PhotoSynergetics

Newsletter No. 10
March, 2018

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

- 量子もつれ光とナノ構造による禁制準位２光子励起　岡 寿樹　1
- One and Multiple Photon Induced Generation and Stabilization of Multiexcitons in Quantum Dot Superlattices　BIJU Vasudevan Pillai　3
- 時空間光変調による分子協調配向プロセスの開拓　宍戸 厚　5
- 可逆な光異性化反応がマクロ構造変化で同期する自励振動現象の物理化学解析　景山義之　7

論文紹介

“Anisotropic Diffusion of Microbeads Surrounded by an Anisotropically Elongated Supramolecular Diarylethene Architec- ture under Linearly Polarized Light” ChemPhotoChem, 1(11), 488-492 (2017)
東口顕士、阪口　彬、四辻　肇、松田 建児　9

会議報告

- 会議報告：第３回「高次複合光応答」若手の会　小林 洋一、武藤 克也　10
- ２０１７年度 新学術領域研究 四領域合同シンポジウム　石橋 千英　12
- 第６回公開シンポジウム・第７回若手セミナー　朝日 剛　13

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：量子もつれ光とナノ構造による禁制準位２光子励起

A01 班　　岡 寿樹

２光子過程は２光子顕微鏡や分子系コヒーレント制御など様々な最先端技術への応用が期待されています。効率的な分子系２光子励起の実現には、分子が２つの光子を同時に吸収する必要があり、分子に作用する光子密度が増加するように光を時空間的に制御（集光や超短パルス化）することが求められます。一方、このような高強度化された光は､多くの興味ある分子に対して構造変化や退色を引き起こしかねません。そのため効率的な分子系２光子励起には，“低強度”による“高い２光子密度”の実現が望まれますが、これは従来のレーザー光では不可能です。

量子もつれ光はこの問題に有効な解決策を与えると考えられています。量子もつれ光はハイゼンベルグの不確定性原理による“量子ゆらぎ”を人工的に圧搾（スクイーズ）した光であり、レーザー光には存在しない「量子相関」に起因した内在的な同時性を有します。そのため低強度で高い２光子束密度の実現が可能になります。

一方，局在表面プラズモンに代表されるナノ構造近傍に形成される光子場では，光が波長よりも十分小さなナノスケールに集光されるため、更に高い２光子束密度の実現が可能になります。またこのようなナノスケールの集光場では，従来の長波長近似を仮定した光学遷移選択則が破れ，禁制準位が励起できる可能性も知られています。

本研究では、この量子もつれ光とナノ構造（集光場）を組み合わせることで、「禁制準位」を「２光子励起」で「効率良く」励起できる光反応場の構築を目指します。量子もつれ光による効率的２光子励起を武器に未開の高エネルギー禁制準位を励起できる可能性を探索していきます。

波形整形された広帯域周波数量子もつれ光による巨大２光子吸収

量子もつれ光による２光子励起効率の増強を最大化するには，もつれ光の超短パルス化，言い換えると，超広帯域量子もつれ光の生成が望まれます。幸い物理学の量子光学分野における最先端の実験では，そのような量子もつれ光の生成が可能であり，疑似位相整合技術により現在では約 180 THz の帯域をもつ量子もつれ光が生成可能です。しかしながら，量子もつれ光の広帯域化は，非共鳴で仮想状態を形成すべき中間状態が実励起されてしまい，結果として２段励起が２光子吸収を上回ってしまうという新たな問題が生じます。２光子吸収を前提とした分子系への応用においてこれは不利に働きます。

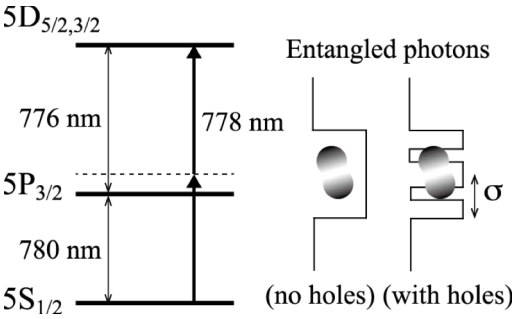


Fig. 1. Schematic of TPA process in a Rb atom by spectrally shaped entangled photons.

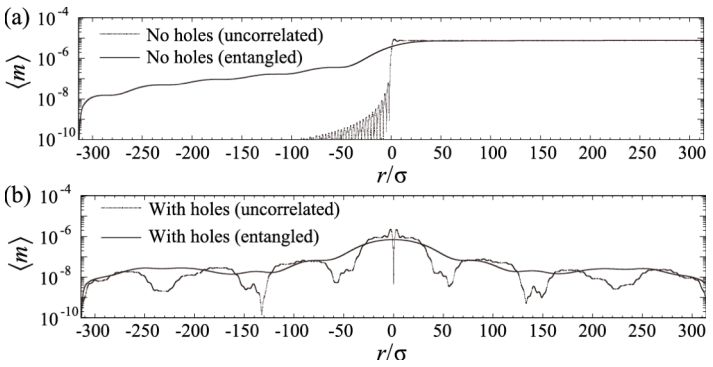


Fig. 2. Quantum dynamics driven by uncorrelated and entangled photons with (a) no holes and (b) holes. Solid line is for entangled photons and dotted line is for uncorrelated photons.

そこで本研究では，量子もつれ光のスペクトルに“ホール”を導入することで，中間状態の実励起を抑制し，２光子吸収の回復が可能か解析を行いました[1]。簡単のため Rb 原子を対象に，ホールは図１に示すように中間状態の実励起が抑制されるように中間準位のエネルギー準位近傍に導入します．このような量子もつれ光による２光子励起ダイナミクス解析を行った結果が図２です。ホールの導入が中間状態の準位占有数<*m*>の実励起を上手く抑制し，２光子吸収が回復していることが分かります（図２b）。更にパルス幅σをモノサイクルに近づけ広帯域化すると，ホールの導入により２段励起より僅かに増強度 ξ（レーザー光で規格化）は低下しますが，1000 倍以上の効率増強が可能であることを示しました。この波形整形された量子もつれ光により，任意の系に対し２光子吸収の誘起が可能になります。

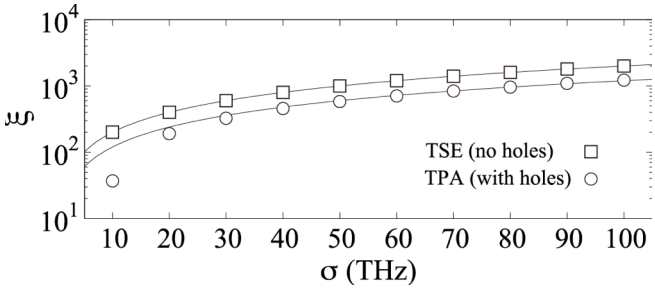


Fig. 3. ξ as a function of σ

可飽和局在表面プラズモンの全量子論的シンプルモデルの提案

局在表面プラズモン（LSP）はナノ金属微粒子表面近傍に形成される量子化されたプラズマ振動であり，光をナノメートルスケールに集光し，光電場を強く増強することが知られています。LSP は量子化されたプラズマ振動であるにもかかわらず，その光学応答はしばしば古典電磁気学 で解析されます。これは LSP による光電場増強がマクスウェル方程式でも説明できるためです。しかし，量子もつれ光や単一光子源（量子情報技術全般），真空ラビ分裂などの量子特性の解析では，プラズモンの量子力学的取り扱いが必須で，プラズモンの第２量子化が必要になります。

