装置、FIB装置、イオンビームスパッタ装置などのナノ加工・デバイス化装置による超微細加工に関する支援を行うとともに、高性能STEM、超高圧透過型電子顕微鏡、各種プローブ顕微鏡、X線光電子顕微鏡装置、オージェ電子分光装置、集束イオンビーム加工・分析装置などによる種々のナノ計測・表面分析支援までを幅広く行っている。

２．研究成果

(a)　利用実績（平成24年７月～平成25年３月）

平成24年度の支援状況として、ナノテクノロジープラットフォーム事業について記載する。超微細加工PFに関する利用件数は74件、利用延べ日数は2850日に及ぶ。また微細構造解析PFに関しては超高圧電子顕微鏡室を含めて利用件数は112件、利用延べ日数は1914日となっている。全支援課題数186件となった。　これ以外にも成果非公開（自主事業）として行った2件の支援活動や、ナノテクノロジープラットフォーム以外の電子研共用設備による支援活動も学内外ユーザーに多数利用されている。

支援を行った研究は国内外への論文投稿、学会発表につながっている。微細加工PFでは学会発表が92件、論文掲載が22件、特許出願が3件であった。また、微細構造解析では学会発表が169件、論文掲載が57件、特許出願が2件となった。

(b)　ナノテクノロジープラットフォーム事業活動

ナノテクノロジープラットフォーム事業は3つのプラットフォーム（微細加工、微細構造解析、分子物質合成）ごとに各機関が参画して行う事業となっており、北海道大学は微細加工・微細構造解析の2つのプラットフォームに属している。電子科学研究所としても両方のプラットフォーム対して装置共用を行っており、関連する会議などにおいて支援成果報告や広報活動を行っている。また、技術職員を含めた研究支援者は外部での技術研修に参加し、より良いナノテクノロジー支援の実現を目指している。特に昨年度は技術部から海外(ベルギーIMECなどの半導体研究開発拠点）への視察も行うことで国際的な知見を得るための研修にも参加した。この他に、外部ユーザーへの広報活動として学会でのPR活動や道立総合研究機構において企業ユーザー向けへの情報発信や東京ビッグサイトで開催された国際ナノテクノロジー総合展(Nanotech2013)において広報活動を行った。

(c)　低炭素研究ネットワーク事業

北海道大学は「低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワークの整備」事業において、サテライト研究拠点「光アンテナ搭載高効率光電変換システム研究拠点の整備構想」(拠点長：佐伯浩、研究代表：三澤弘明）が採択され、現在事業実施中である。本事業は「グリーン・ナノテクノロジ

ー」の研究開発を加速推進することを目的とする文部科学省のプロジェクトであり、18拠点（3ハブ拠点／15サテライト拠点）がネットワーク化し、最先端の研究開発機器を広く有効活用すると共に、研究拠点相互の連携を強め、「低炭素社会」の早期実現を目指す研究推進プログラムとなっている。高精度電子線描画装置やレーザー描画装置、原子層堆積装置（ALD）や時間分解光電子分光装置（TR-PEEM）が稼働し、学内外からの利用が積極的に利用されるようになった。ナノテクノロジープラットフォームと一体となって運用を行い、幅広いユーザーへの装置開放を行った。

（d）創成研究機構　北海道企業群によるナノ加工技術集積拠点の形成　－ナノインプリントによる生産技術の開発－

「創成研究機構」が中核となり、北海道立の研究施設群及び北海道内の各企業との間において産学官連携研究を推進し、「ナノ加工技術を集積した拠点」を形成すると共にナノインプリント生産技術を開発・産業応用や新たな産業の創出を目指すプロジェクトを実施いている。現在は主担当部局として事業推進を行っている。道総研や道内企業との共同研究によりナノインプリント技術自身に関する開発とその応用技術開発を行い、参画企業への技術移転の推進を図った。

3．今後の研究の展望

本ナノテク連携推進室では引き続き、学内外への研究支援活動について、低炭素研究ネットワーク事業、ナノテクノロジープラットフォーム事業を中心としてナノテクノロジー関係の研究支援を行うと共に、学内外の研究者との共同研究を推進する。

4．資料

4.1　その他

1）平成24年度　成果報告書

4.2　講演

iii）コロキウム・セミナー等・その他

1）松尾保孝　「微細加工プロセスによるフォトニクックデバイスの作製～ユーザーと支援の両面から～」、第1回アライアンス技術支援シンポジウム・第25回産研技術室報告会、大阪大学産業科学研究所（2012-12）

