

Newsletter No. 8 February, 2017

高次複合光応答分子システムの 開拓と学理の構築

目 次 研究紹介 複合励起に基づく高位電子励起状態へのアプローチ・機構解明 宮坂博 1 多重分子協調による高次複合光応答分子システムの構築 河合 壯 3 メゾーマクロスコピック複合光応答分子集合系の機能開拓 阿部二朗 5 基質・励起源局在場を利用した触媒的多光子励起光反応の開発 磯﨑勝弘 7 フォトクロミックエレクトロニクスに向けた光異性化分子の集積化と 光雷変換機能 若山 裕 9 会議報告 第5回公開シンポジウム・第5回若手セミナー 増尾貞弘 11 第2回光配向と光パターニングの国際会議(PhoSM2016) 関 隆広 12 ニュース一覧 13

領域略称「高次複合光応答」 文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究(平成 26-30 年度) 領域番号 2606

研究紹介:複合励起に基づく高位電子励起状態へのアプローチ・機構解明

A01 班 宮坂 博

本新学術領域では、複数光子、局所場、分子集合体の設計・利用により、分子・分子集合体の新規光応答を可能とする励起手法を複合励起とし、また、多くの光子の吸収などにより駆動される高度化された応答を複合光応答として、これらの複合励起・応答に立脚する新規電子励起状態に関わる学問体系の構築、更に具体的な研究結果から得られた知見に基づき、今後の光利用関連諸課題に対応できる共通基盤の構築を目標としている。このために、研究組織 A01、A02、A03 班を設置し研究を展開して来た。早いもので本新学術領域に対して 2016 年度に 3 年目の中間評価が行われ、皆さまのご努力のおかげで、A(研究領域の設定目的に照らして期待どおりの進展が認められる)の評価をいただけた。今回の News Letter では、後半 2 年間の更なる進展をめざし各班の 3 年間における研究の進捗状況を紹介する。まずこの項では、A01 班の研究進捗状況についての報告を行う。

A01 班では高位電子励起状態の反応機構解明、アクセス手法の開発、局所場による電子状態変

調、多重励起子状態の制御と応用、励起子(励起状態)融合と 分裂等を用いた新規光応答の開拓を目的とし、光計測、時間分 解測定、理論化学、物質化学を中心とした計画班・公募班によ り、それぞれの課題を展開すると共に、領域内また国際的な共 同研究を展開している。

高位電子励起状態分子の寿命は一般には非常に短く

(<1ps)、その反応や応答を多様化・一般化し有効利用するためには、超高速に進行する分子間(クロモフォア間)反応を利用することが必要となる。この目標に沿って**宮坂**らと A03 班の阿部らとの共同研究により、新規分子系の設計・合成と反応挙動の詳細な測定が行われ、逐次二光子吸収によるポルフィリン高位励起状態と他分子(クロモフォア)間の高速電荷分離、それに引き続くクロモフォアのラジカル解離反応が実現された(JACS, 2016)。また公募班の柳井らによって高位電子状態の理論計算に必用な新規計算手法(Nature, 2016)も関拓され、その応用により実験。理論の共同による

2016) も開拓され、その応用により実験 - 理論の共同による 高位電子励起状態の詳細解明への基盤が確立できた。

局所場による電子状態変調に関連し、井村らは貴金属ナノ構造近傍の増強電場を用いて分子系の電子状態を変調させるアプローチを展開し、非発光性の分子系に対しても増強光電場の空間・時間依存性の直接的測定手法を開発し(Nano Lett., 2015, Chem. Phys. Lett., 2016)、ナノ構造体周囲の分子系の励起状態の動的空間特性と光化学反応性の相関

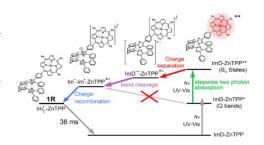


図 1 高位電子励起状態の電子移動とラジカル解離.

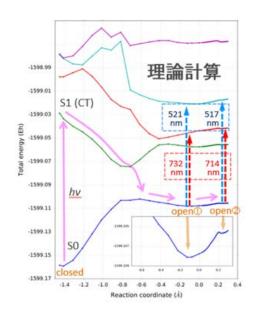


図2 高精度理論計算による高位 電子励起状態の解明.

測定を可能とした。また**上野**らによってプラズモンによる振動状態制御が可能であることも示され (Opt. Express, **2015**) 局所場の利用範囲が拡大された。

玉井らにより半導体微粒子を利用した超高速光誘起電子移動が見出されるとともに(*J. Phys. Chem. C*, **2016**)、**増尾**ら(玉井 G)により半導体量子ドット(QD)周辺の空間の増強場を精密

に制御することで励起子消滅を回避可能であることが実験的に示され(ACS Photonics, 2016)、多重励起子の利用・制御が可能となった。また Biju らによって長期安定作動に必用な QD の自己保護機構が解明され(Angew. Chem. Int. Ed., 2015)、QD の複合応答への応用範囲が拡大できた。また鳥本らにより化学組成、構造の精密制御された QD が合成され(J. Phys. Chem. C, 2015)、QD の研究展開に必要な新規物質も開発された。