慣習的なプラズモンの第２量子化の手続きは共振器 QED の枠組みを基礎としており，このときプラズモン（特に伝搬型）はボソンとして記述されます。しかし最近，LSP が高強度光により飽和するという実験結果が報告されました。吸収飽和は光学非線形性の結果として生じるためボソンでは説明できません。一般的に LSP はナノメートルスケールに局在するため，伝搬型とは異なり，特に小さな金属微粒子ではパウリの排他原理が無視できない可能性も考えられます。

そこで本研究では飽和を取り扱える LSP のシンプルなモデルを提案しました[2]。量子化方法は単純で，LSP の古典光学応答と可飽和量子２準位系の応答を比較し，古典分極率を双極子演算子に置き換えるというものです（図４）。理論解析から，LSP の光学応答は光学 Bloch 方程式を基礎とした“プラズモニック Bloch 方程式”で簡単に記述できることを示しました。また本モデルの妥当性を示すために，金属ナノ楕円体を例に LSP の光学応答のサイズ依存性を解析しました。解析結果は実験結果と良く一致しており，本モデルの導入が妥当であることを示しています。

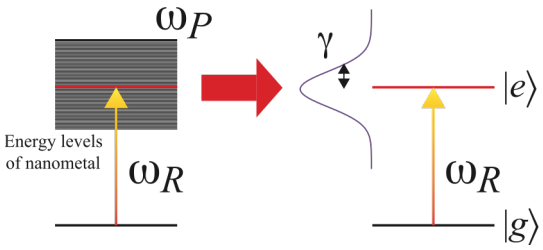


Fig. 4. Schematic of the effective dipole approximation of LSP, where ω_P is the plasma frequency and the red line indicates the plasmon resonance, ω_R.

[1] Hisaki Oka, Phys. Rev. A (in press)
[2] Hisaki Oka and Y. Ohdaira, Sci. Rep. 8, 2643-1-9 (2018).

研究紹介 : One and Multiple Photon Induced Generation and Stabilization of Multiexcitons in Quantum Dot Superlattices

A01 班　BIJU Vasudevan Pillai

This research aims to prepare superlattices of semiconductor nanocrystals and extract light energy absorbed by the nanocrystals in highly-excited superlattices. The nanocrystals involved are lead halide perovskites and metal chalcogenide quantum dots. Although many research groups have investigated the relaxation processes in cadmium and lead chalcogenide quantum dots, loss of absorbed photon energy by non-radiative geminate recombination in the ionized- or carrier trapped- state continues to be a major challenge in the advancement of these nanocrystals to devices. Furthermore, the stochastic nature of the non-radiative carrier recombination in a partially or completely ionized nanocrystal leads to random telegraphic or blinking photoluminescence (PL). In addition to such energy-wasting non-radiative relaxations in photo-excited semiconductor nanocrystals, like in common organic fluorophores, a major portion of the photon energy absorbed by individual nanocrystals is lost by radiative recombination within a few nanoseconds after optical excitation, which is also by geminate recombination. This research focuses on the suppression of ultrafast non-radiative Auger recombination and radiative recombination by assembling individual nanocrystals into superlattices wherein the migration of charge carriers by hoping among nanocrystals causes delayed PL - an important parameter for light emitting devices, which when combined with electron and hole scavenging moieties forms a novel platform for both scavenging of charges and designing of energy efficient nanocrystal antennae for optical devices.[1] Typical examples of delayed carrier relaxation and trapping of delayed charges in nanocrystal superlattices are presented below.

A. Preparation of formamidinium lead bromide ($FAPbBr_3$) perovskite nanocrystals and superlattices

Precursors of $FAPbBr_3$ are formamidinium bromide and lead (II) bromide. These two precursors were dissolved in N,N-dimethylformamide and added to a ligand mixture that is octylammonium bromide and oleic acid dissolved in octadecene at 80 °C. The addition of acetone to the above reaction mixture resulted in the precipitation of $FAPbBr_3$ perovskite nanocrystals, which were separated and collected by ultracentrifugation. The residue was dried in air, and the dry powders were re-dispersed in toluene and used in PL measurements. The transmission electron microscope images reveal that the above synthesis provides mostly spheroid nanocrystals with an average diameter of 5 nm. Superlattices were prepared by the ligand-assisted and gradual assemblage of these nanocrystals in a dilute (2 mg/mL) solution. The solution and superlattice of PNC are yellow in color with an intense green PL (Figure 1A and B) upon exposure to a hand-held UV lamp (365 nm). The absorption and fluorescence spectra of the nanocrystals in a solution and a superlattice are shown in Figure 1C. In the solution, the nanocrystals absorb light broadly in the UV-visible region with the sharp absorption band ca 537 nm. The fluorescence is intense (quantum yield = 0.72) and sharp with a narrow (24 nm) full-width at half maximum. When compared with the nanocrystal solution, the PL band of the superlattice is red-shifted by 10 nm (Figure 1C). The red-shift is attributed to inter-crystal interactions in the close-packed superlattice

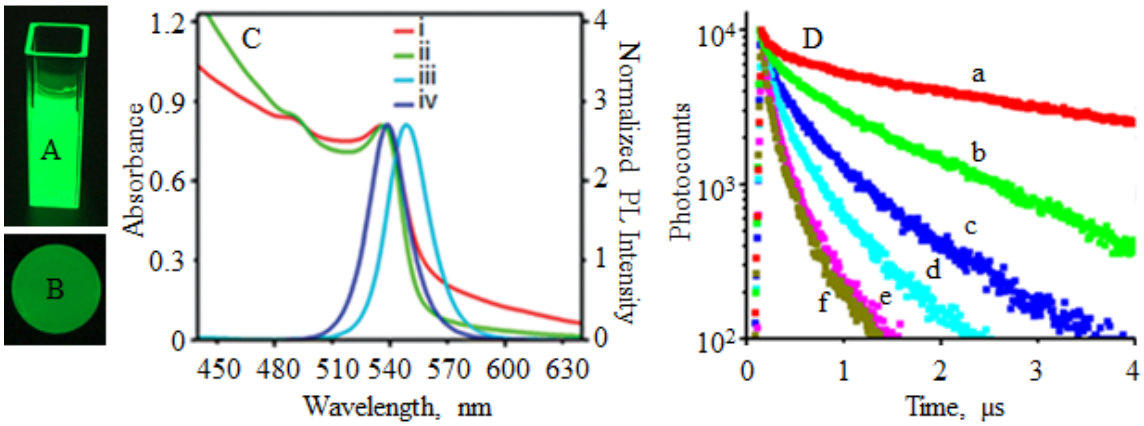


Figure 1. (A,B) Photographs of $FAPbBr_3$ nanocrystals (A) in the solution (in toluene) state and (B) in the superlattice state. (C) Absorption (i,ii) and PL (iii,iv) spectra of (ii,iv) a solution (0.1 mg/mL in toluene) of the nanocrystals and (i,iii) a self-assembled superlattice of the nanocrystals. (D) PL decay profiles of $FAPbBr_3$ nanocrystals assembled into a superlattice: (a) without any doping, and (b-f) with different doping densities of fullerene (b: 0.5, c: 1, d:1.5, e:2 and f:2.5 μM fullerene in 0.1 mg/mL $FAPbBr_3$ nanocrystals solution employed for superlattice preparation). Decrease of PL lifetime was negligibly small beyond 2.5 μM fullerene.

and the transfer of energy from smaller to larger crystals. Interestingly, the emission remained intense and sharp in the superlattices state.