4.3　予算獲得状況

f．その他（研究担当者、機関名、研究題目、研究期間）

1）笹木敬司、大塚俊明（工学研究院）、北海道大学、ナノテクノロジープラットフォーム（微細加工PF,微細構造解析PF）、2012年度～21年度

2）三澤弘明、北海道大学、光アンテナ搭載高効率光電変換システム研究拠点の整備構想、2010年度

3）松尾保孝、北海道大学、樹脂基材への金属皮膜形成技術の開発、2012年度～13年度

Ⅱ．予　　算

Ⅱ－1．研究成果公表に関する各種の統計表

１．学術論文

年／部門等		平成21年	平成22年	平成23年	年／部門等		平成24年
電子材料物性部門	欧　文	39（39）	41（25）	33（32）	光科学研究部門	欧　文	25（24）
	邦　文	2（2）	0	0		邦　文	0
電子機能素子部門	欧　文	19（12）	27（15）	24（21）	物質科学研究部門	欧　文	17（14）
	邦　文	1（1）	0	1（1）		邦　文	2（2）
電子計測制御部門	欧　文	20（18）	18（18）	20（20）	生命科学研究部門	欧　文	9（9）
	邦　文	0	1	2（1）		邦　文	0
電子情報処理部門※	欧　文	26（25）	22（21）	（31）	数理科学研究部門	欧　文	20（19）
	邦　文	1	1	（3）		邦　文	2（1）
ナノテクノロジー研究センター	欧　文	34（30）	21（18）	42（38）	ｸﾞﾘｰﾝﾅﾉﾃｸﾉﾛｼﾞｰ研究センター部門	欧　文	33（33）
	邦　文	1（1）	1（1）	（0）		邦　文	1
計	欧　文	129（116）	119（87）	（135）	計	欧　文	102（97）
	邦　文	5（4）	3（1）			邦　文	5（3）

（　）内の数はレフェリー付き。
※客員研究分野は除外した。

２．総覧、解説、評論等及び著書数

年／部門等		平成21年	平成22年	平成23年	年／部門等		平成24年
電子材料物性部門	総説等	5	4	5	光科学研究部門	総説等	4（1）
	著　書	2（1）	1	3		著　書	0
電子機能素子部門	総説等	7（1）	3（1）	1	物質科学研究部門	総説等	4（1）
	著　書	2（1）	2（2）	1		著　書	2（2）
電子計測制御部門	総説等	10	11（2）	15（3）	生命科学研究部門	総説等	7（1）
	著　書	3（2）	1	2		著　書	0
電子情報処理部門※	総説等	10	10（1）	4	数理科学研究部門	総説等	1
	著　書	7（3）	3	0		著　書	0
ナノテクノロジー研究センター	総説等	6（1）	1	7（1）	ｸﾞﾘｰﾝﾅﾉﾃｸﾉﾛｼﾞｰ研究センター部門	総説等	2（1）
	著　書	10	2	2		著　書	4
計	総説等	38（2）	28（4）	32（4）	計	総説等	18（4）
	著　書	23（7）	9（2）	8		著　書	6（2）

（　）内の数は欧文
※客員研究分野は除外した。
※共著に関しては、出版物の数で表示（出版物の数×研究者ではない）。したがって「合計」が表から算出したものと一致しない場合あり。
※年（年度）をまたがっている場合、それぞれの年（年度）でカウントしている。

３．国際学会・国内学会発表件数

年／部門等		平成21年	平成22年	平成23年	年／部門等		平成24年
電子材料物性部門	国際学会	28（8）	15（8）	34（15）	光科学研究部門	国際学会	24（7）
	国内学会	45（5）	30（3）	63（6）		国内学会	40（4）
電子機能素子部門	国際学会	6（1）	20（3）	16（4）	物質科学研究部門	国際学会	18（4）
	国内学会	17（4）	25（3）	31（4）		国内学会	24（1）
電子計測制御部門	国際学会	33（16）	30（15）	15（10）	生命科学研究部門	国際学会	14（3）
	国内学会	39（14）	59（31）	31（4）		国内学会	22（4）
電子情報処理部門※	国際学会	5（1）	11（2）	18	数理科学研究部門	国際学会	24（11）
	国内学会	40（1）	28（4）	33		国内学会	38（4）
ナノテクノロジー研究センター	国際学会	8（4）	31（8）	19（3）	ｸﾞﾘｰﾝﾅﾉﾃｸﾉﾛｼﾞｰ研究センター部門	国際学会	62（12）
	国内学会	28（1）	42（1）	45		国内学会	66（5）
計	国際学会	77（29）	103（36）	102（32）	計	国際学会	141（37）
	国内学会	162（25）	180（42）	215（14）		国内学会	187（18）

国際学会・国内学会の（ ）内の数は招待講演数
※客員研究分野は除外した（研究所全体の統計の場合）。
※共著に関しては、講演数で表示（講演数×研究者ではない）。したがって「合計」が表から算出したものと一致しない場合あり。
※年（年度）をまたがっている場合、それぞれの年（年度）でカウントしている。

Ⅱ－2. 予算

Ⅱ－2－1）全体の予算

（単位：千円）

年／部門等	平成 21 年度	平成 22 年度	平成 23 年度	平成 24 年度
業　務　費	160,255	199,162	237,734	165,907
科学研究費補助金	319,314（68）	376,484（63）	470,802(80)	316,687(75)
その他の補助金	6,638　(5)	36,361　(7)	23,696(4)	10,997(5)
寄　附　金	37,679（11）	29,615（11）	31,640(14)	25,026(15)
受託事業等経費	495,891（38）	896,500（41）	510,564(38)	328,523(32)
（受託研究費）	462,226（26）	832,207（28）	471,438(24)	296,957(20)
（共同研究費）	33,665（12）	64,293（13）	39,126(14)	31,566(12)
合計	1,019,777(122)	1,538,122(122)	1,274,436(136)	847,140(127)

