

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

- プラズモン共鳴を用いた多光子異性化反応のナノメータ制御と巨視的光応答性制御
雲林院 宏 1
- 赤外光複合励起による動作する高効率 UC ナノ粒子の創製
坂本 雅典 3
- 分子協調作用に基づく光応答固液相転移システムの構築
則包 恭央 5
- 電荷移動錯体ナノ結晶における光誘起相転移挙動の解明
小野寺恒信 7
- 分子集合系で駆動する光合成アンテナ複合体の超高速エネルギー移動
出羽 毅久 9

論文紹介

- “Photocyclization of photoswitches with high enantioselectivity in human serum albumin in an artificial environment”
Chem. Commun., 53(22), 3181-3184 (2017) 横山 泰 11

会議報告

- 第2回領域会議・第6回若手セミナー
小畠 誠也 12
- Japan-France Workshop on Photo-active Nanomaterials with Cooperative and Synergetic Responses
五月女 光 14

ニュース一覧

15

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：プラズモン共鳴を用いた多光子異性化反応のナノメータ制御と巨視的光応答性制御

A01 班 雲林院 宏

分子・光強結合は量子情報システムや微弱光スイッチングデバイスなどへの応用が期待されている一方で、複雑な設計が要求され、かつ室温での操作が困難である。反面、局在プラズモン共鳴は光エネルギーを nm スケールに閉じ込め、そのスケールで分子と光の相互作用を引き起こすことが可能である。本研究では、プラズモン増強多光子励起過程を巧みに利用して、nm スケールで化学反応を制御することで、分子・光強結合をより柔軟に制御することを目指す。具体的には、局在プラズモン増強高次非線形光学現象を利用して異性化反応を nm スケールで制御し、かつそれにより巨視的光応答性制御を実現する新手法を開発する。局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を用いた多光子異性化反応誘起はこれまでも報告されている (e.g. Chem. Eur. J. 2016, 22, 7281) が、寄与している多光子過程の詳細や、異性化反応がナノ構造のどの箇所で起こったかなどの詳細は明らかではない。本研究では、光学顕微鏡を駆使して、プラズモン増強多光子過程による化学反応のより深い理解を目指す。

A. 単一分子蛍光顕微鏡法を用いた金属ナノ粒子近傍における分子位置特定法

本研究では、高次非線形光学現象を用いて、金属ナノ粒子近傍での異性化反応を nm スケールで制御することを試みる。その反応過程を確認するため、異性化反応に伴って蛍光を発する分子を使用し、プラズモン増強非線形光学現象による異性化反応を蛍光顕微鏡観察で検出する。貴金属ナノ粒子近傍における分子からの発光は、金属の表面プラズモンと相互作用したのちに遠視野に放出される。そのため、分子発光の角度分布は、プラズモンアンテナに強く依存して変化する。研究者は、これまでに、蛍光分子の金属ナノ構造に対する位置情報を特定する手法を開発してきた [1,2]。図 1 に、その一例を示す。均一な媒質に位置する単一蛍光分子からの発光は、光学顕微鏡像では焦点面で 2 次元ガウシアン関数のような点拡がり関数 (Point spread function: PSF) として観測される。しかしながら、回折限界程度の大きさの貴金属ナノ構造付近では発光角度分布が大きく変化し、焦点面での PSF はもはや単純な 2 次元ガウシアン関数ではなくなり、図 1 に示すような複雑な PSF として観測される

(Figure 1b right)。この実験で得られた PSF を、数値計算結果と比較することで、単一分子

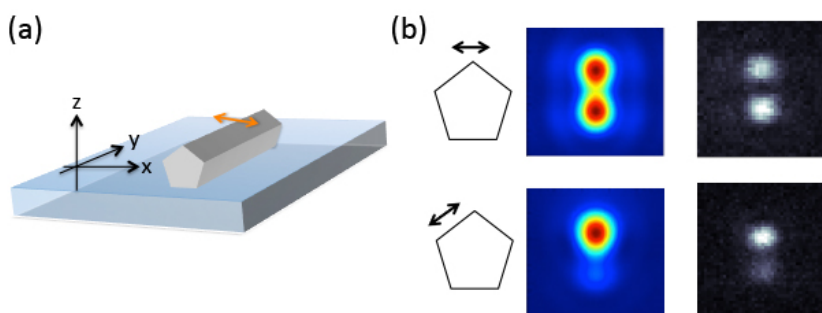


Figure 1 (a) Sketch of the experimental geometry. A dye molecule indicated with the double-headed arrow locates in vicinity of a silver nanowire with a pentagonal cross-section. (b) Position dependence of molecular PSF. (left) Positions of molecules relative to the nanowire, (middle), simulated PSFs, (right) measured PSFs.

の金属構造に対する位置の特定が可能となる[1]。また、回折限界よりも小さな構造の場合は、焦点面での PSF は多くの場合、2次元ガウシアン関数様であるため解析が困難である。その場合、研究者らが開発してきた遷移ダイポールモーメントを3次的に可視化する“defocused imaging”[3]を用いることで、発光角度部分布の解析が可能となる[2]。本研究では、共鳴プラズモンにより nm 領域に閉じ込められた光で引き起こされる高次非線形励起異性化反応の様子を、これらの顕微鏡法を用いて解析する。

B. プラズモン共鳴高次非線形光学現象

ナノ領域での反応を、プラズモン増強高次非線形光学現象により制御することが本研究の目的である。本研究で着目する高次非線形現象は、多光子吸収や wave mixing である。例えば金ナノ三角プレートの頂点に局在した励起光を用いて、励起光の偏光を制御することで多光子吸収異性化反応を nm レベルで制御できるかどうかを調べる。また、研究者は、最近、プラズモン導波路上でも wave mixing が周期的に起こることを見出した (Figure 2)。この周期的な wave mixing を利用して、化学反応を周期的に引き起こすことが可能であるかどうかを検討する。

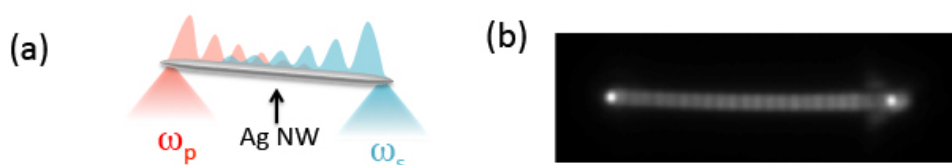


Figure 2 (a) A schematic drawing of wave mixing along a plasmonic waveguide, (b) Fluorescence visualization of wave mixing on the waveguide.