B. Delayed emission and scavenging of photo-generated electrons

To understand the mobility of charge carriers in superlattice of $FAPbBr_3$ nanocrystals, time-resolved PL was recorded and analyzed. When compared with fast radiative relaxation (ca 20 ns) of photoactivated excitons in isolated nanocrystals in the solution phase, samples precipitated using acetone show larger clusters even in the colloidal form, with an average PL lifetime exceeding 1 μs. Such an aggregation induced elongation of PL lifetime suggests mobility of photo-generated charges even in nanocrystal clusters. Interestingly, the PL lifetime of superlattices of $FAPbBr_3$ nanocrystals exceeded 4 μs (see the PL decay curve 'a' in Figure 1D). Such a delay in the recombination of photo-generated excitons in superlattices suggests both hopping of charges/excitons among nanocrystals and non-geminate radiative recombination. Furthermore, the delayed recombination is helpful of efficient extraction of photo-generated charges from the superlattice, which was accomplished by doping the superlattice with Buckminster fullerene as the electron scavenger. As seen in Figure 1D, the PL lifetime of doped superlattice is systematically decreased with increase in the doping density of fullerene (Figure 1D, traces 'b to f').

In summary, this research demonstrates delayed recombination of photo-generated charge carriers, which is accomplished by assembling individual $FAPbBr_3$ nanocrystals into a superlattice. Furthermore, the delayed recombination was helpful for extracting electrons using an electron acceptor dopant.

1) V. C. Nair, C. Muthu, A. L. Rogach, R. Kohara, V. Biju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1214-1218.

研究紹介：時空間光変調による分子協調配向プロセスの開拓

A02 班　　宍戸 厚

高分子や液晶など柔軟なソフトマテリアルの主な機能は，構成分子の一次構造およびその高次構造によって決定づけられる。最近，従来の高機能ソフトマテリアル創製を主導してきた有機合成的アプローチによる分子構造設計に加えて，分子をマクロスケールで集積化し，分子配向を制御することで機能化するプロセスも注目されている。中でも液晶材料では，協同効果により一分子の動きや配向が周囲へ長距離伝搬する特性を有するため，複雑な秩序構造を自発的に形成できる。さらに，その構造を熱や光などの外部刺激により制御できる利点から，鍵材料の一つとなっている。[1-3] 実際，液晶分子の配向を空間的に制御することで，液晶ディスプレイに加えて，レーザー，集積回路，ソフトアクチュエーター，人工皮膚などエレクトロニクスからフォトニクスやヘルスケアなど幅広い分野において有用な材料の創製がこれまでに提案されている。しかしながら，二次元以上の精緻な分子配向構造を制御する方法は限られているのが現状である。

近年最有力手法として，光刺激による非接触・空間選択的な配向法が注目されている。[4-7] アゾベンゼンの光異性化や桂皮酸の光二量化など光化学反応を利用した分子配向変化や，色素分子と光電場の物理的相互作用を利用した配向変化が報告されている。しかしながら，既存の手法では，色素への偏光照射が必須であり，色素による光学や力学物性の低下が避けられない点や，二次元的な配向パターニングにおいては空間的な偏光分布の精緻かつ動的な制御が必要不可欠な点は望ましいとは言えない。事実，大面積で微細かつ複雑な配向を有する機能性ソフトマテリアル作製においては分子配向技術の不在がボトルネックとなっている。このような背景のもと，われわれは光重合による物質拡散を駆動力とした光物理化学分子配向法の開発を進めている。[8, 9]

本研究では，洗浄したガラス基板二枚を貼り合わせることによりガラスセルを自作し，シアノビフェニルアクリレート・架橋剤・紫外光重合開始剤の混合物を調製し，光重合によりフィルムを得た。具体的には，ガラスセルへ毛細管現象を利用し，重合用試料を浸透後，高圧水銀灯から取り出した 365 nm の紫外光を，ライン＆スペース 500 μm パターンを有するフォトマスクを介して 10 分間照射することで光重合を行い，全面露光の後重合を行った（Fig. 1）。偏光顕微鏡で得られたフィルムを観察したところ，パターン周期の 2 倍の周期で均一な光学異方性が発現した。偏光紫外可視吸収スペクトル測定により詳細な解析を行った結果，光学異方性は一軸方向に配向したシアノビフェニル骨格に由来することが明らかとなった。一方，フォトマスクを介さず全面照射を行ったサンプルを同様の手法により観察したところ，均一な光学異方性は生じず，ランダムなポリドメイン構造を形成した。この結果は，空間的な光強度分布を有する光重合が，均一な光学異方性および分子配向誘起に必要不可欠であることを強く示唆している。

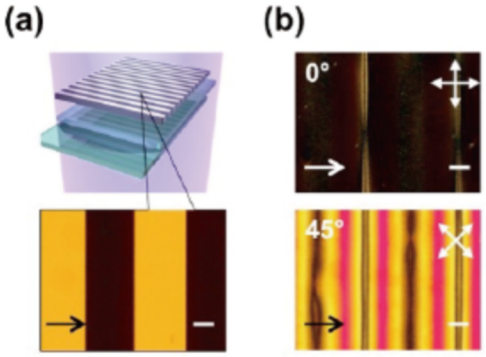


図 1. ライン＆スペースパターンを有するフォトマスク画像（**a**）。10 分間のマスク露光により得られたフィルムの偏光顕微鏡画像（**b**）。スケールバー：100 μm。矢印：フォトマスクのラインパターンと垂直方向。

光重合による分子配向誘起のメカニズムを検討するために，ガラスセルを解体し自己支持フィルムの表面形状を調べた（Fig. 2）。フィルム表面には，マスクパターンの周期と一致した凹凸構造が形成され，その凹凸の中心は露光部・遮光部の中心部に対応することが明らかとなった。さらに，マスク露光時間を 10 分間から 1 秒間に変更し重合すると，凹凸構造の高さが著しく減少した。Flory-Huggins 理論を基礎とした先行研究から鑑みるに，この結果はマスク露光過程における暗部から明部への分子移動を示している。本現象は以下のメカニズムで誘起されたと考えている。まず，マスク露光に伴い露光部でポリマーが生成するため，遮光部との化学ポテンシャルに差異が生じる。次いで，両者の境界部で一軸方向への物質移動が誘起される。さらに，この物質の流れが分子にせん断応力を印加して，分子拡散方向に沿った均一な一軸配向を形成する。

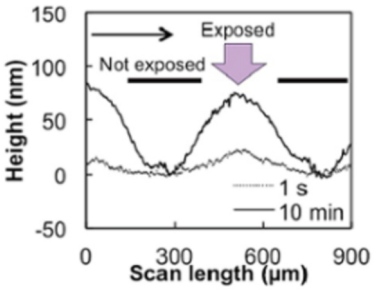


図 2. マスク露光により得られたフィルムの表面形状プロファイル。矢印：フォトマスクのラインパターンと垂直方向。

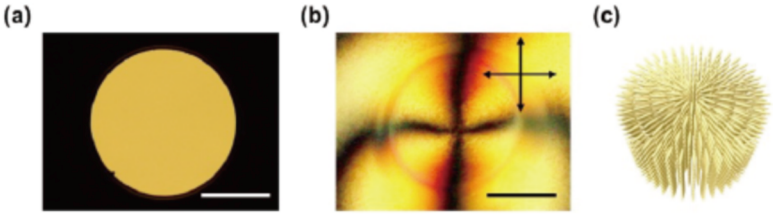


図 3. 200 μm のピンホールを有するフォトマスク画像（a），露光領域に放射状分子配向を有するフィルムの偏光顕微鏡画像（b），および概念図（c）。スケールバー：100 μm。

