

## 研究者の報告

- 浅井朋彦** ナノ物質・ナノデバイス班  
自己組織化磁化プラズモイドの制御と応用
- 浅田泰男** エネルギー班
- 伊掛浩輝** 超分子・自己組織班  
光歪応答性を持つキラル高分子のナノ薄膜の作製
- 石田浩** 量子理論・計算班  
強相関ヘテロ構造の電子構造
- 伊藤彰義, 塚本新** 情報班, 超分子・自己組織班  
ナノ構造自己組織化基板と超高密度情報記録媒体
- 井上修一郎** 情報班  
高純度直交偏光量子もつれ光子対の生成と光子検出技術
- 岩田展幸** ナノ物質・ナノデバイス班  
ナノ物質系と光・量子融合領域の未踏科学開拓と新規技術創出
- 大月穰** 超分子・自己組織班, エネルギー班  
自己集合超分子系の開拓と, エネルギー, 医療, 情報技術への応用
- 大貫進一郎** 量子理論・計算班  
ナノスケールの電磁界解析に向けた数値計算法の高速化と高精度化
- 加野浩一郎** 医療班  
成熟脂肪細胞に由来する多能性前駆細胞DFATの移植による新規の乳癌発症モデルマウスの作製に関する研究
- 桑本剛** 情報班  
原子気体を用いた量子(光)メモリの実現に向けた実験研究
- 越永従道, 川島弘之, 植草省太, 杉藤公信, 永瀬浩喜** 医療班
1. 神経芽細胞腫ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した新規診断および治療法開発
  2. 神経芽細胞腫 MYC 下流遺伝子群に対する選択的発現抑制による新規治療戦略
- 佐甲徳栄** 量子理論・計算班  
人工原子の電子物性の解明
- 鈴木薫** ナノ物質・ナノデバイス班  
広バンドギャップ半導体ナノロッドデバイスの作成
- 高野良紀** ナノ物質・ナノデバイス班  
層状構造を持つ鉄砒素系超伝導体の超伝導機構解明と新超伝導物質探索
- 高橋悟, 増子亜矢, 永瀬浩喜** 医療班
1. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した泌尿器系がんの診断および治療.
  2. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな泌尿器系がん治療法の展開
- 高橋元一郎, 石橋直也, 斉藤勉, 天野定雄, 阿部克己, 永瀬浩喜** 医療班
1. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した診断および治療
  2. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな治療法の展開
- 茶園茂, 東條 正** ナノ物質・ナノデバイス班  
細胞内蛍光 1 分子イメージングによる細胞膜受容体作動機序の解明
- 塚本新, 伊藤彰義** 情報班, 超分子・自己組織班  
光誘起超高速磁化反転と超高速情報記録
- 中川活二** 情報班  
近接場アンテナを用いた熱アシスト磁気記録

永瀬浩喜, 高橋元一郎, 高橋悟, 松本宜明, 越永従道, 福田昇, 加野浩一郎, 草深竹志, 石橋直也, 増子亜耶, 齊藤勉, 渡部隆義, 五十嵐潤, 木村真, 王晓斐, Rajeeve Mishra, 信末博行, 川島弘之, 植草省太, 青山隆彦, 大月穰, 諏訪和也, 中井茂樹 医療班

1. N. 研究プロジェクトにおける有機合成化合物を利用した癌診断・治療の可能性
2. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した診断および治療
3. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな治療法の展開