励起子分裂と励起子融合は、分子レベルの光応答を増幅しメゾスコピック複合光応答システムにつなげるためのインターフェースとして重要な役割を果たす素過程である。久保らは開設性を持つ分子を系統的に合成し、重田らと共同してその電子状態を実験・理論両面から解明する(JACS, 2016)とともに定量的にその効率を測定し、固体中での分子の相対配置、励起状態における電子状態の準位、振電相互作用などが分裂(SF)の効率を決定する因子として重要な役割を果たすことを明らかにした。さらに SF 分子の構成要素となるラジカル骨格の基本的性質を明らかにした(JACS, 2016)。また励起子融合系では、鎌田ら(重田 G)により、発光収率 20%を超える固体系が開発された

(Mater. Horiz., **2017**)。これらの結果は励起子分裂・融合分子系の合理的設計指針も与えるものであり、A02、A03 班の新規分子材料を開発する研究者の指導原理として、領域全体の研究推進にも大きく寄与する。

その他、磯崎らによる金ナノ粒子を利用した多光子 光反応触媒の開発がなされるとともに、Urbach tail を 利用した単一波長蛍光 ON与OFF スイッチング(宮坂 らと A03 森本らとの共同研究、Chem. Commun., 2017) などの複合励起に関わる新規光応答手法の開 発、長澤と宮坂らによる分子集合体系の励起子移動過 程の詳細な解明(JACS, 2015) なども行われた。

以上のように、新測定手法や計算手法の開発、多重 励起・多光子吸収による新現象の開拓、多重励起子の 効率的制御法と利用法、新規物質系の開拓が行われて おり、今後2年間の研究推進に必用な基礎が確立され た。

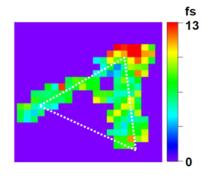


図 3 Au ナノ粒子周辺分子の電子位相緩和の分布.

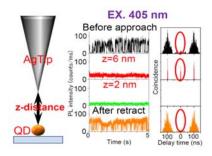


図 4 QD の多重励起子の制御.

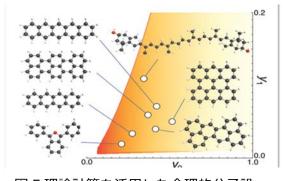


図 5 理論計算を活用した合理的分子設

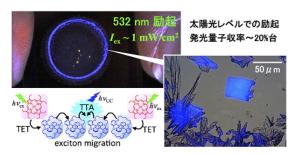


図6 高効率光アップコンバージョン結晶性固体の構築.

研究紹介: 多重分子協調による高次複合光応答分子システムの構築

A02 班 河合 壯

1光子・1分子・1励起子を基盤とする従来の線形的な 光化学系に関しては、例えば量子収率 100%を示す反応系 の開拓や単一分子光化学の発展などかなりの部分で従来の 課題に決着が付きつつある。その一方で、高位励起状態か らの特異反応、シングレット・フィッションや量子連鎖反 応系などの新現象や概念が提示されており、新しい光化学 系の確立を志向した世界的な研究が大きな潮流となりつつ ある。本新学術領域では従来の1光子吸収と1分子応答を 超える複合励起と応答を基盤とする新しい光化学システム に関する学理構築と応用をターゲットとしている。

A02 班では界面や多数の分子が協調することによって発現する複合光応答を用いることで100%を大きく超える量子収率を持つ光化学系など多光子多段階物性制御システム、固体界面・高分子、タンパクや金属錯体などと複合化されたスイッチング機能を持つ多重光機能発現分子・分子集合系の構築を目指して研究を展開している。前半の3か年が経過した現時点までに革新的な概念が多数提起されており、当初予定を大きく超える研究成果が創出されてきた。

河合らは主に多数のフォトクロミック分子の協同効果を最大限活用した増幅光反応系により光反応量子収率 10000%の実現を目標として研究を進めてきた。具体的には光準安定状態の酸化反応によって誘起される連鎖反応系の高度化を進め、酸化反応によってトリガーされる連鎖異性化について速度論解析から導かれる律速段階の 1000 倍 およぶ高速度化を適切な分子設計により達成した。これに

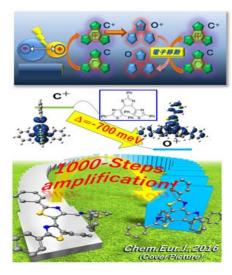


図 1 1000 倍の連鎖異性化反応系



Highly Photoresponsive System based on Cooperative Assembly

UV
vis.