() 内の数は受入件数。

Ⅱ－２－２）外部からの研究費受入状況

部門別の受入状況　（単位：千円）

部門等	研究費	平成22年度	平成23年度	部門等	平成24年度
電子材料物性部門	科学研究費補助金	90,163(13)	93,734(18)	光科学研究部門	68,300(16)
	その他の補助金	0	0		0
	寄　附　金　Ⅰ	2,000 (1)	3,500(3)		880(1)
	寄　附　金　Ⅱ	0	0		0
	受託事業等経費	113,662 (8)	108,316(8)		102,696(4)
	（受託研究費）	111,662 (7)	108,316(8)		102,696(4)
	（共同研究費）	2,000 (1)	0		0
	小　　計	205,825(22)	205,550(29)		171,876(21)
電子機能素子部門	科学研究費補助金	28,460 (7)	24,310(8)	物質科学研究部門	28,800(11)
	その他の補助金	0	0		7,000(1)
	寄　附　金　Ⅰ	0	1,500(1)		1,000(1)
	寄　附　金　Ⅱ	2,952 (4)	2,350(3)		6,897(2)
	受託事業等経費	38,984 (4)	24,731(5)		15,706(3)
	（受託研究費）	16,684 (3)	11,245(2)		5,806(2)
	（共同研究費）	22,300 (1)	13,486(3)		9,900(1)
	小　　計	70,396(15)	52,891(17)		59,403(18)
電子計測制御部門	科学研究費補助金	98,061(15)	166,104(25)	生命科学研究部門	35,724(9)
	その他の補助金	30,463 (4)	22,696(3)		1,500(1)
	寄　附　金　Ⅰ	8,743 (3)	17,290(2)		0
	寄　附　金　Ⅱ	200 (1)	0		0
	受託事業等経費	62,746 (8)	58,140(7)		39,391(5)
	（受託研究費）	55,926 (7)	52,640(5)		38,480(3)
	（共同研究費）	6,820 (1)	5,500(2)		911(2)
	小　　計	200,213(31)	264,230(37)		76,615(15)
電子情報処理部門	科学研究費補助金	75,219(15)	61,457(14)	数理科学研究部門	56,496(17)
	その他の補助金	0	0		2,097(2)
	寄　附　金　Ⅰ	1,220 (1)	500(1)		9,949(3)
	寄　附　金　Ⅱ	0	0		700(1)
	受託事業等経費	28,133 (5)	18,100(3)		52,006(2)
	（受託研究費）	19,110 (2)	17,550(2)		52,006(2)
	（共同研究費）	9,023 (3)	550(1)		0
	小　　計	104,572(21)	80,057(18)		121,248(25)

部門等	研究費	平成 22 年度	平成 23 年度	部門等	平成 24 年度
附属ナノテクノロジー研究センター	科学研究費補助金	81,480(11)	125,197(15)	附属グリーンナノテクノロジー研究センター	124,690(18)
	その他の補助金	5,898 (3)	1,000(1)		0
	寄 附 金 Ⅰ	0	2,500(2)		2,100(2)
	寄 附 金 Ⅱ	0	400(1)		3,300(4)
	受託事業等経費	652,975(16)	301,277(15)		118,224(17)
	(受託研究費)	628,825 (9)	281,687(7)		97,969(9)
	(共同研究費)	24,150 (7)	19,590(8)		20,255(8)
	小 計	740,353(30)	430,374(34)		248,314(41)
寄附研究部門(ニコンバイオイメージングセンター)	科学研究費補助金	3,101 (2)	0	その他	2,677(4)
	その他の補助金	0	0		400(1)
	寄 附 金 Ⅰ	0	0		0
	寄 附 金 Ⅱ	14,500 (1)	3,600(1)		200(1)
	受託事業等経費	0	0		500(1)
	(受託研究費)	0	0		0
	(共同研究費)	0	0		500(1)
	小 計	17,601 (3)	3,600(1)		3,777(7)

() 内の数は受け入れ件数。　寄附金Ⅰ：申請による財団等からの研究補助金。寄附金Ⅱ：Ⅰ以外のもの。

Ⅱ－3. 外国人研究者の受入状況

a. 年度別統計表

部門等＼年	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	平成24年度
電子材料物性部門	6	11	8	5	6
電子機能素子部門	14	0	1	0	1
電子計測制御部門	13	4	4	5	0
電子情報処理部門	1	4	4	1	4
ナノテクノロジー研究センター	0	9	6	5	6
計	34	28	23	16	17