C. プラズモン増強分子-光強結合評価と all optical switching の評価

上記のプラズモン誘起高次非線形光学効果を用いて、少量の色素のみをキャビティー内に配置する方法を開発する。具体的には、光異性化によって吸収帯が大きく変化する分子を周期的に並べた非対称な金属ナノ構造（例えば金ナノ三角）に分散する。金属ナノ構造に励起された局在プラズモン共鳴 (LSPR) によって引き起こされる多光子励起過程を利用して、その近傍に存在する数個の分子を異性化させる。これにより、プラズモンキャビティー内のみに数個の色素を配置し、そこで分子・光強結合を引き起こす条件を見出す。また、本研究ではさらに踏み込み、励起光の偏光を制御して、強結合が起こる偏光方向を制御することが可能であるかどうかを検討する。

- 1) L. Su, G. Lu, B. Kenens, S. Rocha, E. Fron, H. Yuan, C. Chen, P. Van Dorpe, M. B. J. Roeloffs, H. Mizuno, J. Hofkens, J. A. Hutchison, H. Uji-i, *Nature Commun.* **2015**, 6, 6287
- 2) L. Su, H. Yuan, G. Lu, G. S. Rocha, M. Orrit, J. Hofkens, H. Uji-i, *ACS Nano* **2016**, 10, 2455-2466.
- 3) J. A. Hutchison, H. Uji-i, A. Deres, T. Vosch, S. Rocha, S. Mueller, A. A. Bastian, J. Enderlein, H. Nourouzi, C. Li, A. Herrmann, D. Müllen, F. De Schryver, J. Hofkens, *Nature Nanotechnol.* **2014**, 9, 131-136.

研究紹介：赤外光複合励起による動作する高効率 UC ナノ粒子の創製

A01 班 坂本 雅典

ナノ粒子はバルクと異なる特異な性質を有するため、光電変換、光-化学エネルギー変換において大きな注目を集めている材料である。申請者は、二つの異なる半導体が異方的に相分離したヘテロ構造ナノ粒子や有機/無機複合金属クラスターなどの複合ナノ粒子の光学特性を精力的に研究している。本領域では、複合ナノ粒子合成技術と複合励起技術との融合により新機能の発現や、本来持つ機能の増幅などのシナジー効果を持つ材料の創製を目指す。ニュースレターでは、申請者の現在までの研究成果と本研究領域で遂行する研究の構想について紹介する。

CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッドの光物性：テトラポッド型のナノ粒子は特異な幾何構造とキャリアダイナミクスのため、光触媒、ナノエレクトロニクス材料、太陽電池への応用が期待されている。中でも、コアとアーム部分に異なる半導体を有するヘテロテトラポッドは、光によって生じたキャリアの動きを精密に制御することができるため、優れた光触媒、ナノエレクトロニクス材料として注目を集めている。CuInS₂ ナノ粒子は比較的安価で毒性の低い元素から構成され、優れた光学特性を有するため環境調和型の量子ドットとして大きな注目を集めている。CuInS₂は優れた光捕集能を有する材料であり、CuInS₂から構成される部位を有するヘテロテトラポッドは、光捕集能とキャリア輸送の精密制御能を兼ね備えた光機能材料になりうるが、現在まで合成に成功した例がない。本研究では、カルコパイライト型の結晶構造を有する CuInS₂ ナノ粒子を種粒子として CdS を成長させることにより、CuInS₂/CdS ヘテロテトラポッド（核/枝の順に表記）を合成し、その光学特性を調査した(図 1 a,b))。^{1,2)}

ヘテロテトラポッドは励起波長に応じ type-I 型および type-II 型の挙動を示した。CdS 相を励起した場合は、CuInS₂ 核からの発光が観察された。これは、ヘテロテトラポッドが CdS 相の価電子帯、伝導帯双方からのキャリア移動が可能な type-I 型のバンド構造を有することを示唆している。これに対し、金属イオン (Rh³⁺) 存在下で CuInS₂ 相を励起した場合は、CdS 上での金属イオ

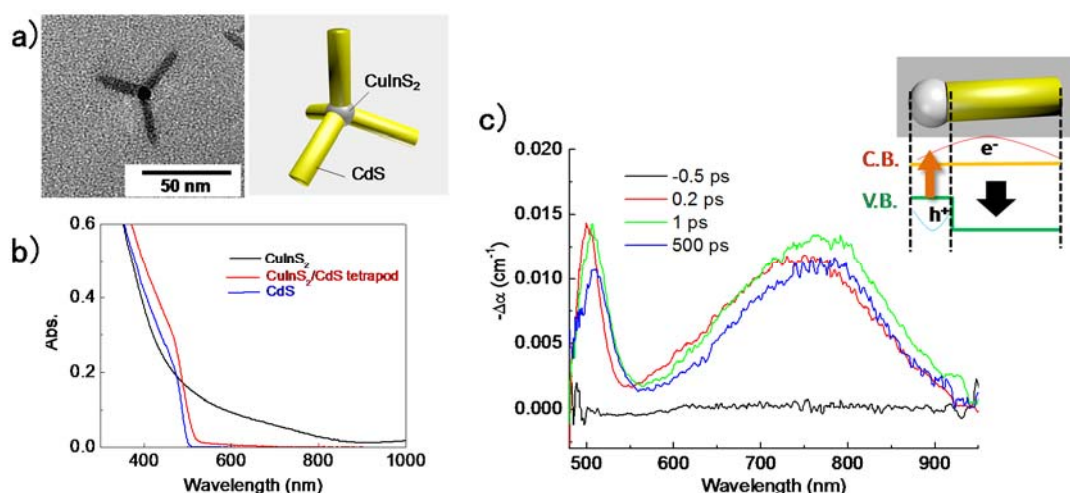


図 1. a) ヘテロテトラポッドの TEM 像、b) CuInS₂ ナノ粒子、CdS ナノロッド、ヘテロテトラポッドの吸収スペクトル。c) ヘテロテトラポッドの過渡吸収スペクトル、挿入図はヘテロテトラポッドのエネルギー準位図。

ンの還元反応が起こった。この結果は、ヘテロテトラポッドが type-II 型のバンド構造を有し、CuInS₂の伝導帯上の電子が、CdSの伝導帯に移動したことを示唆している。これらの矛盾する結果は、ヘテロテトラポッドが type-I 型としても type-II 型としてもふるまうことを示している。