この駆動原理を適用すると，照射光形状の空間的な設計のみで，二次元での複雑な分子配向を一段階で行うことが可能である。ピンホールマスクを介し光重合を行ったところ，放射状分子配向を誘起できた（Fig. 3）。最近の研究の発展により，二次元の複雑な配向構造の形成およびその微細アレイ状構造を有する大面積フィルムを，一段階かつ偏光・色素不要で作製できることを見出した。[9] 分子配向の駆動原理がすべての材料において普遍的な物質拡散であることを考慮すれば，本配向法では液晶分子に限らず多様な分子系やナノ粒子なども同様に配向パターニングが可能である。今後は分子配向性ソフトマテリアル作製の共通基盤技術として展開していきたい。

1. T. Kato, *Science*, **295**, 2414 (2002).
2. G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **295**, 2418 (2002).
3. S. J. Woltman, G. D. Jay, G. P. Crawford, *Nat. Mater.*, **6**, 929 (2007).
4. T. J. White, D. J. Broer, *Nat. Mater.*, **14**, 1087 (2015).
5. A. Priimagi, C. J. Barrett, A. Shishido, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 7155 (2014).
6. K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, *Nat. Commun.*, **5**, 3320 (2014).
7. I. C. Khoo, *Phys. Rep,*, **471**, 221 (2009).
8. K. Hisano, Y. Kurata, M. Aizawa, M. Ishizu, T. Sasaki, A. Shishido, *Appl. Phys. Express*, **9**, 072601 (2016).
9. K. Hisano, M. Aizawa, M. Ishizu, Y. Kurata, W. Nakano, N. Akamatsu, C. J. Barrett and A. Shishido, *Sci. Adv.*, **3**, e1701610 (2017).

研究紹介：可逆な光異性化反応がマクロ構造変化で同期する自励振動現象の物理化学解析

A03 班　　景山義之

分子の光異性化を利用して、マクロな力学運動を作り出す研究は、今世紀に入り数多く報告されてきた。池田[(1)]の研究をはじめとするアゾベンゼン含有ポリマーや、入江[(2)]の研究をはじめとするジアリルエテン含有結晶の光応答形態変化の研究が、代表的な研究例として国際的にも認知されている。近年では、光異性化に伴う一次あるいは二次の相転移を誘起させることで、種々の奇怪な動きを発現させた研究も数々報告されている。[(3,4)]

著者の興味は、生体模倣化学にある。生命は、やはり分子からなるシステムであり、その分子の構造変化を利用してマクロな力学運動を作り出している。ゆえに、上記先生方と同様に、合成的手法によるマクロな運動の創出に興味を持っている。あえて視点の違いを挙げるならば、刺激応答的な運動ではなく、刺激を利用した自律的な運動の構築を主眼としている点だろう。

自律性を発現させる方法として、分子の振る舞いに協同的なフィードバックを働かせる方法がある。[(5)] すなわち、正反応が進行した後に、それを抑制して緩和させたり、逆反応を進行させたりする仕組みである。著者らは当初、次のストラテジーでフィードバックを働かせることを目指した。水中で脂肪酸は、pH 依存的な分子集合状態を示す。この集合体の中で、刺激応答性分子の構造変化が起こると、遅れて分子集合体の構造変化が引き起こされる。分子集合体の構造変化が起こると、集合体内の酸性度が変化し、刺激応答性分子の反応性が変化する（フィードバックがかかる）。このような階層的な動きを、刺激応答性分子の酸化還元型の変化や、光異性化によって実現することを狙った。実際、アゾベンゼン誘導体を添加したオレイン酸のらせん状集合体に光を照射することで、らせん状集合体が回転する運動を実現した。紫外光を照射すると、らせん状の集合体が勢いよくほどける。よくよく観察すると、最初はらせんを巻く動きをし、その後に、解ける階層的な動きをしている。[(6)] このように 8 割がた狙い通りの非線形応答を示す分子集合体をつくれたものの、要であるフィードバックの発現には至らなかった。

これに対し、アゾベンゼン誘導体とオレイン酸が混合した結晶相の集合体では、青色光照射下で自律運動が実現した(Figure 1)。[(7)] アゾベンゼンの光異性化が惹き起こす結晶の相転移は、結晶の形態を変化させるだけではなく、光異性化の反応効率を変える。相転移前後で *trans*→*cis* と *cis*→*trans* のどちらが多く進むかが入れ替わることにより、光定常状態で常時 *trans*/*cis* 比を振動させながら結晶の屈曲運動が繰り返される。

高次複合光応答では、分子集合系がゆえに実現できる、この光照射下での自律型振動運動の機構をより詳細に調べていく研究をしている。この約一年の研究期間で、オレイン酸を含まない結晶での振動運動の実現や、その結晶の構造解析を進めることができた。結晶構造解析では 6 個の結晶学的に独立なアゾベンゼンが存在することが分かった。光定常状態での異性化率の平均値は、*cis* 体がおよそ 5%弱であることから、単位格子 2 胞分の 12 個のアゾベンゼンのうち、1 個が *cis* 体になることで結晶の相転移が起こるのではないか、という推察ができるようになってきた。こう考えると、高効率なメカニカル運動が起きているように感じられる。しかし、数多くのセルで同時に起こる集団挙動なので、実際のフリッピング運動は、かなりの多光子過程である。

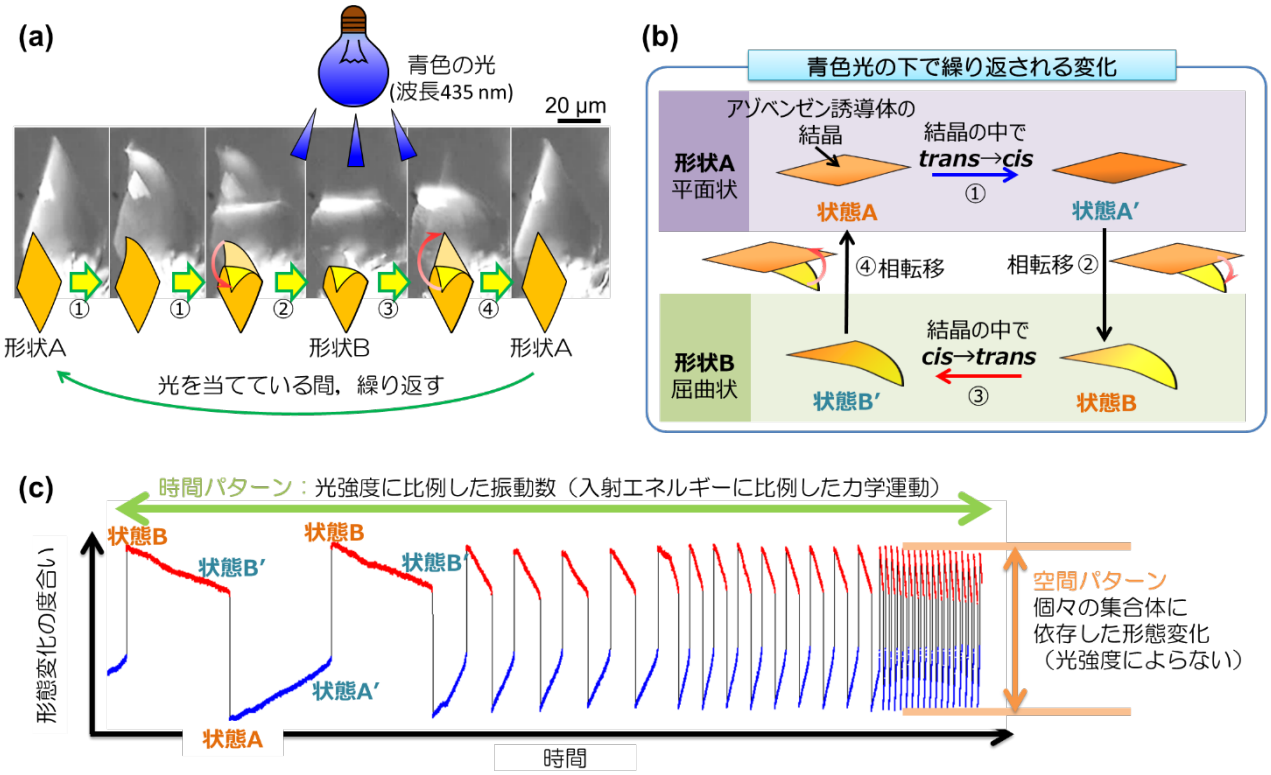


Figure 1.[7] (a)自律的に機械的振動をする結晶の顕微鏡像 (b)結晶の相転移が反応方向を反転させるフィードバック機構の模式図 (c) 振動運動の時間プロファイルから分かる時空間パターン形成