Ⅱ－4. 修士学位及び博士学位の取得状況

Ⅱ－4－1）修士学位

平成24年度

- 修士学位
  - 環境科学院
    - 吉竹 理 ： 超分子ローター/[MnCr(oxalate)$_3$]結晶におけるマルチフェロイック性の開拓
    - 本間 将人 ： 単一生細胞ナノ秒パルス電場効果観測システムの製作
    - 水谷 純也 ： ピリジンオキシド部位を含む電荷分極型中性配位子を利用した多孔性軽金属錯体の構造多様化に関する研究
    - 生沼 要 ： 金属－絶縁体転移を示す分子性導体 λ-(BETS)$_2$FeCl$_4$の光励起による電気伝導度変化の時間分解測定
  - 情報科学研究科
    - 小竹 勇己 ： 金ナノアイランド／酸化チタン電極を用いた全固体太陽電池の光電変換特性に関する研究(Photoelectric Conversion Properties of Solid-State Plasmonic Solar Cell)
    - 兼田 翔吾 ： 局在プラズモンによるナノ粒子光トラッピングのポテンシャル解析に関する研究
    - 近藤 圭 ： 局在表面プラズモンによる色素分子の非線形蛍光増強に関する研究
    - 小松 聖矢 ： プラズモンモード干渉による光局在スポットマニピュレーション
    - 一本嶋 佐理「高次径偏光レーザービームを用いた２光子顕微鏡による高分解能イメージング」
  - 生命科学院
    - 行成 一俊 ： 光応答性分子の修飾による微小管/キネシン系の運動性制御 Control of microtubules-kinesin system by introducing photoresponsive unit to microtubule
  - 総合化学院
    - 岡本 晋太朗 ： フェムト秒レーザによるプラズモン回折格子上での銀イオン還元特性
    - 柴田 千尋 ： ダイアフラムによる回折格子結合型表面プラズモン共鳴特性の制御

Ⅱ－4－2）博士学位

- 平成24年度
  - 理学院
    - PADINHARE KAYAKALI HASHIM：Induction and Reversible Switching of Molecular Chirality by Polarized or Non-polarized Light in Azobenzene Derivatives.（アゾベンゼン誘導体における偏光または非偏光照射による分子キラリティーの誘起および可逆的スイッチング）
  - 生命科学院
    - Sultana Tahmina ： Numerical Integration By Monte Carlo Method

Ⅱ－4－3）大学院生在籍数

年 / 研究科名	修士			博士		
	平成22年	平成23年	平成24年	平成22年	平成23年	平成24年
理学院	22	11	8	18	5	10
工学研究科	5	0	5	4	0	4
環境科学院	6	5	13	6	8	8
情報科学研究科	25	22	27	6	6	11
生命科学院	1	5	3	3	6	5
地球環境科学生命科			1			0
総合化学院	2	6	8	2	3	2
計	61	49	65	40	28	40

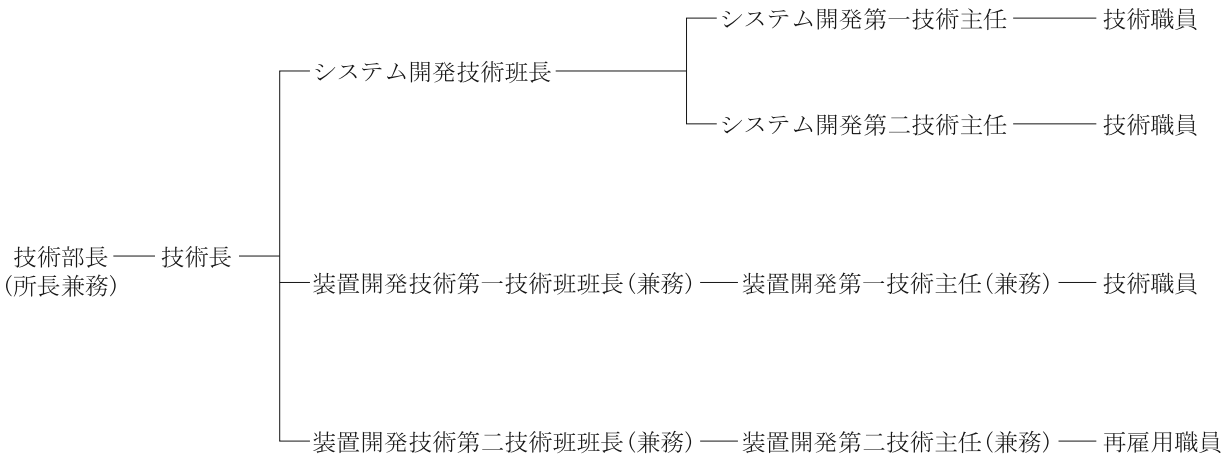
Ⅲ. 研究支援体制

Ⅲ－1．技術部

技術部は、システム開発技術班と装置開発技術班からなる。

システム開発技術班は、各自の専門技術を用いて、クリーンルーム維持・管理、電子回路設計、機器制御、バイオ･イメージング、半導体ナノ微細加工、広報・情報・ネットワーク・研究所のウェブサイト管理運営などといった、技術的な支援を行っている。この他に、電子科学研究所の共通の機器・設備の管理、液化窒素ガス汲み出し作業従事者への安全講習会、学術講演会の支援依頼への対応など、研究所全体に関わる支援も行っている。