この特異な光学特性を解明するためにフェムト秒過渡吸収測定を行った。ヘテロテトラポッドの過渡吸収スペクトル測定の結果を図 1c に示す。波長 650 nm のレーザーを用いて CuInS₂ 相を選択的に励起すると、励起直後に CuInS₂ および CdS のブリーチングが同時に観察された。type-II 型のバンド構造とも type-I 型のバンド構造とも異なるスペクトルの変化であり、ヘテロテトラポッドが伝導帯を共有した quasi type-II 型のバンド構造を有することを示している。また、ヘテロテトラポッドにおける電荷分離寿命は、核である CuInS₂ ナノ粒子の寿命の 330 倍もの長さがあることが分かった。これは、CdS 相の形成により CuInS₂ 上の欠陥が減少しただけではなく、quasi type-II 型のバンド構造を有することにより、CuInS₂、CdS の伝導帯間で電子が非局在化していることが大きな原因である。ヘテロテトラポッドの有する、高い光捕集能、指向的な光誘起電荷分離、電荷分離状態の長寿命化などの特質は光エネルギー変換に適しており、高効率な光触媒への応用が期待される。

複合励起による動作する高効率 UC ナノ粒子の創製: 現在主流となっている希土類イオンを使用した UC は、多光子反応であり、また、希土類イオンの吸光係数が低い等の問題から、レーザーなどの強力な光源が必要不可欠であった。そこで、申請者は太陽光のような希薄な光を効率的に UC する方法として、該当領域の提案する複合励起を使用することを提案する。

希土類イオンをドーブしたナノ粒子を上述のヘテロ構造粒子のように複合化し、複合励起することにより、太陽光のような微弱な赤外光をアップコンバージョン (UC) 可能な新規複合材料の創製を目指す。UC による赤外光の紫外～可視光への変換は、ライフサイエンスを中心とした領域において精力的に研究されている現象であるが、近年、太陽電池や光触媒などの光/エネルギー変換の観点からも注目を集めている。太陽エネルギーのおよそ 44% を占める赤外光を有効利用することが可能になれば、現行の太陽エネルギー産業と研究に大きなインパクトを与えられる。

- 1) M. Sakamoto, K. Inoue, M. Okano, M. Saruyama, S. Kim, Y.-G. So, K. Kimoto, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, *Nanoscale* **2016**, 8, 9517-9520.
- 2) M. Sakamoto, L. Chen, M. Okano, D. M. Tex, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 11100-11105.

研究紹介：分子協調作用に基づく光応答固液相転移システムの構築

A02 班 則包 恭央

我々は、光に応答して固体と液体の間を自在に相転移可能な材料系に興味を持って研究を行っている。ここでは、我々のこれまでの研究を紹介する。アゾベンゼンの光異性化は一般的に、溶液などの分子運動が比較的許容される媒体中においては効率的に起こるが、異性化前後の分子構造変化が大きいため媒体の影響を受ける。特に、無置換のアゾベンゼンのトランス体は、結晶中でシス体への光異性化が起こらないと考えられていた[1]が、近年の研究では結晶表面で起こることが示唆されている[2]。そのような状況の中で、我々は環状のアゾベンゼン(**1**)の結晶が紫外光照射によって結晶が液化することを見出した[3]。この化合物は液晶相の光制御を当初想定して合成した化合物であるが、室温から 110℃では結晶状態、110-145℃で液晶相を示す。この化合物の融点が 110℃であるにも関わらず、室温での光照射で液化が観測されることが興味深い。単結晶構造解析を行ったところ、室温下では、アゾベンゼン同士のn-n相互作用に起因する規則的なドメインと、アルキル鎖の disorder のドメインが共存する特徴的な結晶構造を有することが明らかになった[4]。

上記の **1** は合成収率が低く、光相転移を活用した実験に用いるための必要十分な量を確保することが困難であった。加えて、分子構造と結晶の光応答性に興味を持ち、より単純な系での検討が望ましいと考えた。そこで、直鎖型のアゾベンゼン化合物群について検討を行った。その結果、3-位と 3'-位の両方にメチル基を置換した化合物や、両方とも水素である化合物においては、光相転移が観測されなかった一方で、3-位にのみメチル基を置換した非対称化合物(**2**)において光相転移が観測された[5]。さらに、3-位のメチル基を固定したまま、4-位と 4'-位のアルキル鎖長効果について検討したところ、炭素数が 8 の際に最も光応答性が高く、それを中心に鎖長が短くても長くても徐々に光応答性が低下した[6]。

光固液相転移現象は、繰り返し使用可能な感光性材料への活用が期待されるが、簡便なリソグラフィプロセスの原理実証を行った。上記の **2** の中で、アルキル基の炭素数 10 の化合物が、良好な成膜性および光応答性を兼ね備えることが分かった。そこで、この化合物をフォトレジストとして用いて、銅基板のウェットエッチングを行ったところ、数十ミクロン程度の線幅ではあるが、簡便なプロセスで銅のパターンを作製することに成功した[5]。このプロセスの特徴は、酸やアルカリを使用しない比較的温和な条件で行うことができることである。

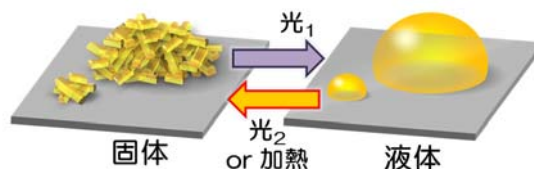


図1 光固液相転移の模式図

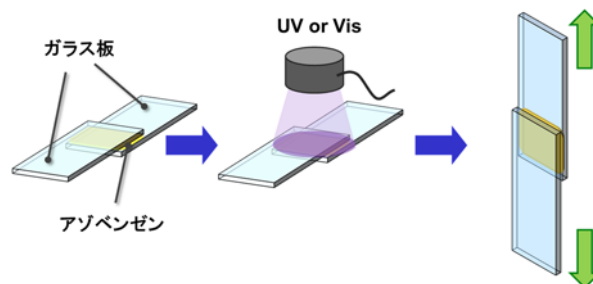
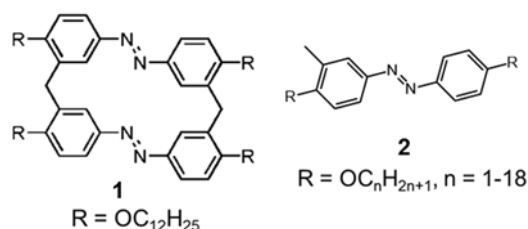


図2 引っ張り接着試験の模式図

さらに、繰り返し可能な機能接着剤としての評価を行った。様々なアルキル鎖長を持つ **2** を用いて、2 枚のガラス板を融着し、ずり方向の引っ張り剪断強度を計測した(図 2) [6]。その結果、光照射前では、数十 Ncm^{-2} の強度であったが、紫外光照射によって 1 Ncm^{-2} 未満になった。さらに、これに可視光を照射することによって接着力の回復が見られた。アルキル鎖の炭素数が 12 の際に接着強度が最大で約 50 Ncm^{-2} であった。これは、両面テープ程度の接着力である。