西宮伸幸 エネルギー班

水素吸蔵合金の未知の物性と複合材料化

羽柴秀臣 ナノ物質・ナノデバイス班, 情報班

金属及び半導体を用いた単一光子、単一電子ナノデバイス

橋本拓也 ナノ物質・ナノデバイス班, エネルギー班

ナノスケール混合を用いた新たな固体酸化物型燃料電池材料の開発および発電素子への応用

福田昇, 池田友紀博, 永瀬浩喜 医療班

1. ゲノム化学に基づく PI ポリアミドの創薬開発
2. 原発性アルドステロン症の分子イメージング開発

藤川和男, 梅津光一郎 量子理論・計算班

量子論の基礎的な側面の研究

松下祥子 超分子・自己組織班, エネルギー班

自己集積・自己組織化現象を利用したデバイス作製の試み

松本宜明, 青山隆彦 医療班

高速液体クロマトグラフによるピロールイミダゾールポリアミドおよび光線力学治療化合物の分析方法の最適化と体内動態モデリング

望月章介 ナノ物質・ナノデバイス班

金属の酸化物・水素化物のナノ粒子の紫外光誘起現象の解明とデバイスへの応用：ナノ物質の光制御

山崎恒樹 量子理論・計算班

方形誘電体を中間層に持つフォトリックバンドギャップ構造による電磁波の散乱

## Progress Reports from Individual Researchers

**Tomohiko Asai** Nanomaterials and Nanodevices Group

Control and Application of Self-Organized Magnetized Plasmoid

**Hiroki Ikake** Supramolecules and Self-Assembly Group

Synthesis of Poly(L-lactide) Exhibiting the Piezoelectricity

**Hiroshi Ishida** Quantum Theory and Computation Group

Electronic Structure of Strongly Correlated Heterostructures

**Akiyoshi Itoh, Arata Tsukamoto** Information Technology Group; Supramolecules and Self-Assembly Group

Ultra High Density Information Recording Materials on Self-Assembled Nano-Structured Substrates

**Shuichiro Inoue** Information Technology Group

Development of Long Distance Quantum Key Distribution System Based on BBM92 Protocol

**Nobuyuki Iwata** Nanomaterials and Nanodevices Group

**Joe Otsuki** Supramolecules and Self-Assembly Group; Energy Technology Group

Self-Assembled Supramolecules and Their Applications to Energy, Medical, and Information Technologies

**Shinichiro Ohnuki** Quantum Theory and Computation Group

Fast and High Precision Computation for Nanoelectromagnetic Simulation

**Koichiro Kano** Medical Technology Group

A Novel Model of Onset Breast Cancer by Implanting Mature Adipocyte-Derived Dedifferentiated Fat Cells (DFAT)

**Tsuyoshi Kuwamoto** Information Technology Group

Experimental Studies for Quantum Memory with Neutral Atoms

**Tokuei Sako** Quantum Theory and Computation Group

Exploration of Electronic Properties of Artificial Atoms

**Kaoru Suzuki** Nanomaterials and Nanodevices Group

Synthesis of Nano-Rod Devices with Wide Band Gap Semiconductor Effect

**Yoshiki Takano** Nanomaterials and Nanodevices Group

Mechanism of Superconductivity in Layered Iron-Arsenide Superconductors and Search of New Superconducting Compounds

**Tadashi Tojo and Shigeru Chaen** Nanomaterials and Nanodevices Group

Analysis on the Working Mechanism of Membrane Receptors by Single Molecule Imaging Techniques

**Arata Tsukamoto, Akiyoshi Itoh** Information Technology Group; Supramolecules and Self-Assembly Group

Ultra Fast Information Recording and Ultra Fast Photo Magnetic Switching

**Katsuji Nakagawa** Information Technology Group

Thermally Assisted Recording with Optical Near Field Antenna

**Nobuyuki Nishimiya** Energy Technology Group

Unknown Characteristics of Hydrogen Occluding Alloys and Composite Materials Based upon Them

**Hideomi Hashiba** Nanomaterials and Nanodevices Group; Information Technology Group

Directed Single Photon Emission from CdSe Quantum Dots by TiO<sub>2</sub> Photonic Crystals and Si Waveguides

**Takuya Hashimoto** Nanomaterials and Nanodevices Group; Energy Technology Group

Development and Application of New Materials for Solid Oxide Fuel Cells Employing Nano-scale Mixing Method

**Sachiko Matsushita** Supramolecules and Self-Assembly Group; Energy Technology Group

Self-assembly and Self-organization from the viewpoint of Device-fabrication Methods

**Yoshiaki Matsumoto, Takahiko Aoyama** Medical Technology Group

Optimization and Validation of High-Performance Liquid Chromatographic Assay with UV Detection for Determination of Pyrrole-Imidazole Polyamides and Tumor-localizing Photosensitizing Compounds in Plasma

**Shosuke Mochizuki** Nanomaterials and Nanodevices Group

UV-Light-Induced Phenomena of the Metal-Oxide and Metal Hydride Nanoparticles and their Applications to Device Materials

## 自己組織化磁化プラズモイドの制御と応用

浅井朋彦

ナノ物質・ナノデバイス班

### 1. 磁化同軸ガンを応用した成膜法の開発

イオンビームアシスト蒸着装置などを用いた真空蒸着など、極めて方法が限定される TiFe 系薄膜の生成などへの応用が期待される磁化同軸プラズマガンについて、装置開発およびその特性評価を進めた。この手法は、プラズマ電流とそれにより誘起される自己ローレンツ力で、磁場構造を持ったプラズモイドが放電領域より加速・射出できることを特徴とする。このとき、孤立した配位を持つ磁化プラズマは、容易に超音速に加速できる。また、磁化プラズモイドは、生成時の磁気ヘリシティを保持したまま、磁束保持容器内で無力磁場配位へと緩和するため、外部制御なしにプラズマ生成部から離れた反応炉へ誘導することができ、基材への熱負荷の低減やより精密なプラズマパラメータの制御が可能となる。