装置開発技術班は、研究分野により要請される特殊実験機器の開発・製作にあたっている。機械工作室では、ステンレスの精密切削とアルゴン溶接、大型旋盤・立フライス盤などの工作機械を用いて、多くの実験装置の開発・製作を行っている。近年は、アルミ溶接技術による特殊要請にも対応できる体制を備えている。平成21年５月には加工の高精度化、高能率化を目指してNC立形フライス（静岡AN-SRN）が設置された。ガラス工作室では、光学レンズ・プリズム等の加工と研磨、ステンレス製計測装置へのコバールを介しての硝子の溶着の技術・その他大型デュワー瓶、各種石英セルの製作を行っている。また、同班は所外からの技術相談、装置製作などの技術支援要請にも応えている。



Ⅲ－2. 学術情報

平成20年の北キャンパス移転に伴い電子科学研究所図書室は(旧)北キャンパス図書室と統合し、平成20年8月に電子科学研究所・触媒化学研究センター・創成研究機構の3部局共通の図書室である「北キャンパス図書室」として運営されることとなった。

a．図書・学術雑誌

単行本は、各研究分野で購入し管理されている。図書室には参考図書を中心に配架されている。学術雑誌は、共通分野で利用され研究所として必要と認められたものは、図書室で管理されている。この他、各分野の必要性から、各分野で購入・管理されている雑誌もある。

平成14年度より電子ジャーナルが本格的に導入されるにあたり、研究所内の雑誌の重要度調査を行い、購入洋雑誌の見直しをした結果、購入洋雑誌の種類が減少した。

1．蔵書冊数

年　度	平成21年*	平成22年*	平成23年*	平成24年*
和　書	5,564	5,591	5,623	5,649
洋　書	17,438	17,477	17,515	17,442
計	23,002	23,068	23,138	23,091

2．所蔵雑誌種類数

年　度	平成21年*	平成22年*	平成23年*	平成24年*
和雑誌	135	125	118	106
洋雑誌	413	431	410	385
計	548	556	528	491

3．購入雑誌受入種類数

年　度	平成21年*	平成22年*	平成23年*	平成24年*
和雑誌	48	55	46	46
洋雑誌	21	21	9	6
計	69	76	55	52

4．学外文献複写数

年　度	平成21年*	平成22年*	平成23年*	平成24年*
依　頼	108	57	109	129
受　付	248	179	110	77

* 北キャンパス図書室全体としての数字

b．学術情報システム

閲覧室には情報検索用パソコンが利用者用として提供されていて、誰もが自由に必要な情報を得ることができる。プリンターも1台設置されているので、入手した情報のプリントアウトも可能である。

平成14年度からは電子ジャーナルが本格的に導入され、19,500タイトルを超える電子ジャーナルの利用が可能で、フルテキストを閲覧・購読できる。

また、情報検索端末からはインターネットを通じ、北海道大学で導入している学術文献データベースを利用することができる。利用できるデータベースの種類は豊富で、“Web of Science”や“SciFinder Scholar”といった著名な文献書誌・抄録データベースや、“LexisNexis Academic”等の新聞記事データベース、辞典類や出版情報等のサービスが利用可能である。

電子ジャーナルおよびデータベースは、平成22年度より運用開始したリモートアクセスサービスにより、一部のタイトルを除き、出張先、自宅など学外からも利用可能となった。

また、インターネットを通じて“Pub Med”等の無料データベースを利用したり、国内外の大学図書館等の情報を得ることもできる。

カードロックシステムを導入しており、研究所内の教職員院生は24時間図書室の利用が可能となっている。

Ⅳ. 資　　料

Ⅳ－1．沿革

超短波研究所

昭和16．1　超短波研究室が設置される
18．1　超短波研究所に昇格
第二部門、第四部門、第六部門、第七部門開設
18．3　第三部門開設
19．1　第一部門、第五部門開設
20．1　第八部門開設

応用電気研究所

21．3　応用電気研究所と改称する
部門構成：電気第一部門、電気第二部門、物理第一部門、物理第二部門、化学部門、
医学及び生理第一部門、医学及び生理第二部門、数学部門
24．5　北海道大学附置研究所となる
36．4　メディカルエレクトロニクス部門新設
37．4　電子機器分析部門新設
38．4　メディカルトランスデューサ部門新設
39．2　研究部門は一部名称変更等により次のとおりとなる(昭和38年４月１日適用)
電子回路部門、電波応用部門、物理部門、化学部門、生理部門、生体物理部門、
応用数学部門、メディカルエレクトロニクス部門、電子機器分析部門、メディカルトランスデューサ部門
39．4　メディカルテレメータ部門新設
42．6　強誘電体部門新設
46．4　生体制御部門新設
48．4　附属電子計測開発施設新設
50．4　光計測部門新設(10年時限)
53．4　感覚情報工学部門新設
60．3　光計測部門廃止(時限到来)
60．4　光システム工学部門新設(10年時限)