光固液相転移現象の分子構造と光応答性を検討する中で、さらに単純な分子構造のアゾベンゼンがガラス基板上や水面で移動する興味深い現象を見出した。ガラス板上の 3,3'-ジメチルアゾベンゼンの結晶に、紫外光と可視光を異なる方向から同時に照射すると、紫外光から遠ざかる方向に結晶が移動した[7,※]。移動中には結晶の光学的な結晶軸の方向は保持されたままであり、結晶の移動速度は光の強さや角度に依存した。さらに、ガラス板を垂直に立てた状態で同様な光照射を行ったところ、結晶がガラス板を上ることも明らかになった。本現象の特徴として、1) ガラス基板の洗浄や表面処理が不要、2) 高価な特殊光源を必要とせず、光化学実験用のランプ(水銀灯、LED)を使用、3) サンプル全体を照射し光源を固定したままで観測可能、4) 光照射をしている間は継続的に移動することが挙げられる。

さらに、水面に 4-メトキシアゾベンゼンの結晶粉末を浮かべ、紫外光(365 nm)を照射すると、結晶が光から遠ざかる方向に移動し、直線的、回転など、様々な動き方が観測された[8, ※]。また、4-メトキシアゾベンゼンを染み込ませた濾紙(舟)を作り、これに紫外光を照射すると水面上で動き、さらに動いている状態の舟に青色光(450nm)を照射すると、舟を止めることもできた。この移動現象においても、光による液化および固化現象が関わっていると考えられる。

本新学術領域では、光応答固液相転移の反応効率を劇的に向上させるために、個々の分子同士が協調して振る舞うことにより、励起エネルギーを有効利用しうる光応答分子システムの構築を目指して研究を行います。

- 1) M. Tsuda, K. Kuratani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1284-1288.
- 2) K. Nakayama, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 3898-3902; K. Ichimura, *Chem. Commun.* **2009**, 1496-1498; K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 1072-1080.
- 3) Y. Norikane, Y. Hirai, M. Yoshida, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1770-1772; E. Uchida, K. Sakaki, Y. Nakamura, R. Azumi, Y. Hirai, H. Akiyama, M. Yoshida, Y. Norikane, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 17291-17397.
- 4) M. Hoshino, E. Uchida, Y. Norikane, R. Azumi, S. Nozawa, A. Tomita, T. Sato, S. Adachi, S. Koshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9158-9164.
- 5) Y. Norikane, E. Uchida, S. Tanaka, K. Fujiwara, E. Koyama, R. Azumi, H. Akiyama, H. Kihara, M. Yoshida, *Org. Lett.* **2014**, 16, 5012-5015.
- 6) Y. Norikane, E. Uchida, S. Tanaka, K. Fujiwara, H. Nagai, H. Akiyama, *J. Photopolym. Sci. Tech.* **2016**, 29, 149-157.
- 7) E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7310.
- 8) Y. Norikane, S. Tanaka, E. Uchida, *CrystEngComm.* **2016**, 18, 7225-7228.

※ 移動現象の動画は、「<https://staff.aist.go.jp/y-norikane/>」で見ることができます。

研究紹介：電荷移動錯体ナノ結晶における光誘起相転移挙動の解明

A03 班 小野寺恒信

相転移温度の近傍にある分子集合系では、様々な外部刺激（温度や電場、磁場、圧力）に対して著しい応答が観測される。なかでも、光照射をきっかけとして高速の巨視的相変化を示す光誘起相転移系は、高速光スイッチング等への展開も期待されており、基礎・応用両面で精力的に研究展開がなされている。特に、電子ドナー（D）と電子アクセプター（A）の電荷移動相互作用によって形成される電荷移動錯体では、電荷移動量 γ ($D + A \rightarrow D^{+\gamma}A^{-\gamma}$) で特徴付けられる多様な物性（導電性や磁性、超伝導）が観測される。例えば、Cu-TCNQ（copper 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane）錯体（図1）は $\gamma = 1.0$ の絶縁体（完全電荷分離状態）であるが、電場印加や光照射の刺激によって半導体（部分電荷分離状態（ $\gamma \neq 1.0$ ））へとモット転移する¹⁾。一方、我々はナノ結晶化と化学ドーピングを同時に行う「還元共沈法」を考案することで組成比や電荷移動量 γ を制御し、電荷移動錯体を不安定化する糸口を見出してきた。そこで本研究では、1）Cu-TCNQ 錯体をナノ結晶化するとともに、ドーピングにより電子状態を段階的に変調し、2）光誘起相転移の閾値について、結晶サイズ・ドーピング密度との相関を明らかにすることで、一光子吸収と一分子応答を越える協同的光応答系の創出と制御手法の開拓を目指している。

1. 電荷移動錯体ナノ結晶の創出

これまで我々は再沈法を駆使することで、様々な有機化合物のナノ結晶化を達成してきた。通常、結晶育成は穏やかな環境下で行われ、例えば再結晶では対象化合物が溶解した溶媒中で徐々に温度（溶解度）を低下させることによって、結晶を穏やかに析出・成長させる。一方、再沈法では溶けない溶媒（貧溶媒）中で急激な非平衡過程（析出）を伴いながら有機ナノ結晶を作製することから、極めて特殊な環境下において結晶成長が行われることになる。そのため、作製条件を変えることで、結晶サイズや形状の制御が可能となるばかりか、この急激な結晶成長過程に外部刺激や化学反応を導入することで、これまで見つかっていない組成を有する材料の創出も期待できる。そこで、結晶成長中に酸化還元反応を導入することに着想し、結晶成長と酸化還元反応を競争的に進行させた結果、ドーピングされた電荷移動錯体ナノ結晶が生成することを見出した（還元共沈法）²⁾。

ここでドーピングとは、対象とする Cu-TCNQ 錯体の Cu (D) と TCNQ (A) の組成比を違えて、過剰な Cu を導入することに対応する。具体的な作製法は、TCNQ のアニオンラジカルと還元剤である水素化ホウ素ナトリウムを溶解したメタノール溶液に、硫酸銅メタノール溶液を滴下することで、Cu-TCNQ ナノ結晶を作製することに成功した。出発物質の濃度（比）や還元剤、反応温度などの作製条件を系統的に変えながらナノ結晶の生成過程を詳細に検証した結果、ナノ結晶の生成は Cu の還元反応