最後に、近年報告されているアゾベンゼンポリマーフィルムの光駆動振動現象との違いを述べたい。T. J. White[8]、E. W. Meijer[9]が単色光下での継続的振動を、A.P.H.J. Schenning [10]が太陽光照射下での"自励"振動を報告している。前者は、偏光の利用や光照射方向を利用した振動であり、エネルギーの照射方向に制御された運動である。後者は機構が明らかにされていないが、これも光がどちらから当たるか、という外部からの刺激の方向性が鍵になった"非自励"振動現象の可能性もあると、現時点では著者は捉えている。これに対し、著者らが報告している振動は、繰り返しを実現する仕組みが物質内部にあり、外部から方向という情報を与えずに自己制御で振動を発現し、そのリミットサイクル特性[11]から自律遊泳もする。高次複合光応答のプロジェクトでは、我々が創出した振動運動についてのメカニズムをより明確にすることを通じて、現状ではややあやふやに語られている自律運動についての科学的理解を発展させていきたい。

(1) T. Ikeda, *et al. Nature*, 2003, **425**, 145.　(2) M. Irie, *et al. Nature*, 2007, **446**, 778.　(3) Y. Norikane, *et al. Nat. Commun.*, 2015, **6**, 7310.　(4) K. Matsuda, *et al. J Am Chem Soc*, 2015, **137**, 2722.　(5) A. Walther, *et al. Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 5588.　(6) Y. Kageyama, *et al. Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 8669.　(7) Y. Kageyama, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8239.　(8) T. J. White, *et al. Soft Matter*, 2008, **4**, 1796.　(9) E. W. Meijer, *et al. Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1606712.　(10) A. P. H. J. Schenning, *et al. Nat. Commun.*, 2016, **7**, 11975. (11) 郡 宏, 物性研究, 2011, **95** 476.

論文紹介：“Anisotropic Diffusion of Microbeads Surrounded by an Anisotropically Elongated Supramolecular Diarylethene Architecture under Linearly Polarized Light”, *ChemPhotoChem*, 1(11), 488-492 (2017)

A02 班　東口顕士、阪口　彬、四辻　肇、松田 建児

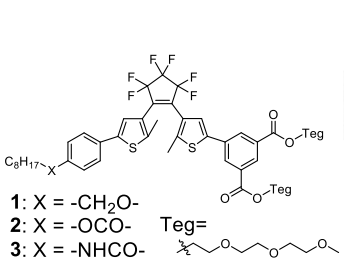
光照射で形態変化を可逆に示す超分子構造体は、例えば水中における物体の運動などを可能とする。ただしより長距離の駆動を行うためには、大きな形態変化を起こす、運動方向を制御する、あるいは超分子構造体を異方的に配列させる必要がある。

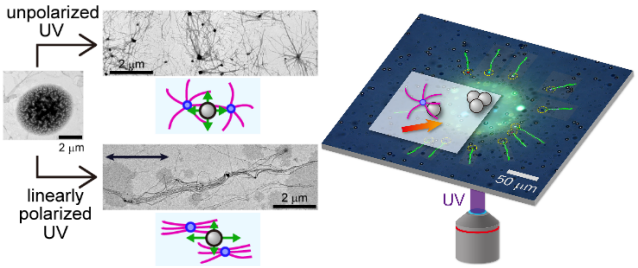
両親媒性ジアリールエテン **1** は水中で μm サイズの球状構造体を形成し、UV 光照射により分裂、可視光照射で元の球状へ戻る。これには両異性体の LCST 点の違いが関係している。すなわち開環体は親水鎖が脱水和したコアセルベート相、閉環体は水和したナノファイバー（直径 10 nm、長さ >1 μm）を形成しており、これが μm サイズの形態変化へ影響する[1]。

このナノファイバーは、UV (365 nm) 直線偏光の向きに配列した（図 1）[2]。分子長軸方向の遷移モーメントに対応する 365 nm の吸収が偏光に垂直な向きのファイバーを不安定化するためと推測された。この配向を反映し、ポリマービーズの拡散はファイバーと直交する方向には抑制された。

またナノファイバー生成を利用し、ポリマービーズの光運動を行った（図 2）[3]。UV 光を超分子構造体が吸収することで熱対流が発生し、同時にナノファイバーが照射領域のみで生成し粘度が増大するため、周囲にあるポリマービーズも照射スポットに向かって運動した。

側鎖とのリンカー部位によって超分子構造体の形態が異なることも明らかにした（図 3）[4]。先述のジアリールエテンはリンカーとしてエーテル（**1**）を用いているが、エステル（**2**）およびアミド（**3**）を用いた場合、それぞれの閉環体は短いナノファイバーおよび襞状二分子膜（ナノフラワー）を形成した。また超分子構造体中での閉環反応量子収率は溶液中より高い値が得られ、脱水和相においても親水鎖を水相側に向けたアンチパラレル型が有利であると推測された[5]。





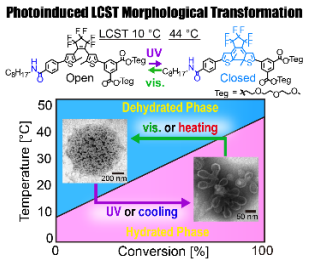
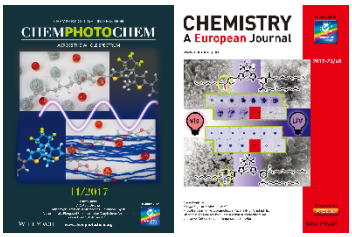


図 1 ファイバー配列　図 2 ビーズ光運動　図 3 リンカーと光誘起 LCST 転移

[1] K. Higashiguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2722. [2] A. Sakaguchi *et al.*, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 488 (front cover). [3] A. Sakaguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4265. [4] H. Yotsuji *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15059 (inside cover). [5] K. Higashiguchi *et al.*, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1564.