電子科学研究所

平成４．4　研究所改組により電子科学研究所となる
14．4　附属電子計測開発施設を附属ナノテクノロジー研究センターに改組転換
15．5　電子情報処理研究部門感覚情報研究分野を廃止
17．4　電子計測制御研究部門適応制御研究分野を廃止
電子計測制御研究部門ナノシステム生理学研究分野を新設
17．10　電子材料物性研究部門光材料研究分野をナノ光高機能材料研究分野に名称変更
電子情報処理研究部門信号処理研究分野を極限フォトンプロセス研究分野に名称変更
電子情報処理研究部門計算論的生命科学研究分野を新設
寄附研究部門「ニコンバイオイメージングセンター研究部門」を新設（開設期間3年）
英国・ニューカッスル大学ナノスケール科学技術研究所との学術交流協定締結（22．10　協定終了）
19．4　附属ナノテクノロジー研究センターの「10年時限」撤廃
19．10　電子材料物性研究部門相転移物性研究分野を量子情報フォトニクス研究分野に名称変更
電子機能素子研究部門超分子分光研究分野を廃止
電子計測制御研究部門自律調節研究分野を分子生命数理研究分野に名称変更
20．1　バングラデシュ・ダッカ大学物理化学生物薬学先端科学研究センターとの学術交流協定締結
(21．12　大学間交流協定へ移行　責任部局：大学院歯学研究科)
20．1　台湾・国立台湾師範大学光電科学技術研究所との学術交流協定締結
20．4　台湾・国立台湾大学物理学科との研究交流に関する覚書締結

20. 6　米国・カリフォルニア大学ロサンゼルス校カリフォルニアナノシステム研究所を代表するカリフォルニア大学評議会との学術交流協定締結

20.10　電子情報処理研究部門極限フォトンプロセス研究分野をスマート分子研究分野に名称変更
附属ナノテクノロジー研究センターナノ材料研究分野を極限フォトンプロセス研究分野に名称変更
附属ナノテクノロジー研究センターナノデバイス研究分野をバイオ分子ナノデバイス研究分野に名称変更
寄附研究部門「ニコンバイオイメージングセンター研究部門」開設期間更新（更新期間 3 年）

22. 3　フランス・リヨン高等師範学校との学術交流協定締結

22. 4　電子材料物性研究部門ナノ光高機能材料研究分野をコヒーレントＸ線光学研究分野に名称変更
電子機能素子研究部門分子認識素子研究分野を光波制御材料研究分野に名称変更
電子計測制御研究部門量子計測研究分野を生体物理研究分野に名称変更
附属ナノテクノロジー研究センターナノ理論研究分野をナノ光高機能材料研究分野に名称変更
連携研究部門理研連携研究分野を新設

22. 9　ドイツ・オットー・フォン・ゲーリケ大学マクデブルク自然科学部との学術交流協定締結

23. 1　台湾・国立交通大学理学院との学術交流協定締結

23. 9　寄附研究部門「ニコンバイオイメージングセンター研究部門」開設期間満了

24. 4　改組に伴い研究部門名、研究分野名を全面改称
附属ナノテクノロジー研究センターを附属グリーンナノテクノロジー研究センターに改組転換
研究支援部を新設
支援部構成：ニコンイメージングセンター、国際連携推進室、ナノテク連携推進室

［歴代所長］

超短波研究室	昭和16年２月20日～昭和18年１月31日	蓑島　　高
超短波研究所	昭和18年２月１日～昭和21年３月31日	蓑島　　高
応用電気研究所	昭和21年４月１日～昭和21年９月10日	蓑島　　高
	昭和21年９月11日～昭和35年７月31日	淺見　義弘
	昭和35年８月１日～昭和38年７月31日	東　　健一
	昭和38年８月１日～昭和45年３月31日	松本　秋男
	昭和45年４月１日～昭和48年３月31日	望月　政司
	昭和48年４月１日～昭和51年３月31日	馬場　宏明
	昭和51年４月１日～昭和54年３月31日	吉本　千禎
	昭和54年４月１日～昭和57年３月31日	馬場　宏明
	昭和57年４月１日～昭和60年３月31日	山崎　勇夫
	昭和60年４月１日～昭和63年３月31日	達崎　　達
	昭和63年４月１日～平成４年４月９日	安藤　　毅
電子科学研究所	平成４年４月10日～平成６年３月31日	安藤　　毅
	平成６年４月１日～平成９年３月31日	朝倉　利光
	平成９年４月１日～平成13年３月31日	井上　久遠
	平成13年４月１日～平成15年３月31日	下澤　楯夫
	平成15年４月１日～平成15年９月30日	八木　駿郎
	平成15年10月１日～平成17年９月30日	西浦　廉政
	平成17年10月１日～平成21年９月30日	笹木　敬司
	平成21年10月１日～現在	三澤　弘明