No Ordering
Ordering

図 2 非線形光誘起 2 次元構造相転移

より1電子酸化により1000分子が連鎖的に反応する異性化反応系の構築に成功した。さらに光による異性化反応の誘起に取り組み、100%を超える反応量子収率を確認した(Chem.Eur.J., 2016他)。松田らは、フォトクロミック分子の固体表面への自己組織化過程を調べ、精密な分子設計を駆使することで光閉環体のみが選択的に吸着し自己組織構造を形成することや閉環体の分子構造に応じた非線形な分掌現象を初めて実現した(Angew.Chem., 2017他)。前田らは種々のイオン性自己組織集合構造を系統的にデザインしてきた知見をもとに、多分子間の共同効果を利用したインタロック型分子集積構造に成功したほか、アゾベンゼンユニットを導入した光応答性次元制御型分子集積構造において3次元集合構造の非線形光制御を達成した(Chem.Eur.J., 2017他)。横山らは分子間相互作用に基づく光反応の新しい制御原理の開拓を目指しており、フォトクロミック分子

の HAS への選択的バインディングを利用することにより 99%以上のエナンチオ選択性を有する反応系の構築に成功した (Chem.Commun., **2017** 他)。

公募班の深港らは蛍光性フォトクロミック分子の ナノ凝集構造における高効率エネルギー移動消光を 精密に設計し、光反応量子収率を精密に制御するこ とで際立った非線形蛍光スイッチングを実現するこ とに成功した(Angew.Chem., 2017 他)。佐田ら はホストゲスト相互作用と光反応を組み合わせるこ とで高分子の凝集・集積の非線形光制御に成功し た。**山村**らは新しい光機能性超分子集積構造のビル ディングブロックの開発を目指し、湾曲したπ共役平 面を有する Ph₃P=O 型分子の合成と光物性の解明に 取り組み交換交差量子収率と分子構造の相関を詳細 に解明した(Chem.Sci., 2015 他)。斉藤らは新し い光・力場応答型分子である FLAP の開発に成功 し、この分子の励起状態ダイナミクスの解析から光 及び力場への応答性のメカニズム解明に成功すると ともに樹脂材料の光硬化現象の可視化などに成功し た (Nature Commun., 2016 他)。森らは多数の 芳香環ユニットを共有結合でリンクした超分子シス テムのモデルとしてヘキサアリールベンゼン誘導体 を取り上げ、6 つの芳香族ユニット間の協同的なコン フォメーション変化を解明したほか、フォトンアッ プコンバージョン系への展開を目指した分子設計指 針を提示した(J.Phys.Chem.Lett., 2016 他)。 羽曽部らはペンタセンユニットを金ナノ粒子表面上 に固定化することで、金ナノ粒子へのエネルギー移 動を抑制し、高効率シングレット・フィッションに より 172%という極めて高い三重項生成効率を達成 した。さらに種々のペンタセンダイマーについて連 結方位と3重項形成効率の相関を解明した

(AngewChem., **2016** 他)。**若山**らは新たに設計したビフェニル基置換ジアリールエテンをチャネル層として利用する FET(電界効果トランジスタ)において 1000 倍を超える光応答 ON/OFF スイッチング比を初めて達成した(Nano Lett., **2017** 他)。

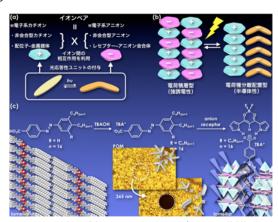


図3 光応答性イオンペア型自己組織構造

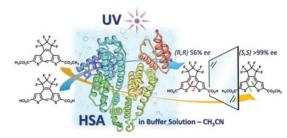


図4 HASたんぱく質を反応場とする完全立 体選択的光反応系

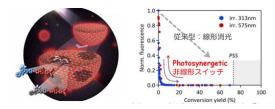


図 5 多重光励起移動による非線形蛍光スイッチング

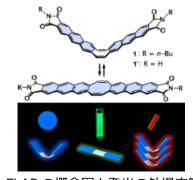


図 6 FLAP の概念図と発光の外場応答

以上のように、単分子レベルの光反応性を多数分子の協働光応答に増幅できる反応ネットワーク や集団系、高機能分子・集合体の構築は順調に進展しており、複合光応答新規光分子システム構築 のため、今後2年間のさらなる発展を目指す。

研究紹介:メゾーマクロスコピック複合光応答分子集合系の機能開拓

A03 班 阿部二朗

A03 班では光強度に閾値を持つ光応答分子集合体の構築、分子集団の協同的光応答の動的制御、およびこれら分子集合体の構築に必要な新規分子材料系の開発や光応答の機構解明を推し進めることで、従来型の1光子1分子光反応では実現できない高度な複合光応答分子システムの創出を目指した研究を展開している。前半の3年では、まさに本領域が目指す多光子・多分子光反応を基盤とした多数の複合光応答分子系・分子集合体を創出してきた。

阿部らは異なる種類のラジカル同士が分子内結合したラジカル複合体であり、高速フォトクロミズムを示すフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体(PIC)を開発し、種々の置換基を導入する