会議報告：会議報告：第３回「高次複合光応答」若手の会

A03 班　小林 洋一、武藤 克也

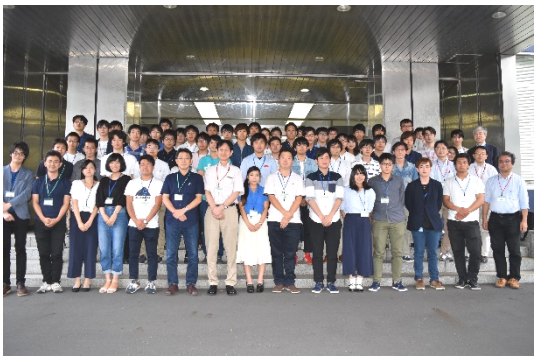
2017 年 9 月 11 日、12 日の 2 日間にわたり、晴海グランドホテル（東京）において、第 3 回「高次複合光応答」若手の会が開催された。若手の会は、領域内の若手研究者が密に交流・討論できる場を提供し、若手研究者の奨励と研究水準の向上を目的としたものである。今回は領域内のメンバーを中心として、教員、研究員 15 名、学生 50 名の総勢 65 名が参加し、講師として山元公寿先生（東工大化生研）、河野正規先生（東工大理）、佐藤 徹 先生（京大院工）、庄司良晃先生（東工大化生研）、吉沢道人先生（東工大化生研）をお招きし、その先生方による招待講演、中濱龍源氏（阪市大院工 小畠研究室）による博士課程学生講演、若手研究者によるポスター発表、夕食を兼ねた交流会の内容で開催した。

初日は 13 時から世話人 阿部二朗先生による開会のあいさつから始まり、山元先生、河野先生、佐藤先生らによる招待講演が行われた。デンドリマーを用いた新規金属クラスターの創製や、不安定種の X 線結晶構造解析、振電相互作用密度解析による新規発光材料の探索など、講師の先生方の発表内容は多様性に富んでいた。その一方で、講師の先生方はそれぞれの最先端の研究を基礎から丁寧に説明されており、それに応えるように学生から多くの質問が寄せられた。中濱君による博士課程学生講演では、研究内容以外に博士課程に進学を決心するまでの過程についても説明しており、学部生や修士課程の学生が今後の進路を決める上での良い体験談になったと思われる。17 時から行われたポスター発表では至る所で活発な議論が行われており、ただ互いの研究を褒めあうだけでなく、「この研究の何が面白いのか」、「どんな研究に発展させたいのか」など、研究をより進展させるための建設的な質問なども寄せられており、若手の会ならではの密なディスカッションが展開されていた。その後、夕食、交流会を通じて、様々な学生や若手研究者が交流し、研究内容から研究生活、今後の進路など、夜が明けるまで楽しく語り合う姿が見られた。

二日目は、庄司先生、吉沢先生らによる招待講演が行われた。講師の先生方の研究内容は、有機分子を基盤とした高秩序有機薄膜の形成や、小有機分子を内包するかご構造の創製など、有機分子を基盤としてメゾスコピック系、そしてマクロ系の高次構造を形成するというものであった。これらの高次構造を形成した化合物は、1 分子を超えた新しい機能性を実現した興味深いものであり、二日目の疲れを忘れて真剣な眼差しで講演を聞く学生の姿が伺えた。講演終了後にポスター賞の授賞式が行われ、清水大椰君（奈良先端大河合研）が最優秀ポスター発表賞を受賞し、西山由美さん（阪大宮坂研）、松本浩輔君（東工大宍戸研）、笹野力史君（立命館大前田研）、山角拓也君（京大大須賀研）、宮坂洋祐君（横国大横山研）、佐々木翔太君（中央大池田研）の 6 名が優秀ポスター賞を受賞した。その後、世話人の阿部先生より、基礎をしっかりと勉強すること、また様々な人とよい関係を作っていくことがいかに大切かというメッセージが若手研究者に向けて送られ、12 時頃に若手の会

は無事閉会を迎えた。

本若手の会において筆者が特に印象的だったのが、学生の元気の良さである。昨今は若手に活力がなく、コミュニケーション能力が不足していると騒がれる中、本会に参加された学生らは、多くの人との出会いや交流を積極的に活用し、夜が明けるまで楽しんでいた。また、ポスター発表で筆者が質問をした学生と交流会で話をしたとき、学生は「質問に答えられず非常に悔しかった。でも必ず次は納得させられるようこれからもっと頑張ります。」と力強く語ってくれた。本会が研究、交流を深めるとともに、学生のモチベーションを上げるきっかけにもなっていると実感し、悔しさを感じたその学生には申し訳ないと感じつつ、筆者は非常にうれしく思った。本会が若手研究者にとって、今後の研究生活をよりよくするためのきっかけになれば、微力ながら幹事として参加させていただいた筆者にとってもこの上ない喜びである。参加いただいた講師の先生方、関係者先生方、若手研究者の皆様にこの場を借りて深く感謝申し上げる。



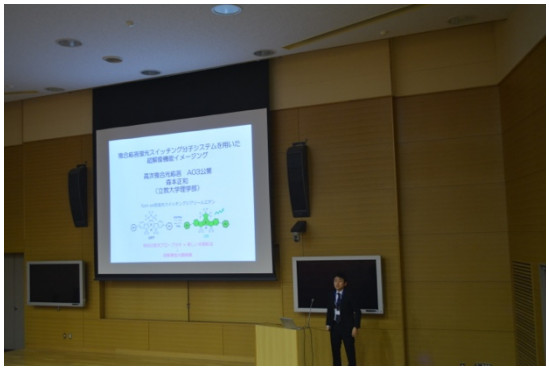
会議報告：２０１７年度 新学術領域研究 四領域合同シンポジウム

A03 石橋千英

2017 年 12 月 15 日（金）、16 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、新学術領域研究 四領域合同シンポジウムが開催された。会議には、４つの新学術領域研究「高次複合光応答」、「分子アーキテクト」、「精密制御反応場」、「高圧ナノ物質操作」の領域代表や各領域メンバーが集まり、各領域の今年度の成果発表が行われた。

初日の 13 時から石原先生（「高圧ナノ物質操作」領域代表）の開会の挨拶に始まり、真島先生（「精密制御反応場」領域代表）、石原先生、宮坂先生（「高次複合光応答」領域代表）、夛田先生（「分子アーキテクト」領域代表）の順に、各領域の概要説明と簡単な成果発表が行われた。休憩を挟み、領域トピックスとして、各領域を代表する成果をあげた先生から発表があった。「高次複合光応答」領域からは、30 分の発表時間で、松田先生と阿部先生がそれぞれ A02 班と A03 班の領域内での立ち位置と概要を説明したのち、成果発表を行った。その後、各領域の計画研究代表者・公募研究代表者に加えて連携研究者および学生等のポスター発表（合計 59 件で本領域からは、18 件発表した）が行われ、従来の領域内と雰囲気とは異なり、領域間で共同研究に繋がる議論がなされた。懇親会では、各領域代表から挨拶があった後、ポスター発表の雰囲気をそのままに領域間での交流を深める場となった。さらに、石原領域代表の発案で、懇親会に参加した大学院生による“野望”を宣言するが設けられ、その熱い想いに多くの先生方が今後の研究活動や領域のさらなる発展に対して気持ちを新たにしたと感じられた。

２日目は 9 時 30 分から各領域から推薦された若手研究者を中心に、成果発表が行われた。本領域からは、20 分の発表時間で、坂本雅典先生（京都大学）が「ナノ界面における機能集積を利用した高次複合光機能材料の開発」（写真左）、森本正和先生（立教大学）が「複合応答蛍光スイッチング分子システムを用いた超解像機能イメージング」（写真右）という題目で成果発表を行った。最後に、石原先生からの挨拶があり、これをもって２０１７年度 新学術領域研究 四領域合同シンポジウムは終了となった。



会議報告：第６回公開シンポジウム・第７回若手セミナー

A03 班 朝日　剛

2018 年 1 月 26 日（金）、27 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 6 回公開シンポジウムおよび第７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、戸部義人先生、学術調査官の岩倉いずみ先生にご参加いただいた。