〔名誉教授〕

昭和32年４月	（故）	蓑島　　高
昭和37年４月	（故）	淺見　義弘
昭和43年４月	（故）	東　　健一
昭和45年４月	（故）	松本　秋男
昭和55年４月	（故）	吉本　千禎
昭和57年４月	（故）	横澤彌三郎
昭和62年４月	（故）	羽鳥　孝三
		馬場　宏明
	（故）	松本　伍良
昭和63年４月	（故）	達崎　　達
		山崎　勇夫
平成７年４月		安藤　　毅
平成９年４月		朝倉　利光
		小山　富康
平成13年４月	（故）	井上　久遠
		永井　信夫
平成18年４月		八木　駿郎
平成19年４月		狩野　　猛
		下澤　楯夫
		下村　政嗣
		伊福部　達
平成21年４月		栗城　眞也
平成23年４月		上田　哲男

Ⅳ－2. 建物

本研究所は、平成15年度に現在の創成科学研究棟新築（北21西10）に伴い、ナノテクノロジー研究センター及び関連研究分野が北12条西６丁目から移転し、平成20年度に北キャンパス総合研究棟５号館が新築され、平成21年度に同館５階の一部が増築された。平成21年度には中央キャンパス総合研究棟２号館（旧Ｂ棟）が改修された。

建 物 名 称	構　　造	建面積 ㎡	延面積 ㎡	建築年度
創成科学研究棟	鉄筋コンクリート造5階建	——	4,154	平成15年度
北キャンパス総合研究棟５号館	鉄筋コンクリート造5階建	1,104	5,419 (116)	平成20年度 (平成21年度増築)
中央キャンパス総合研究棟２号館	鉄筋コンクリート造5階建	——	1,294	平成21年度 (改修)
計		——	10,867	

延面積欄の（ ）内の数字は増築分で内数

Ⅳ－3. 現員（平成24年度）

（７月１日現在）

職　　名	人　数
教　　授	15 (5)
准 教 授	12
講　　師	1
助　　教	21
特 任 教 授	0
特任准教授	1
特 任 助 教	4
教 員 小 計	54 (5)
技 術 部	9
合　　計	63 (5)

（ ）内の数字は客員で外数

Ⅳ－4. 教員の異動状況（平成24年度）

○転入状況

所属部門	職　名	氏　　名	採用年月日	前　　職
数理科学研究部門	教　授	長　山　雅　晴	24. 4. 1	金沢大学理工研究域教授
研究推進部	特任助教	大　友　康　平	24. 6. 1	東京大学大学院理工学研究科博士研究員
数理科学研究部門	助　教	秋　山　正　和	24. 7. 1	九州大学マス・フォア・インダストリ研究所学術研究員
物質科学研究部門	教　授	太　田　裕　道	24. 9. 1	名古屋大学大学院工学研究科准教授
数理科学研究部門	助　教	GINDER ELLIOTT ABRAHAM	24.10. 1	金沢大学大学院自然科学研究科学生
附属グリーンナノテクノロジー研究センター	助　教	押　切　友　也	24.12. 1	
連携研究部門	特任助教	石　田　周太郎	25. 1. 1	日本学術振興会特別研究員

○転出状況

所属部門	職　名	氏　　名	退職年月日	転　出　先
附属グリーンナノテクノロジー研究センター	助　教	眞　山　博　幸	24. 8.31	旭川医科大学准教授
生命科学研究部門	特任准教授	島　本　直　伸	24.11.30	つくば産業技術総合研究所招へい教員
物質科学研究部門	助　教	飯　森　俊　文	25. 3.31	室蘭工業大学准教授

○北海道大学内での異動

所属部門	職　名	氏　　名	発令年月日	発令および転出先
附属グリーンナノテクノロジー研究センター	助　教	笹　倉　弘　理	25. 1.15	辞職・創成研究機構特任助教

○定年

所属部門	職　名	氏　　名	発令年月日	定年後就職先
物質科学研究部門	教　授	太　田　信　廣	25. 3.31	電子科学研究所特任教授
附属グリーンナノテクノロジー研究センター	教　授	末　宗　幾　夫	25. 3.31	電子科学研究所特任教授

(25.4.1)

Ⅳ－5. 構成員（平成24年度）

所　長　　三　澤　弘　明

光科学研究部門
- 光システム物理研究分野
  - 教　授　笹　木　敬　司
  - 准教授　藤　原　英　樹
  - 助　教　酒　井　恭　輔
- 光量子情報研究分野
  - 教　授　竹　内　繁　樹
  - 准教授　辻　見　裕　史
  - 助　教　岡　本　　亮
  - 助　教　藤　原　正　澄
- コヒーレント光研究分野
  - 教　授　西　野　吉　則
  - 助　教　NEWTON MARCUS CHRISTIAN
  - 助　教　木　村　隆　志