ことで熱消色反応速度を数十ナノ秒から数秒の広い 時間範囲で制御できることを示した(JACS, 2015)。 さらに、強光子密度パルスレーザー光だけでなく、光 子密度が低い連続光でも誘起できる高効率な段階的 二光子反応を示すバイフォトクロミック分子(JACS, 2015) や、固体内部の反応深さを光照射時間で制御 できる高速逆フォトクロミック分子の開発(JACS, **2016**、ChemComm, **2016**) にも成功した。**小畠**ら は、ジアリールエテン誘導体の単結晶の光誘起結晶形 状変化として、紫外光照射に伴い通常の光誘起屈曲挙 動に引き続き屈曲が加速する特異な二段階屈曲挙動 を見いだし、詳細な動的挙動と結晶格子の解析から分 子反応から巨視的応答を導く階層機構を解明した (CrystEngComm, 2016)。さらに多形間結晶相転 移に伴い、蛍光色変化を示すジアリールエテン結晶を 見いだした(Dyes Pigm., 2017)。内田らはジアリ ールエテン誘導体の結晶成長を制御することにより、 ハスの葉の表面と同様のダブルラフネス構造を形成 する光応答性微結晶薄膜や、これを利用した超親水性 表面 (ChemComm, 2016) や超撥水性表面 (JACS, 2016) を光照射により可逆的に発現する微結晶膜を 作成した。さらに、中空結晶として成長したジアリー ルエテン結晶がフォトサリエント効果(Chem. Eur. J., 2016) を示す例を見いだした。これらの研究によ りフォトクロミック結晶の合理的設計や様々な表面 機能を持つ3次元構造構築が可能となった。朝日らは ジアリールエテン誘導体のナノ粒子コロイドにおい て、ナノ秒パルス励起による過渡的温度上昇との複合

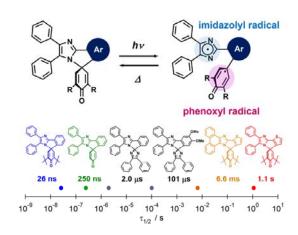


図 1 高速フォトクロミズムを示す PIC 誘導体

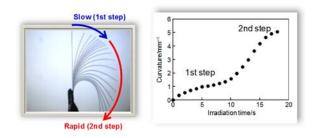


図 2 単結晶の光誘起二段階屈曲挙動

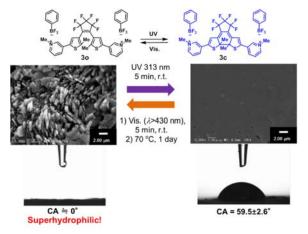


図3 光誘起超親水性微結晶膜

効果による開環反応の非線形的収率の上昇を見いだし、有機ナノ結晶の新たな協同的光応答現象の理解を深めた。さらに、フェムト秒顕微過渡吸収分光装置を開発し、単一ペリレンナノ結晶の超高速分光測定に成功した(J. Phys. Chem. Lett., 2016)。 Vacha らは固体系における単一分子分光の計測システムを開発し、共役分子/金属ナノロッド複合粒子のプラズモン誘起蛍光共鳴エネルギー移動(Nanoscale, 2017)やフォトンアップコンバージョン結晶の励起子拡散の直接計測に成功した(Mater. Horiz., 2017)。

公募班の梶本らはレーザー誘起相分離過程にあ る溶液中でアントラセンカルボン酸の光環化二量 化反応を行い、均一溶液中では達成されない不斉選 択性を見いだした。 伊藤らはメカノクロミック分子 の1つであるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯 体溶液の溶媒蒸発過程の蛍光色の多段階変化から、 単量体分子→アモルファス様の集合体→結晶等の 集合体形態変化の詳細な知見獲得が可能であるこ とを示した(Sci. Rep., 2016)。関らはインクジ エット手法によって設けた局所的な薄膜の作用に より大きな物質移動が誘起される現象や、アモルフ アスポリマー表面に偏析させた液晶ブロック共重 合体の薄膜にて高密度高分子ブラシ構造が自己組 織的に形成される現象を見いだした(Angew. Chem. Int. Ed., 2016) 。 池田らは二光子吸収色 素を含むエネルギー移動型架橋液晶高分子を作製 し、大きなフィルムの屈曲が起きる二光子駆動型光 アクチュエーターの開発に成功した(J. Mat. Chem. C, 2015)。森本らは結晶相で蛍光の

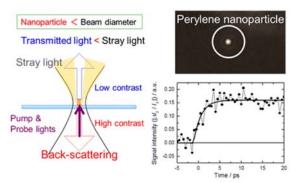


図4 ペリレンナノ結晶のフェムト秒分光

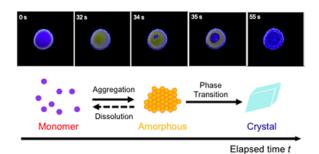


図 5 有機結晶核形成の可視化

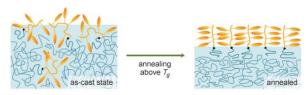


図 6 液晶高分子の表面偏析

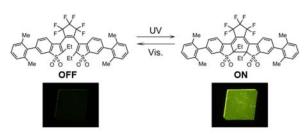


図7 ジアリールエテン結晶の蛍光スイッチ

ON/OFF スイッチング可能なジアリールエテンの開発に成功した(*Dyes Pigm.*, **2016**)。さらに、 蛍光スイッチングジアリールエテンの光反応収率に対する反応点置換基効果を検討し、蛍光量子収 率を減少させることなく光開環反応量子収率が増大することを見いだした。**田和**らは紫外光の電場 強度を局所的に増強させることが可能なプラズモニックチップ上にジアリールエテン結晶薄膜を成 長させ、光異性化によって誘起される結晶化のメカニズムについて検討した。