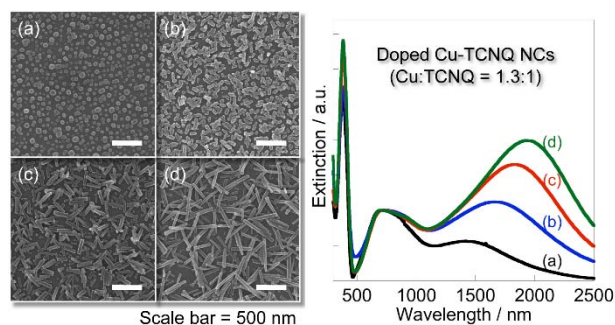
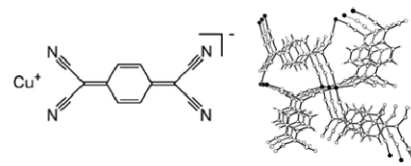


図1（上図）Cu-TCNQ の分子構造¹⁾と（下図）ナノ結晶（Cu:TCNQ = 1.3:1）のSEM像と光吸収スペクトル

($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) をトリガーとする、難溶性イオン対 Cu-TCNQ の急激な沈澱生成を原理としており、出発物質の濃度比や反応速度を変化させることで、Cu と TCNQ の組成比が異なるナノ結晶を生成することが分かった。これまで数 10 nm から 1 μm 程度の Cu-TCNQ ナノ結晶を作製することに成功するとともに、バルク結晶においては組成比が Cu:TCNQ = 1:1 であるところを、ナノ結晶では結晶構造を維持しつつ (XRD パターンで判断)、Cu が過剰に導入された Cu:TCNQ = 1.3:1 が生成することが分かった。得られたナノ結晶の Raman スペクトルを測定した結果、ナノ結晶には TCNQ ジアニオンの存在が確認された。これは、過剰な Cu^+ の混入で組成比が異なった結果、分離積層構造を成す TCNQ カラムへ過剰な電子注入が起これ、バルク結晶には存在しない TCNQ ジアニオンが発生したためである。また、ナノ結晶では近赤外波長領域において部分電荷分離状態に特徴的な吸収帯の出現 (図 1) を観測した。

2. 電荷移動錯体ナノ結晶における絶縁体-半導体転移

Cu-TCNQ ナノ結晶は、貧溶媒であるメタノールに分散した状態で得られる。そこで、下部電極を蒸着した Millipore フィルターにナノ結晶を濾過することで、下部電極上にナノ結晶堆積膜を作製した。ついで、液体金属である Ga-In を上部電極とすることで電流-電圧 (I-V) 曲線を測定した (図 2)。興味深いことに、Ga-In 電極の表面張力が高いことから、単一ナノ結晶層であっても下部電極と上部電極が接触せずに I-V 曲線の測定が可能であることが分かり、粒界抵抗が大きいナノ結晶多層膜に比べて、再現性の良い測定ができるようになってきた。図 2 (下図) は典型的な Cu-TCNQ ナノ結晶の I-V 曲線であるが、Cu:TCNQ = 1:1 の結晶では TCNQ $^{\cdot-}$ から Cu^+ への電子移動を切っ掛けとした二段階の相転移が観測されるところを、Cu-TCNQ ナノ結晶では TCNQ ジアニオンの存在により四段階の相転移を示すことが分かった。また、この絶縁体-半導体転移では TCNQ の化学種の変化を伴うことから、Raman スペクトルにおいても相転移を確認している。一方、予備的実験ではあるが、電流印加だけでなく光照射によっても絶縁体-半導体転移が起きることを確認し、電場印加条件下における光誘起相転移の低閾値化を狙って、精力的に実験を続けている。

今後、光誘起相転移に伴う TCNQ のラマンシフトと I-V 測定による導電性変化を指標として、絶縁体-半導体相転移の結晶サイズおよびドーピング密度との相関を解明する予定である。

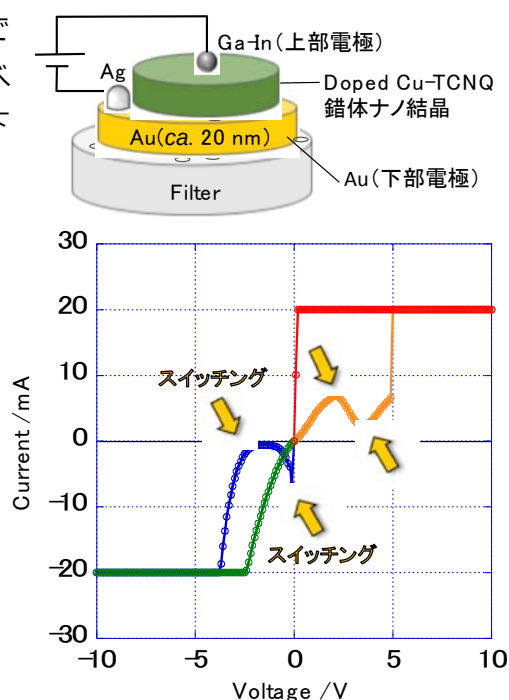


図 2 (上図) Cu-TCNQ ナノ結晶の電流-電圧 (I-V) 曲線測定のための素子構造と (下図) 典型的な I-V 曲線 (Cu:TCNQ = 1.3:1)

- 1) R.A. Heintz *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 144-156.
- 2) T. Onodera *et al.*, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 7586-7589.

研究紹介：分子集合系で駆動する光合成アンテナ複合体の超高速エネルギー移動

A03 班 出羽 毅久

光合成反応の初期過程での光捕集・電荷分離は多数（数と種類において）の光合成色素群により行われている。これらの色素群はタンパク質との非共有結合により色素・タンパク質複合体を形成し、色素の空間配置はタンパク質中で非常に正確に制御されている。さらに色素・タンパク質複合体は光合成膜（脂質二分子膜）中で密に集合した分子集合系を形成し、連動・協同して駆動している^{1,2}。光合成の光捕集戦略は、(1)幅広い波長領域の太陽光を吸収するために、複数種類の色素を用い、(2)吸収した励起エネルギーを効率よく反応中心での電荷分離反応に用いるために、色素間を超高速でエネルギー移動させている。光量子束密度の低い太陽光エネルギーを利用する「人工光合成」において、多電子移動による物質変換のためには、光合成の光捕集戦略に学ぶところが大きい。

よく知られた光合成アンテナ複合体として、美しいリング構造を有する Light-Harvesting Complex 2(LH2)がある。図1にその構造を示す³⁾。これは紅色光合成細菌の *Rps. acidophila* 10050 という菌種から単離されたもので、その名前の通り、きれいな「紅色」である。（図A中に、ショ糖密度勾配遠心による LH2 の単離精製時の画像を示した。） LH2 を構成する光合成色素はバクテリオクロロフィル *a*(BChl *a*)とカロテノイド(Car)の一種のロドピングルコシドである。BChl *a* と Car は二種類の疎水性ポリペプチド鎖(LH2 α , β)との非共有結合性相互作用により9員環の複合体を形成している。BChl *a* は二種類の集合構造を取り、その極大吸収波長から B800, B850 と呼ばれる（図A）。図Bに LH2 の吸収スペクトルを示す。Car および B800 で吸収された光エネルギーはサブピコ秒で B850 にエネルギー移動し、「集光」される。