公開シンポジウムに先立ち、11 時から平田修造先生（電気通信大学）によるチュートリアル講演「分子発光材料の設計指針と現状」があり、分子発光材料開発に関する基本的事項から最先端の研究までわかりやすく解説していただいた。昼食を挟んで、13 時から公開シンポジウムが開催された。領域代表の宮坂博先生の挨拶の後、A01 班と A03 班の計画研究・公募研究課題について、本年度の研究成果を中心に発表と質疑応答が行われた（班長 15 分、計画研究及び公募研究 10 分）。休憩を挟んで、日仏国際共同研究プロジェクトのメンバーによる 2 件の特別講演があった。Dr. Michel Sliwa (Université de Lille, France) 「Synergy between serial femtosecond crystallography & transient absorption spectroscopy to reveal the dynamics of photo-switchable fluorescent proteins」と Prof. Elena Ishow (Université de Nantes, France)「Pristine and Hybrid Photochromic Nanoparticles: Tuning Mutual Interactions」。光スイッチング物質の超高速分光あるいはナノ材料作製に関する 2 件の講演内容は、本特定領域のメンバーの多くの研究とも密接に関係した内容であり、フランスの研究者らとのより活発な国際連携活動につながるものと期待される。その後、各計画研究、公募研究課題ならびに連携研究者および各グループ所属の学生による成果のポスター発表（合計 60 件）が行われ、活発に研究討論、意見交換がなされた。1 日目のプログラムの終了後懇親会が開かれ、評価グループの入江先生、伊藤先生、増原先生、戸部先生からお言葉をいただいた後、歓談のひとときを過ごした。

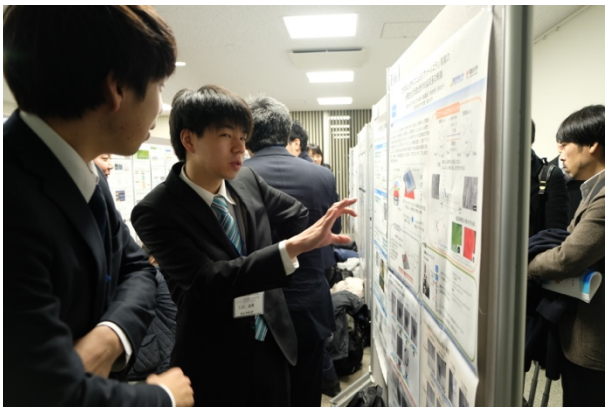
2 日目は 9 時から A02 班の 3 名の公募研究と A03 班の計画研究・公募研究の研究計画説明が行われた。最後に、評価グループの先生方から全体の講評とコメントをいただいた。その中で、横のつながりによる新たな研究発展も必要であるが、残り一年の研究を通して「学理の構築」が非常に重要であるという指摘があった。2 日目の 13 時 45 分から若手セミナーが開催され、4 名の若手研究者が 15 分間の研究紹介を行った。本領域のテーマにふさわしく、班内・班間の共同研究成果を示すすばらしい発表であった。最後に、宮坂先生から若手セミナーの講評があり、これをもって 6 回公開シンポジウム・第 7 回若手セミナーは終了となった。

宮坂領域代表の挨拶

会場の様子

Dr. Michel Sliwa の講演の様子

Prof. Elena Ishow の講演の様子



ポスター発表の様子

討論の様子

ニュース一覧

受賞

2018.03

八ッ橋知幸（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（M1）と堀川 雄輝 さん（B4）が 9th OCARINA International Symposium において POSTER PRIZE を受賞しました。

2018.01

中野英之（室蘭工大:A02 班河合グループ分担者）研究室の北野文萌さん(M1)が第 52 回高分子学会北海道支部研究発表会において優秀ポスター賞を受賞しました。

中野英之（室蘭工大:A02 班河合グループ分担者）研究室の北野文萌さん(M1)が化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会において優秀講演賞を受賞しました。

重田育照（筑波大・A01 班）研究室の原田隆平さんが第 67 回日本化学会進歩賞を受賞しました。

前田大光（立命館大：A02 班）研究室の久野温子さん（M2）が CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2018（CEMSupra 2018）にて CEMS Rising Star Award（ポスター賞）を受賞しました。

2017.12

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 11 月 27-29 日に浜松で開催された第 46 回結晶成長国内会議（JCCG-46）で学生ポスター賞を受賞しました。

井村考平（早稲田大：A01 班）研究室の長谷川誠樹さん(M1)がナノオプティクス研究グループ第 24 回研究討論会にてナノオプティクス賞（優秀ポスター発表賞）を受賞しました。

2017.11

第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017 において、本領域のメンバーが 最優秀ポスター発表賞を 1 件、優秀ポスター賞を 15 件受賞しました。

最優秀ポスター賞

久野純平さん　河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室

優秀ポスター賞

平柳祐太さん　井村考平（早稲田大：A01 班）研究室
朝戸良輔さん　河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室
清水大椰さん　河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室
茂川香澄さん　河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室
田中裕真さん　谷藤尚貴（米子高専：河合壯グループ研究分担者：A02 班）研究室
大窪貴之さん　前田大光（立命館大：A02 班）研究室
畑瀬真幸さん　生方俊（横国大：横山泰グループ研究分担者：A02 班）研究室
飯吉優一さん　生方俊（横国大：横山泰グループ研究分担者：A02 班）研究室
田口諒さん　宍戸厚（東工大：A02 班）研究室
小林吉彰さん　宍戸厚（東工大：A02 班）研究室
徳光香代子さん　宍戸厚（東工大：A02 班）研究室
藤澤愛樹さん　宍戸厚（東工大：A02 班）研究室
松本浩輔さん　宍戸厚（東工大：A02 班）研究室

平野明さん　　小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室
伊藤稚菜さん　　小野寺恒信（東北大：A03 班）研究室

第 26 回有機結晶シンポジウムにおいて、本領域のメンバーが下記の賞を受賞いたしました。
優秀講演賞
西村涼さん　　内田欣吾（龍谷大：A03 班）研究室
優秀ポスター賞
森本晃平さん　小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室

宍戸厚（東工大：A02 班）研究室の田口諒さん(M2)が第 25 回プラスチック成形加工学会秋季大会 成形加工シンポジア'17 において優秀ポスター賞を受賞しました。

宍戸厚（東工大：A02 班）研究室が「Science Advances」に論文発表した研究内容が日経産業新聞 11 月 16 日に取り上げられました。
“Scanning wave photopolymerization enables dye-free alignment patterning of liquid crystals”
Kyohei Hisano, Miho Aizawa, Masaki Ishizu, Yosuke Kurata, Wataru Nakano, Norihisa Akamatsu, Christopher J. Barrett and Atsushi Shishido
Sci. Adv., 2017, 3, e1701610

2017.10

重田育照 教授（筑波大：A01 班）が International Workshop on Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXII) において QSCP Promising Scientist Prize of CMOA を受賞しました。

小畠誠也（大阪市大：A03 班）研究室の清水克哉さんが IUPAC-FAPS 2017 Polymer Congress において IUPAC Poster Prize を受賞しました。

松田建児（京都大：A02 班）研究室の研究成果が ChemPhotoChem 誌の front cover に掲載されました。
“Anisotropic Diffusion of Microbeads Surrounded by an Anisotropically Elongated Supramolecular Diarylethene Architecture under Linearly Polarized Light”
Akira Sakaguchi, Kenji Higashiguchi, and Kenji Matsuda
ChemPhotoChem, 2017, 1, 488–492 / DOI: 10.1002/cptc.201700101

松田建児（京都大：A02 班）研究室と重田育照（筑波大：A01 班）研究室の共同研究成果が Chem. Eur. J.誌の inside cover に掲載されました。
“Phototransformative Supramolecular Assembly of Amphiphilic Diarylethenes Realized by a Combination of Photochromism and Lower Critical Solution Temperature Behavior”
Hajime Yotsuji, Kenji Higashiguchi, Ryuma Sato, Yasuteru Shigeta, and Kenji Matsuda
Chem. Eur. J., 2017, 23, 15059–15066 / DOI: 10.1002/chem.201703623