以上のように、分子集合体の新しい光誘起構造変化や多光子応答、光強度に閾値をもつ複合光励 起反応系の開拓など、今後の研究推進に必用な物質系の基礎が確立されており、A01、A02 班との さらなる連携により、メソからマクロスコピック系の複合光応答システム構築へと展開する。

研究紹介:基質・励起源局在場を利用した触媒的多光子励起光反応の開発

A01 班 磯﨑勝弘

太陽光をはじめとする光エネルギーの効率的利用が注目される現在,高効率な光化学反応の開発が強く望まれている。しかし、従来の光化学反応においてボトルネックとなるのは、光励起過程が光子と基質との接触確率に大きく依存する点である。反応基質と光励起エネルギーの両方を局在化することができれば、効率的な光化学反応手法を開発することが可能となる。我々はこれまでに金ナノ粒子を大面積基板上に緊密に配列固定化することで、固体状態のみならず、溶液状態においても局在表面プラズモン共鳴に基づく増強電磁場により多光子励起反応が進行することを明らかにしている 1,2)。また、金ナノ粒子表面の自己組織化単分子膜が分子間相互作用により反応基質を金表面に局在化する反応場として作用することで、金ナノ粒子触媒反応が高効率に進行することを見出している 3)。本研究では、光エネルギーを局在化することのできる光増感作用を示す金属ナノ粒子表面に、分子間相互作用により基質分子を補足する有機分子反応場を構築することで、基質および光励起エネルギーを局在化させた高効率な光触媒反応系の構築を目指している。本稿では、水素結合に基づく反応場を構築する分子としてペプチドデンドロンチオールで表面修飾された金クラスターの合成と、これを用いた光触媒反応について報告する。

L-オルニチンを分岐単位とする第一,第二,および第三世代ペプチドデンドリマーチオール DOP1-SH, DOP2-SH, DOP3-SH の存在下,塩化金酸を還元することで対応するペプチドデンドロンチオラート修飾金クラスターDOPx-AuNC (x=1,2,3)を合成した(図 1)。透過型電子顕微鏡(TEM)観察により,得られた金クラスターはそれぞれ0.9±0.2,0.8±0.2,1.0±0.3 nmと同程度の平均粒径を持つことが確認された。従来のデンドロン修飾金属ナノ粒子では,デンドロン世代の差によりリガンドの高高さが大きく異なるため,得られる金属ナノ粒子の粒径が大きく異な

図 1. ペプチドデンドロンチオラート修飾金クラスターDOPx-AuNC (x=1,2,3)の合成

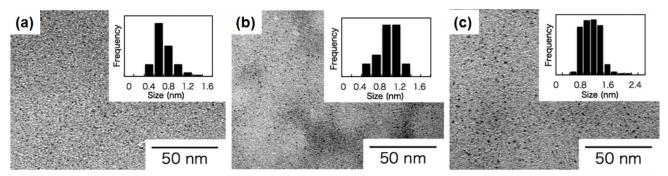
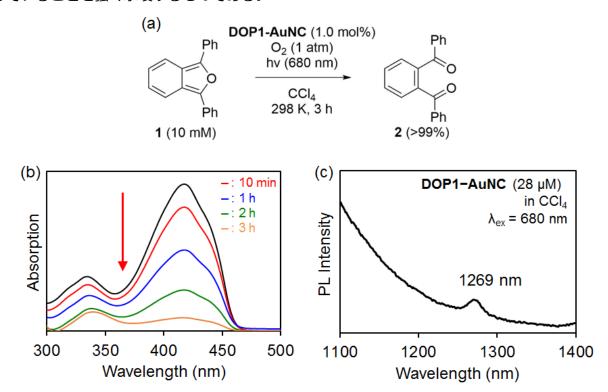


図 2. **DOPx-AuNC** ((a) x=1, (b) x=2, (c) x=3)の TEM 像

ることが知られていたが、我々はこれに反し、世代間で粒径の等しい金属クラスターを得ることに初めて成功した。フーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置を用いたエレクトロスプレーイオン化質量分析により、**DOP1-AuNC** および **DOP2-AuNC** は[Au₂₅(S-DOPx)₁₈] の単一の分子組成を有する金クラスターであることが明らかとなった。

種々の光触媒反応の検討の結果、ペプチドデンドロンチオラート修飾金クラスターは可視光照射により光触媒作用を示し、フラン類の酸素酸化反応を効率よく促進することを見出した(図 3a,b)。本反応は酸素および触媒を共存させない場合には全く進行しない。また、近赤外蛍光スペクトル測定により、ペプチドデンドロン修飾金クラスターの HOMO–LUMO 遷移を誘起する 680 nm の励起光を照射することで、一重項酸素が生成することが確認された(図 3c)。従って、本触媒反応は金クラスターの光増感作用に基づく一重項酸素の生成を経由して進行することが明らかとなった。さらに、本反応では顕著な溶媒効果が見られ、ペプチドデンドロンの水素結合形成を促進する四塩化炭素中で最も効率よく光触媒反応が進行した。また、同様の分子組成を有する DOP1-AuNC、DOP2-AuNC、および別途調製した $Na[Au_{25}(SCH_2CH_2Ph)_{18}]$ クラスターを用いて光触媒反応を行った結果、DOP1-AuNC が最も高い触媒活性を示した。これらの結果はペプチドデンドロンが期待したような水素結合に基づく反応場として作用し、金クラスター表面における光触媒反応を促進していることを強く示唆するものである。