吸収スペクトルからわかるように、620–750 nm（橙–赤）の波長領域の吸収強度は非常に低い。この波長領域に吸収/蛍光帯を有する人工色素を付加することにより、LH2 が捕集できる波長領域を拡張できるのではないかと考え、市販の蛍光色素 AlexaFluor647（以下 Alexa647）を化学結合により LH2 に結合させた⁴。結合位置を質量分析により解析したところ、LH2 α ポリペプチ

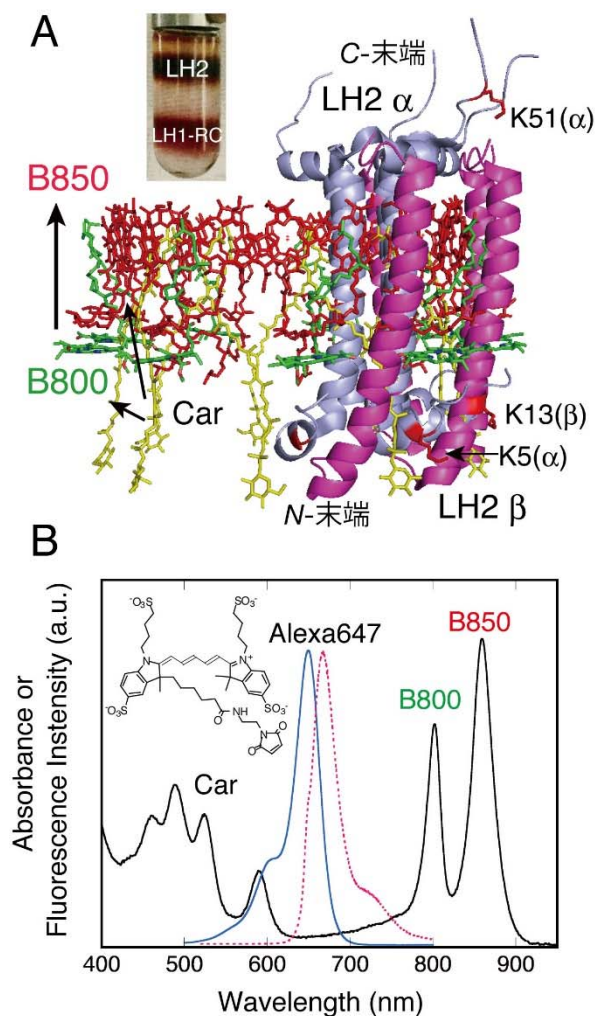


図1. (A) LH2 の結晶構造 (1NKZ) と LH2 内での色素配置と色素間エネルギー移動. (B) LH2 の吸収スペクトルと人工色素 (Alexa647) の吸収・蛍光スペクトル.

ド鎖の K5 と K51 であることがわかった。励起スペクトルから、Alexa647 から LH2 へのエネルギー移動は約 90% の効率で起こっていることがわかった。重要な点はその速度である。宮坂先生・長澤先生にフェムト秒過渡吸収計測によるエネルギー移動速度を評価していただいたところ、サブピコ秒〜20数ピコ秒の時間領域で Alexa647 から Bchl a にエネルギー移動していることがわかった。また、B800 から B850 へのエネルギー移動速度 (700 fs) は変化していないことから、Alexa647 付加により LH2 固有のエネルギー移動系に影響をおよぼしていないことも示された。

詳細な速度解析 (グローバル解析、再構成スペクトル) の結果、図 2 示すエネルギー移動の時定数と寄与割合を得た。Alexa647 から B800 への移動は 440 fs (6%) と 4.3 ps (34%) の速い時定数で起こる。B800 からは LH2 固有の超高速チャネルにより 700 fs で B850 にエネルギー移動する。また、Alexa647 から B850 へ 23 ps (50%) の時定数で直接エネルギー移動していることもわかった。Alexa647 の修飾位置が B800 側 K5(・) と B850 側 K51(・) の 2 カ所あることから、B800 と B850 へは近接する Alexa647 がドナーとなっていると考えられる。Förster 型のエネルギー移動機構を考慮すると、440 fs と 4.3 ps の速い時定数は B800 の中心からそれぞれ 11Å、16Å の距離に Alexa647 が存在すると予測され、K5(・) に結合した Alexa647 が妥当であると結論づけられた。一方 23 ps の時定数に対しては、B850 から 27Å の距離にあると見積もられ、この場合は K5(・) と K51(・) の両方が関与する可能性がある。また、Alexa647 の自然寿命に相当する 1.2 ns の成分が 10% あり、エネルギー移動に関与しない Alexa647 が存在していることもわかった。図 3 中にエネルギー移動の模式図を示した。

これらのことから、シンプルに蛍光色素を天然の光合成アンテナに結合させることにより、吸収波長を拡張し、天然のアンテナ系と同様の超高速領域でのエネルギー移動が達成できることが明らかとなった。いくつかの速度成分が現れることは、Alexa647 の状態が均一ではないことを示しており、今後はドナーアクセプター距離および配向を制御するアプローチが必要であり、研究を進めている。

(1) Bahatyrova, et al., *Nature*, **430**, 1058 (2004). (2) Scheuring, Sturgis, *Science*, **309**, 484 (2005). (3) McDermott, et al., *Nature* **374**, 517 (1995). (4) Yoneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 13121 (2015).

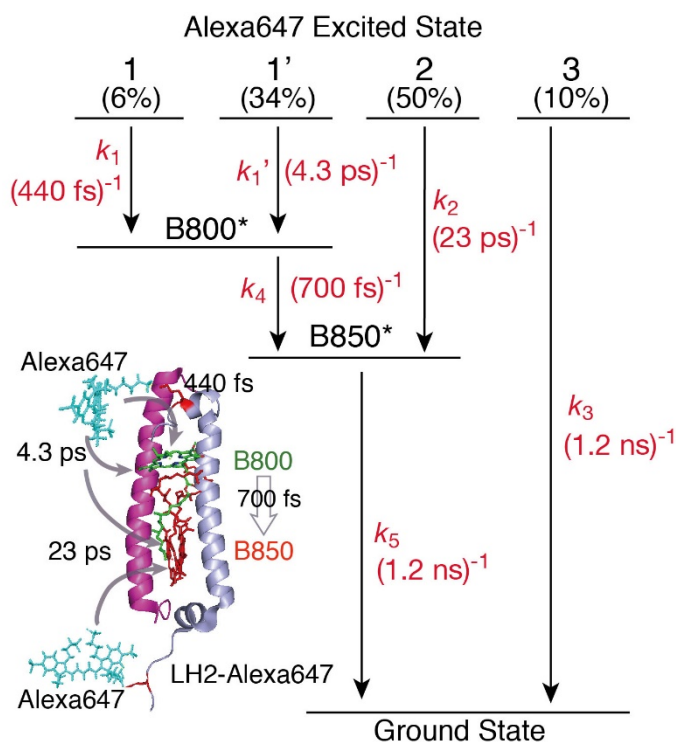


図 2. Alexa647 から B800/B850 へのエネルギー移動ダイアグラム。440 fs から 23 ps の時間領域での励起エネルギー移動により、LH2 の光捕集機能が拡張できた。