2017.09

宮坂　博教授（大阪大：A01 班）が National Academy of Sciences, India の外国人フェローに選出されました。

宍戸厚（東工大：A02 班）研究室の徳光香代子さん(M1)が第 66 回高分子討論会において優秀ポスター賞を受賞しました。

宮坂　博（大阪大：A01 班）研究室の米田勇祐さん(D2）が第 55 回日本生物物理学会年会において学生発表賞を受賞しました。

VACHA Martin（東工大：A03 班）研究室の成島魁至さん(D2）が第 81 回の Prague Meeting on Macromolecules: Polymers and Organic Materials for Electronics and Photonics においてポスター賞を受賞しました。

宍戸厚（東工大：A02 班）研究室の臼井鴻志さん(M2)が 2017 年日本液晶学会討論会において若葉賞を受賞しました。

第 3 回「高次複合光応答」若手の会を、2017 年 9 月 11-12 日の日程で晴海グランドホテルで行いました。
最優秀ポスター賞
清水 大椰さん （奈良先端大　河合研）
優秀ポスター賞
西山 由美さん （大阪大　宮坂研）
松本 浩輔さん （東工大　宍戸研）
笹野 力史さん （立命館大　前田研）
山角 拓也さん （京都大　大須賀研）
宮坂 洋佑さん （横浜国大　横山研）
佐々木 翔大さん （中央大　池田研）

松田建児（京都大：A02 班）研究室の中莖祐介さん(M1)と前田大光（立命館大：A02 班）研究室の要俊輔さん（M2）が第 28 回基礎有機化学討論会にてポスター賞を受賞しました。
森 直 准教授（大阪大：A02 班）が第 31 回光化学協会賞を受賞いたしました。

平田 修造 助教（東工大:A02 班 Vacha グループ分担者）が第 17 回光化学協会奨励賞を受賞いたしました。

森本 正和 教授（立教大：A03 班）が第 17 回光化学協会奨励賞を受賞いたしました。

本領域のメンバーが下記の賞を計 8 件受賞しました。
最優秀学生発表賞（口頭）: Elsevier: Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Presentation Prize Prize
古賀 雅史さん　宮坂博（大阪大：A01 班）研究室
最優秀学生発表賞（ポスター）: Elsevier: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Presentation Prize
岡本 俊介さん　宮坂博（大阪大：A01 班）研究室
最優秀学生発表賞（ポスター）: Royal Society of Chemistry: Journal of Material Chemistry: A, Presentation Prize
西谷 暢彦さん　松田建児（京都大：A02 班）研究室
優秀学生発表賞（口頭）
佐々木志乃さん　朝日剛（愛媛大：A03 班）研究室
優秀学生発表賞（ポスター）
立井 佑果さん　宮坂博（大阪大：A01 班）研究室
米川いずみさん　阿部二朗（青山学院大：A03 班）研究室
石田沙奈恵さん　深港　豪（熊本大：A02 班）研究室
朝戸 良輔さん　河合壯（奈良先端大：A02 班）研究室

内田欣吾（龍谷大：A03 班）グループの研究成果が京都新聞（朝刊）に取り上げられました。
「光を当てると内容物を放出　まるでホウセンカの種飛ばし　龍大、結晶開発」

内田欣吾（龍谷大：A03 班）研究室と森本正和（立教大：A03 班）研究室の共同研究の研究成果が Angew. Chem. Int. Ed. の Hot paper に選ばれました。
“Photosalient Phenomena that Mimic Impatiens Are Observed in Hollow Crystals of Diarylethene with a Perfluorocyclohexene Ring ”
Eri Hatano, Masakazu Morimoto,* Takahito Imai, Kengo Hyodo, Ayako Fujimoto, Ryo Nishimura, Akiko Sekine, Nobuhiro Yasuda, Satoshi Yokojima, Shinichiro Nakamura, and Kingo Uchida
Angew. Chem. Int. Ed., DOI　10.1002/anie.201706684

2017.08

松田建児（京都大：A02 班）研究室の西谷暢彦さん(D2)、久保拓夢さん(M2)、中莖祐介さん(M1)と前田大光（立命館大：A02 班）研究室の笹野力史さん(D2)、中村一登さん（D2)が第 49 回構造有機若手の会夏の学校にてポスター賞を受賞しました。

八ッ橋知幸（大阪市大：A01 班宮坂グループ分担者）研究室の研究成果が ChemPhysChem 誌の Inside back cover に掲載されました。
“Selection of a Single Isotope of Multiply Charged Xenon (AXez+, A=128–136, z=1–6) by Using a Bradbury–Nielsen Ion Gate”
Akihiro Kitashoji, Taiki Yoshikawa, Akimasa Fuijhara, Takaaki Kamamori, Shigeki Nashima, Tomoyuki Yatsuhashi
ChemPhysChem, 2017, 18, 2007-2011 / DOI: 10.1002/cphc.201700381

深港　豪（熊本大：A02 班）研究室と小畠誠也（大阪市大：A03 班）の共同研究の研究成果が Chem. Commun.誌の Back cover に掲載されました。
“Wavelength-selective and high-contrast multicolour fluorescence photoswitching in a mixture of photochromic nanoparticles”
Sanae Ishida, Tuyoshi Fukaminato, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake, Sunnam Kim, Tomonari Ogata and Seiji Kurihara
Chem. Commun., 2017, 53, 8268-8271/ DOI: 10.1039/c7cc02938a

2017.07

宍戸厚（東工大：A02 班）研究室の相沢美帆さん(D2)が The 21st International Symposium on Advanced Display Materials & Devices において Poster Award を受賞しました。

佐藤徹准教授（京都大：A02 班）が 2016 年度日本コンピュータ化学会学会賞を受賞しました。
阿部二朗（青山学院大：A03 班）研究室の徳永彩子さん（M1）
増尾貞弘（関西学院大：A01 班玉井尚登 G 分担者）研究室の矢野菜花さん（M1）
が 28th International Conference on Photochemistry (ICP 2017) において、ポスター賞を受賞しました。

宮坂　博（阪大：A01 班）研究室の光石杜朗さんが The 6th Hsinchu Summer Course and Workshop でポスター賞を受賞しました。

佐藤徹（京都大：A02 班）グループの研究成果が日刊工業新聞に取り上げられました。
“Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative”

Tohru Sato, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Yong-Jin Pu
Scientific Reports, 2017, 7, Article number: 4820 / DOI:10.1038/s41598-017-05007-77

前田大光（立命館大：A02 班）研究室の研究成果が Daltion Trans.誌の Inside cover に掲載されました。
“Deprotonated meso-hydroxyporphyrin as a stable π-electronic anion: the building unit of an ion-pairing assembly ”
Yoshifumi Sasano, Nobuhiro Yasuda, Hiromitsu Maeda
Dalton Trans., 2017, 46, 8924-8928 / DOI: 10.1039/c7dt01635b

小畠誠也（阪市大：A03 班）研究室の研究成果が ChemistrySelect 誌の Cover Picture に掲載され、日刊工業新聞に取り上げられました。
Katsuya Shimizu, Seiya Kobatake
“Synthesis and Optical Properties of Fluorescent Switchable Silica Nanoparticles Covered with Copolymers Consisting of Diarylethene and Fluorene Derivatives” Katsuya Shimizu, Seiya Kobatake
Chemistry Select、2017, 2, 5444–5804/ DOI: 10.1002/slct.201701451

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