今後はペプチドデンドロン反応場を金ナノ粒子上に構築し,局在表面プラズモン共鳴を利用した多光子励起型の光触媒反応の開発を行っていく予定である。

- 1) F. Pincella, et al., J. Nanosci. Nanotechnol. 2015, 15, 1171–1179.
- 2) T. Ochiai, et al., Appl. Phys. Express 2013, 6, 102001.
- 3) T. Taguchi, et al., Adv. Mater. 2012, 24, 646

研究紹介:フォトクロミックエレクトロニクスに向けた光異性化分子の集積 化と光電変換機能

A02 班 若山 裕

近年、光異性化反応を組み入れた光機能 有機トランジスタの研究が活発になっている。そこでは電圧に加え光でも電流を制御 して光スイッチングや光メモリ機能を発現 させようとするものである。ただし多くの 場合トランジスタの界面や半導体層にわず

図1.ジアリールエテンの光異性化反応

かな光異性化分子を添加するだけであったため、光による電流量変化は数 10%程度に留まっていた。これに対し松田(京大)と若山(NIMS)らは図1に示すジアリールエテン(DAE)分子の薄膜そのものを直接トランジスタチャネル層に用いることにより、大幅なスイッチング特性の向上に成功した¹⁾。トランジスタ構造とドレイン電流の光スイッチング特性を図 2a と 2b に示す。この分子には両端にビフェニルが付与されていて、中心骨格が開環-閉環反応を繰り返すたびパイ共役系が大きく変化する。そのため閉環体 1c は半導体材料となり電流が流れるが、開環体 1o の電気的性質は絶縁体へと変化する。その結果、光での on-off 比は最大で 1000 倍に到達しており、電圧でのスイッチ特

性に迫る値になっている。この成果は断トツの特性を得たというだけでなく「半導体 - 絶縁体の相転移を光で誘起した」という新しい現象や「光異性化と半導体特性という全く異なる二つの性質を合わせ持つ」という新しい材料を見出したことにも意味がある。

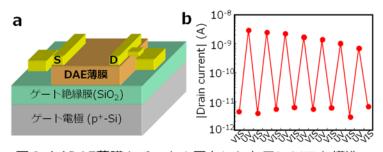


図2 (a)DAE薄膜をチャネル層としたトランジスタ構造(b)UV-Visを交互照射したときの光スイッチング特性

次に、異なる波長の光で半導体と絶縁体を作り分けられるという特長に着目して、トランジスタ 回路の描画技術に取り組んだ ²⁾。このために組み上げた光学系を図 3a に示す。可視と紫外のレーザー光を集光して、その照射位置を制御しながらひとつの薄膜の中に絶縁部と導電部を作り分けることができる。まず複数のワイヤ状トランジスタチャネルを並列接合した例を図 3b に示す。UV 光を掃引したところだけ半導体となり電流を流し得る。その本数に比例してドレイン電流量も増加する。次に同じ位置に可視光を掃引すればチャネルを消去でき電流量も元に戻る(図 3c)。なお電流が流れない OFF 状態にするためには、チャネル上の一ヶ所だけに可視光を局所的に照射すれば電流を遮断できる。あたかも水道の蛇口を開閉するように電流を制御できるため、我々はこれを「光バルブ」と呼んでいる。またこの技術ではトランジスタチャネルは直線状だけでなく折れ曲がった屈曲構造や

枝分かれ構造も描画できることや、光の強度で電流量を制御できるといった特長も合わせ持つ。

これらの要素技術を用いれば様々なトランジスタ回路が描画できる。その一例として加算回路を作製した例を図4に示す。まず屈曲したチャネルを重ね合わせた枝分かれチャネル構造を作製する。このときふた

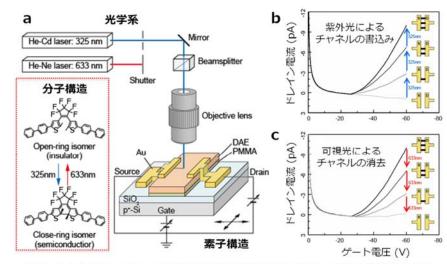


図3. (a)トランジスタ回路の光描画装置模式図。(b) UV光によるチャネルの書き込みと(c)可視光によるチャネルの消去

つの屈曲チャネルは異なる UV 光強度で描画したため、それぞれの枝(チャネル)には異なる電流量 (I1, I2)が流れ、ドレイン電極にはその総和(I1+I2)が流れ込む。ひとたびこのような回路を作製す