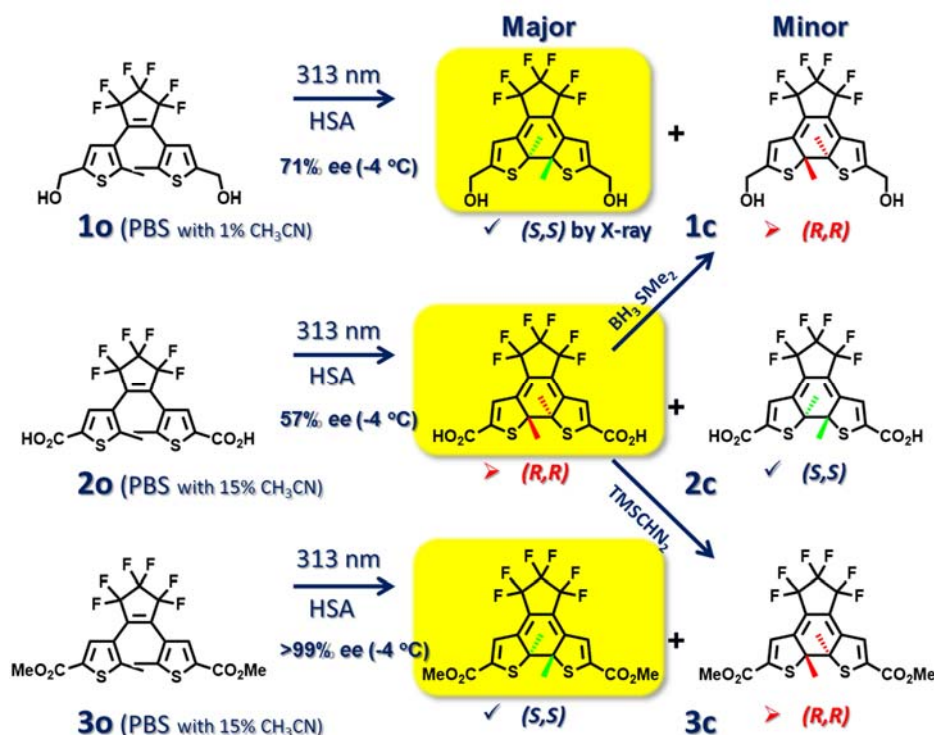
論文紹介：“Photocyclization of photoswitches with high enantioselectivity in human serum albumin in an artificial environment”, *Chem. Commun.*, 53(22), 3181-3184 (2017)

A02 班 横山 泰

通常の有機合成反応においてエナンチオ選択的反応は盛んに研究されてきたが、励起状態を経るエナンチオ選択的な光化学反応はその例が少ない。エナンチオ選択的フォトクロミック反応は可逆的な反応であり、アキラルな分子からオンデマンドでキラル・非ラセミ体分子を発生・消滅させることができるため、液晶などの材料化学への応用や、薬理活性の *in situ* で必要量の発現を目指す生体系への適用が可能であり、さらに、生成した分子が不斉情報を担っているため通常のラセミ体を生じるフォトクロミズムと比較して情報量が多い、などの特徴がある。

我々はヒト血清アルブミン(HSA)をキラルテンプレートとして用いると、ジアリールエテン **1o** がエナンチオ選択的に環化して 71% ee のエナンチオ選択性で **1c** を与えることを数年前に報告した[1]。今回、基質のジアリールエテンとして **2o** と **3o** を選び、また反応環境を 15% (v/v) のアセトニトリルを含むリン酸緩衝液(PBS)とすることによって、非常に高いエナンチオ選択性で環化反応が進行することを見つけた。さらに、**2c** と **3c** で優勢に生成するエナンチオマーの絶対立体配置を、以前に決定していた **1c** への誘導などによって図のように決定した。また **2o** や **3o** が HSA のどのポケットに取り込まれているか、ということに対する手がかりを、**2o** と **3o**、およびそれぞれと他の基質との HSA 中への取り込みの競争実験によって得ることができた。

本研究のコンセプトを表すグラフィックアートが、掲載号の表紙の図として採用された。



[1] M. Fukagawa, I. Kawamura, T. Ubukata, Y. Yokoyama, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 9434.

会議報告：第2回領域会議・第6回若手セミナー

A03 班 小畠 誠也

2017年5月19日（金）、20日（土）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2回領域会議および第6回若手セミナーが開催された。会議には、評価グループの増原宏先生、入江正浩先生、伊藤正先生、および本年度から戸部義人先生をお迎えし、学術調査官の田中優実先生にご参加いただいた。今年度から新しく後半2年間の公募研究が採択され、計画研究代表者13名、分担者18名、公募研究代表者21名となり、今回の会議では今後2年間の研究計画を中心に研究発表が非公開で行われた。

初日の12時から総括班会議が開催され、その後13時から領域代表の宮坂博先生の挨拶に始まり、A01班とA02班の計画研究・公募研究（班長10分、計画研究5分、公募研究15分）の研究計画説明が行われた。その後、各計画研究代表者・公募研究代表者に加えて連携研究者および各グループ所属の学生等のポスター発表（合計60件）が行われ、班内・班間共同研究に繋がる議論がなされた。懇親会では、評価グループの伊藤先生、増原先生、戸部先生からご挨拶と発表に対するコメントをいただき、戸部先生の音頭で乾杯を行い、歓談のひとときを過ごした。

2日目は9時からA02班の3名の公募研究とA03班の計画研究・公募研究の研究計画説明が行われた。その後、評価グループの入江先生からコメントをいただき、おもしろい現象の発見に加えてサイエンスとしてのおもしろさ、すなわち「学理の構築」が重要であるということが述べられた。事務局の松田建児先生から連絡事項および今後の日程に関する説明があった。その後、研究代表者が集まり、昼食を摂りながら今後の予定について話し合った。

2日目の13時から若手セミナーが開催され、5名の若手研究者が15分間の研究紹介を行った。本領域のテーマにふさわしい理論系2名と材料系3名のすばらしい発表であった。最後に、宮坂先生から若手セミナーの講評があり、これをもって第2回領域会議・第6回若手セミナーは終了となった。