物質科学研究部門
- 分子光機能物性研究分野
  - 教　授　太　田　信　廣
  - 准教授　中　林　孝　和
  - 助　教　飯　森　俊　文
- スマート分子材料研究分野
  - 教　授　玉　置　信　之
  - 助　教　亀　井　　敬
  - 助　教　深　港　　豪
  - 特任助教　K I M　　Y U N A
- ナノ構造物性研究分野
  - 教　授　石　橋　　晃
  - 講　師　近　藤　憲　治
  - 助　教　海　住　英　生
- 薄膜機能材料研究分野
  - 教　授　太　田　裕　道
  - 助　教　髙　木　清　二

生命科学研究部門
- 光細胞生理研究分野
  - 教　授　根　本　知　己
  - 助　教　日　比　輝　正
  - 助　教　川　上　良　介
  - 特任助教　飯　島　光一朗
- 生体分子デバイス研究分野
  - 教　授　居　城　邦　治
  - 准教授　新　倉　謙　一
  - 助　教　三　友　秀　之

数理科学研究部門
- 複雑系数理研究分野
  - 教　授　津　田　一　郎
  - 准教授　佐　藤　　譲
  - 准教授　青　沼　仁　志
  - 助　教　山　口　　裕
  - 助　教　西　野　浩　史
- 分子生命数理研究分野
  - 教　授　小松﨑　民　樹
  - 准教授　李　　振　風
  - 助　教　西　村　吾　朗
  - 助　教　寺　本　　央
  - 特任助教　河　合　信之輔
- 動的数理モデリング研究分野
  - 教　授　長　山　雅　晴
  - 助　教　秋　山　正　和
  - 助　教　GINDER ELLIOTT ABRAHAM

連携研究部門
- 産研アライアンス研究分野
  - （兼）　竹　内　繁　樹
  - （兼）　岡　本　　亮
  - （兼）　藤　原　正　澄
- 理研連携研究分野
  - 客員教授　田　中　拓　男（理化学研究所）
  - 特任助教　石　田　周太郎
- 社会連携客員研究分野
  - 客員教授　川　合　知　二（大阪大学産業科学研究所）
  - 客員教授　木　村　　良（高知工科大学総合研究所）
  - 客員教授　高　尾　正　敏（大阪大学大学院基礎工学研究科）
  - 客員教授　黒　川　　卓（㈱日本経済新聞社）

附属グリーンナノテクノロジー研究センター
- センター長（兼）　笹　木　敬　司
- グリーンフォトニクス研究分野
  - 教　授　三　澤　弘　明
  - 准教授　上　野　貢　生
  - 助　教　押　切　友　也
- 光電子ナノ材料研究分野
  - 教　授　西　井　準　治
  - 准教授　西　山　宏　昭
- ナノ光機能材料研究分野
  - 教　授　末　宗　幾　夫
  - 准教授　熊　野　英　和
- ナノアセンブリ材料研究分野
  - 教　授　中　村　貴　義
  - 准教授　野　呂　真一郎
  - 助　教　久　保　和　也

研究支援部
- ニコンイメージングセンター
  - センター長（兼）　根　本　知　己
  - 特任助教　大　友　康　平
- 国際連携推進室
  - 室長（兼）　小松﨑　民　樹
- ナノテク連携推進室
  - 室長　准教授　松　尾　保　孝

技術部
- 技術部長（兼）　三　澤　弘　明

技術長	太田隆夫
装置開発第一技術班	
班長（兼）	平田康史
技術職員	武井将志
装置開発第二技術班	
班長（兼）	女池竜二
嘱託職員	大沼英雄
システム開発技術班	
班長	伊勢谷陽一
第一技術主任	今村逸子
第二技術主任	小林健太郎
技術職員	遠藤礼暁
〃	笠晴也

契約職員・短時間勤務職員	
理研連携推進員	横田幸恵
博士研究員	髙島秀聡
〃	趙洪泉
〃	岡野真之
〃	小野貴史
〃	古川大介
〃	AWASTHI KAMLESH
〃	TAYLOR JAMES NICHOLAS
〃	小林康明
〃	上原日和
〃	LECARME OLIVIER
〃	池田弘
〃	小田島聡
〃	劉祥明
学術研究員	田所智
〃	渡部大志
〃	岩﨑正純
〃	熊本淳一
〃	伊藤弘子
〃	中野和佳子
〃	森有子
〃	MOU SINTHIA SHABNAM
非常勤研究員	遠藤大五郎
研究支援推進員	坪井恵
〃	伊藤春奈
〃	木村香世子
事務補佐員	山田美和
〃	髙藤志帆
〃	畑中律子
技術補佐員	小黒真紀
〃	奥原亜季
〃	平厚子
〃	菅原侑子
事務補助員	笠置水美
〃	齋藤優希
〃	橋本絵里子
〃	大木真理子
〃	加藤まり子
〃	本久洋子
〃	三浦由貴
〃	笠瑞穂
技術補助員	伊藤僚子
〃	洞内響
〃	伊藤絵美子
〃	村本麻衣子
〃	小竹勇己
〃	鎌田義臣
〃	松塚祐貴
〃	山上智子

（平成25年３月末日現在）