れば、あとは可視光・UV 光の光バルブの照射位置を適宜変えるだけで電流値を I1, I2, I1+I2 と自在に制御できる。ここでは加算回路の実例を示したが、さらに電極数を増やして複数のチャネルで配線したロジック回路も実現できる。このようなデバイスの作製と動作は従来の電子デバイスでは不可能であり、光異性化分子だからこそ、かつ光を使って描画しているから

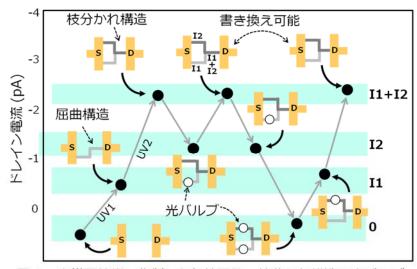


図4. 光描画技術で作製した加算回路。枝分かれ構造や光バルブ 機能などを駆使して電流量レベル(I1, I2, I1+I2)を制御可能。

こそ可能な独自の回路描画技術となっている。今後近接場光を使って集光サイズを縮小すれば、有機トランジスタが苦手としてきた微細化や集積化などが可能になるだろう。

- 1) R. Hayakawa, M. Petit, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, *Organic Electronics*, **2015**, 21, 149-154.
- 2) T. Tsuruoka, R. Hayakawa, K. Kobashi, K. Higashiguchi, K. Matsuda, Y. Wakayama, *Nano Letters*, **2016**, 16, 7474-7480.

会議報告:第5回公開シンポジウム・第5回若手セミナー

A01班 増尾 貞弘

2017年1月20日、21日の2日間にわたり、大阪大学豊中キャンパス基礎工学部国際棟(シグマホール)において、第5回公開シンポジウムおよび第5回若手セミナーが開催された。20日の公開シンポジウムに先立ち行われたチュートリアル講演では、大阪大学の伊都将司先生による「レーザーと光学顕微鏡による局所光応答誘起とナノ観察手法」と題した講演があり、学生、若手研究者を中心に多数の参加者があった。単一分子分光から超解像分光まで、それらの基礎から最先端研究に関する講演は非常にわかりやすく好評であった。

公開シンポジウムの参加者は 142 名と今回も盛況であった。宮坂領域代表の挨拶ならびに中間評価についての報告の後、研究課題ごと本年度の研究成果を中心に発表が行われた。20日は、A03 班の計画研究、公募研究の順に11 件の口頭発表が進み、休憩をはさんで A01 班の10 件の研究課題のて発表が行われた。成果発表の終了の後、評価グループの増原宏先生(台湾交通大学)より講評を頂いた。Photo-Synagetics という新しい光化学分野の開拓に対する励ましの言葉とともに厳しいご指摘もいただいた。その後のポスター発表では一般発表を含めた62 件の発表があり、活発な討論がなされた。21 日の午前は、A02 班の計画研究、公募研究11 件の成果発表の後。休憩を挟んで、戸部義人先生(大阪大学)による特別講演があった。「新奇な電子状態をもつ閉設性一重項分子の合成、構造と物性」の題目での講演では、新奇な化合物合成の開発について研究の苦労話を交えた貴重なお話を聞くことができた。午前中の最後に、評価グループの入江正浩先生(立教大学)よりご講評いただき公開シンポジウムは盛況の中終了した。

21 日午後に開催された第5回若手セミナーでは、7名の若手研究者による発表があった。いずれの発表も本領域の今後の発展を期待させる充実した内容であった。また会場からも多くの質問があり活発な討論がなされた。最後に宮坂領域代表の総評があり、全日程が終了した。



戸部義人先生特別講演



ポスター発表の様子

会議報告:第2回光配向と光パターニングの国際会議(PhoSM2016)

A03 班 関 隆広

平成 28 年 11 月 24 日~11 月 27 日、名古屋大学豊田講堂にて 2nd International Conference on Photoalignment and Photopatterning in Soft Materials (PhoSM2016)が開催された。A03 班の関が Chairman を務めさせていただき、「高次複合光応答」新学術領域からも協賛としてご支援いただいた。PhoSM は香港科技大での第 1 回の会議(約 100 名参加)で開催され、今回は日本を含めて 15 か国から 154 名の参加者(海外から 42 名)があり、計 97 件の講演・発表の小規模な国際会議ながら,液晶材料の光配向や光運動システムの分野で多くの著名な先生方に国内外から集まっていただき、国際色豊かで内容と密度の濃い会議となった。

基調講演は4件で、前回組織委員長で当分野を先導する Vladimir Chigrinov 教授(香港科技大)から光配向技術を駆使した各種液晶デバイスの構築と実証、液晶薄膜研究を先導する Dirk Broer教授(Eindhoven 工科大、オランダ)による光応答形態誘起薄膜材料の最新の研究の成果を、液晶ディスプレイ(TN 液晶セル)の発明者かつ光配向膜開発者の Martin Schadt 博士(MS High-Tech Consulting、スイス)からは光配向技術の流れと最新デバイス技術を、そして光配向技術を生産プロセスに組み入れた冨岡安博士(ジャパンディスプレイ)からは IPS-NEO を中心とした実際にスマートフォンに搭載されているデバイス特性に関するご講演をいただいた(写真1).