宮坂領域代表の挨拶と説明



会場の様子



白熱した討論の様子



ポスター発表の様子



評価グループ 伊藤 正 先生



評価グループ 増原 宏 先生



評価グループ 戸部 義人 先生



評価グループ 入江 正浩 先生

会議報告 : Japan-France Workshop on Photo-active Nanomaterials with Cooperative and Synergetic Responses

A01 班 五月女 光

2017年3月27日～28日に、フランスのÉcole normale supérieure Paris-Saclay校（フランス国立高等師範学校パリ・サクレ校）において、日仏共同のワークショップが開催された。このワークショップは、フォトクロミック分子系やナノ分子集合体の研究分野において、日本とフランスの2国間の国際協同研究組織（Nano-Synergetics International Laboratory Project）の設立にあたり行われたキックオフシンポジウムである。本新学術領域からは、領域代表である宮坂博教授（阪大）を始め、河合壯教授（奈良先端大）、阿部二郎教授（青学大）、松田建児教授（京大）、公募班より伊藤冬樹准教授（信大）、深港豪准教授（熊大）及び各班のスタッフ、学生が参加した。

現地は1週間ほど前まで肌寒かったそうだが、ワークショップ当日は春先を思わせる暖かさであり、構内の日本の桜に似た花々が印象的であった。ワークショップは、ENS Paris-Saclay校のPierre-Paul Zalio 学長、中谷圭太郎副学長、CNRS 化学研究所の Claire-Marie Pradier 副所長の開会のご挨拶から始まり、続いて日本、フランス両国の研究者の研究発表が行われた。日本からの参加者は25名程度でありフランスの参加者と併せると、講演会場はほぼ満席状態であった。休憩時と夕方には、主に学生によるポスターセッションも行われ、日仏互いの研究について活発な議論がなされた。研究発表時の質疑応答はもちろん、コーヒブレイクの際も所々で絶えずディスカッションが続けられていた。夜のカクテルパーティーの時間に優秀ポスター賞の発表があり、本領域からA03班阿部研の間宮幸絵さんと稲垣佑樹さんが受賞した。その夜は遅くまで、研究の話にカラオケにと大いに盛り上がり、互いに交流を深められていた。日本とフランスの間にはフォトクロミズムに関して長い歴史があるが、筆者を含め若手研究者や学生の世代にとっては、日仏のつながりの強さを再認識できる非常に良い機会であったと思う。



宮坂領域代表の Keynote lecture



ポスター賞を受賞した間宮さんと稲垣さん
(A03 班 阿部研)

ニュース一覧

受賞

2017.06

本新学術領域の共同研究者であり、また、日仏国際共同研究プロジェクトのフランス側リーダーを務める中谷圭太郎先生（高等師範学校パリ・サクレー校副学長）が、平成 29 年度外務大臣表彰者に選ばれました（日仏科学技術協力の推進に対する功績）。

辻岡強(大阪教育大学：A03 班内田グループ分担者) 研究室の松本彩希さん(M2)が国際会議 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics(M&BE9)で若手向け(35 歳以下)の Best Poster Award を受賞しました。

ハッ橋知幸（大阪市大：A01 班宮坂グループ分担者）研究室の北庄司暉浩さんが第 65 回質量分析総合討論会においてベストプレゼンテーション賞を受賞しました。

朝日剛（愛媛大学：A03 班）研究室の木原諒さんが国際会議 The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication にて The LPM2017 Outstanding Student Poster Award を受賞しました。

第 97 日本化学会春季年会(2017)において、本領域のメンバーが学生講演賞、優秀講演賞（学術）を計 4 件受賞しました。

学生講演賞

米田勇祐 氏 宮坂博（大阪大：A01 班）研究室

中濱龍源 氏 小嶋誠也（大阪市大：A03 班）研究室

優秀講演賞（学術）

羽毛田洋平 氏 前田大光（立命館大：A02 班）研究室

五月女光 氏 宮坂博（大阪大：A01 班）研究室

2017.05

第 15 回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウムにおいて、本領域のメンバーが最優秀ポスター賞と優秀ポスター賞を受賞しました。

Chemical Science 賞（最優秀ポスター賞）

西谷暢彦 氏 松田建児（京都大：A02 班）研究室

優秀ポスター賞

久野温子 氏 前田大光（立命館大：A02 班）研究室

朝日剛（愛媛大学：A03 班）研究室の研究成果が ChemPhysChem 誌の Inside Cover に掲載されました。

“Preparation and Fluorescence Properties of Perylenediimide Nanodispersions Having a One-Dimensional π -Stacked Structure”

Shino Sasaki, Shohei Higuchi, and Tsuyoshi Asahi

ChemPhysChem, 18 (2017) pp. 1020-1025.

坂本雅典助教（京都大：A01 班）が 2017 年度ナノ学会第 15 回大会にて Nanoscale Horizons Award を受賞しました。

VACHA Martin（東工大：A03 班）研究室の成島 魁至さん（D2）が第 42 回応用物理学会講演奨励賞を受賞しました。

2017.04

評価グループの増原 宏先生、入江 正浩先生が平成 29 年春の叙勲で瑞宝中綬章を受章されました。

宮坂 博（大阪大：A01 班）研究室の研究成果が Chem. Commun.誌の Back cover に掲載されました。

"One-colour control of activation, excitation and deactivation of a fluorescent diarylethene derivative in super-resolution microscopy"

Yuhei Arai, Syoji Ito, Hajime Fujita, Yusuke Yoneda, Takahiro Kaji, Satoshi Takei, Ryota Kashihara, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie* and Hiroshi Miyasaka

Chem. Commun., 2017, 53, 4066-4069.

2017.03

JAPAN-FRANCE Workshop on Photo-Active Nanomaterials with Cooperative and Synergetic Responses において、本領域のメンバーがポスター賞を計 2 件受賞しました。

稲垣佑樹 氏 阿部二郎（青学大：A03 班）研究室

間宮幸絵 氏 阿部二郎（青学大：A03 班）研究室

廣瀬崇至助教（松田建児グループ連携研究者：A02 班）が日本化学会 第 97 春季年会（2017）若い世代の特別講演会講演者に選ばれました。

横山 泰（横浜国大：A02 班）研究室の研究成果が Chem. Commun.誌の Front cover に掲載されました。

"Photocyclization of photoswitches with high enantioselectivity in human serum albumin in an artificial environment"

Koichi Kawamura, Ken Osawa, Yuta Watanobe, Yuri Saeki, Naoki Maruyama, Yasushi Yokoyama

Chem. Commun., 2017, 53, 3147-3147

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