招待講演は26件で、以下に挙げる方々から最新の研究報告をいただいた。日本:入江正浩教授 (立教大),池田富樹教授(中央大),竹添秀男教授(豊田理化研),川月喜弘教授(兵庫県大, 代理:近藤瑞穂助教),三宅敢氏(シャープ,代理:島田伸二氏),則包恭央博士(産総研),関 (名大), 韓国: Soo Young Park 教授(ソウル大), Seungwoo Lee 教授(成均館大), 中国: Xiaogong Wang 教授(清華大), Yanlei Yu 教授(復旦大), Haifeng Yu 教授(北京大), 香 港: Hoi-Sing Kwok 教授(香港科技大), Abhishek Srivastava 教授(香港科技大), カナダ: Chritopher Barrett 教授 (McGill 大), Zhao Yue 教授 (Sherbrook 大), 米国: Nelson Tabiryan 博士 (Beam Co), イタリア: Claudio Zannoni 教授 (Bologna 大), ドイツ: Joachim Stumpe 教授 (Potsdam 大), Marina Saphianikova 博士 (Leibniz 高分子研 Dresden), Svetlana Santer 教授 (Potsdam 大), フランス: Regis Barille 教授 (Angers 大), スウェーデン: Lachezar Komitov 博士(Gothenburg 大), フィンランド: Arri Priimagi 教授(Tampere 工科大), ウクライナ: Oleg Yaroshchuk 博士(ウクライナ科学アカデミー)。液晶の表面光配向現象を 1988 年にコマ ンドサーフェスとして最初に報告した市村國宏東T大名誉教授の招待講演も予定していたが、残念 ながら直前になり参加いただくことができなくなった。しかし、周到にパワーポイントのスライド データと自らの声をボイスレコーダーにて録音して準備していただいたので、"Old stories of LC photoalignment"と題した声のご講演を聴き入ることができた。

液晶光配向、光造形パターニング、光運動材料などの当該分野では、まだまだ新しい現象が見いだされており、学術的に今後大いに展開が期待できるとともに、液晶ディスプレイ、光学デバイスや記録デバイス等への応用も着実に広がっている。分野の広がりと深化がますます進んでいるように感じられた。全体として焦点が絞られ、どの講演や発表も光・液晶・配向・光移動と運動など、参加者共通で興味をシェアできるものが多かったため、議論も活発で大変有意義な4日間であった。ほとんどの参加者の方々から、エクスカーションや懇親会をふくめ(写真 2)、非常に満足いく内容と運営であったとのありがたい評価をいただいた。

最後に、本新学術領域関係者から、上記のとおり、入江教授(評価グループ)、池田教授(A03 班)、 SY Park 教授(第1回領域国際会議招待講演者)、関(A03 班)が招待講演を行い、さらに、内田教授 (A03 班)、若山グループリーダー(A02 班)、齋藤准教授(A02 班)、生方准教授(A02 班)から一般口頭発表をいただくとともに、河合教授(A02 班)、田和教授(A03 班)、深港准教授(A02 班)にご参加いただきました。研究室の学生さんのポスター発表も含めて、多数の領域関係者の方々に PhoSM2016 会議を大いに盛り上げていただきました。心より感謝申し上げます。

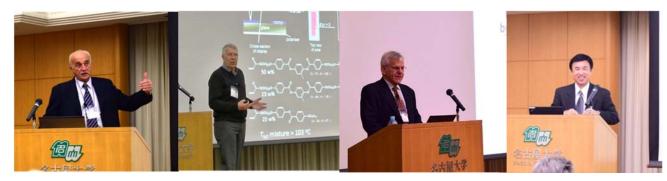


写真 1 基調講演の先生方、左から Chigirnov 教授(香港科技大)、 Broer 教授(Eindhoven 工科大)、Schadt 博士(MS High-Tech Consulting)、 冨岡博士(ジャパンディスプレイ)



写真2 エクスカーション(左)と懇親会でのポスター賞授賞式(右)

ニュース一覧

受賞

2017.02

辻岡強(大阪教育大学・A03 班内田グループ分担者)研究室の王陸さんが応用物理学会関西支部講演会で若手向けの優秀ポスター賞を受賞しました。

2017.02.13 齊藤尚平准教授 (A02 班) が第 9 回 (2017 年度) 井上リサーチアウォードを受賞しました。

受賞タイトル:「革新的な応力応答分子プローブの開発と「光分子力学」の構築」

2017.01.17 関隆広(名古屋大: A03 班)研究室の城地悠仁さんが 第 28 回高分子ゲル研究討論会にて優秀演題賞を受賞しました。

2016.12

河合壯教授(A02 班)が第34回日本化学会学術賞を受賞しました。 受賞タイトル:「高反応活性光応答分子材料の開発とその学理に関する研究」

発行・企画編集

「高次複合光応答」事務局 松田建児(A02 班) 京都大学 工学研究科

E-mail: secretariat@photosynergetics.jp