今年度は、新規に水素吸蔵合金 TiZrFeMn の高速成膜の創製実験に特化した磁化同軸プラズマガンの開発を終え、ガンの運転条件について最適化を進めた。また、磁化同軸プラズマガン成膜装置について、カナダ・Plasmionique 社との間で商業化へ向けた共同開発の検討を開始した。

(電気工学科 鈴木薫教授、物質応用化学科 西宮伸幸教授との共同研究)

### 2. 無力配位プラズモイド合体を応用した短波長の開発

磁化同軸ガン応用による派生技術の一つとして、同装置で生成・射出される磁化プラズモイド (= スフェロマック) の衝突・合体時における磁気再結合加熱を利用した短波長光源の開発を進めた。今年度は産業技術総合研究所の協力で真空紫外分光器を導入し、VUV 領域における分光計測を開始した。この結果、高速繰り返し時における真空紫外域における発光強度の増大を観測した。特に短波長域の高輝度化のための運転条件の最適化を行った。(国内優先件主張出願, 2009 年 7 月「磁化同軸プラズマガンによる小型極端紫外光源」)

### 3. 回転磁場法による無電極プラズマ源の開発

閉じた閉じ込め配位を有するプラズモイドを定常的に生成・維持可能なプラズマ生成法として、回転磁場 (RMF) 法によるプラズマ反応炉を開発し、特性評価を進めた。この手法は、プラズマに接触する電極なしに定常的にプラズマを生成できることが特徴で、また外部から垂直磁場を印加することで、磁場反転配位と呼ばれる閉じた閉じ込め配位を形成できることから、プラズマ温度を上昇させることによる EUV 光源への応用が期待されている。今年度、RMF アンテナに磁気回路を組み合わせることでプラズマの生成効率が向上することを実験により確認し、現在、NUBIC からの特許申請の準備を進めている (東大・井研究室との共同研究)。

## Control and application of self-organized magnetized plasmoid

### 1. Development of high-speed film deposition technique by magnetized coaxial plasma gun

MCPG has been applied for new alloy film deposition technique using a magnetized coaxial plasma gun (MCPG). This method enables application of high-melting-point metals (e.g., Ti, Zr ...) which had been a limited method of ion beam assisted vacuum deposition etc. The optimized design of MCPG for film deposition has been developed and initial experiments have been performed in this fiscal year. Commercialization of the developed technique has also been analyzed with Plasmionique Inc., Canada.

### 2. Repetitive operation and merging of Spheromak for VUV light source

An ionized plasmoid generated by MCPG tends to be relaxed into a force-free equilibrium called

“spheromak” in a conductive metallic chamber which roles as a flux conserver. Counter injection of spheromaks into the flux conserver is followed by a magnetic reconnection event which heats the plasma itself by the dissipation of magnetic energy into plasma energy. This realizes compact high-temperature plasma source which can be applied as a short wavelength light source with the intense line spectrum ionized metallic elements from inner electrode of MCPG. This new technique for light source has been tested by vacuum UV spectroscopy and the feasibility as a VUV light source has been confirmed. (Patent Pending)

### 3. Electrodeless plasma source using rotating magnetic field

Steadily operated plasma source using rotating magnetic field (RMF) technique has been studied aiming to the applications for a light source and a reaction chamber. High efficiency technology by the application of magnetic circuit has been developed and its patent application has been prepared. (Collaboration with Dr. M. Inomoto, University of Tokyo)



Steadily generated magnetized plasmoid by rotating magnetic field.

#### 2009 年以降の業績

##### 論文

1. H.Koguchi, H.Sakakita, S.Kiyama, K.Yambe, T.Asai, Y.Hirano, F.Auriemma, D.Terranova and P.Innocente, “High Beta and High Density Operation in TPE-RX”, *Plasma and Fusion Research* **2009**, 4 (022), 1–6.
2. Imanaka, Heizo; Kajiya, Takahiro; Asai, Tomohiko; Ono, Yasushi, “Development of Pulsed Neutral Beam Injection System using Washer Gun for the Plasma Source”, *IEEJ Trans. Fundamentals and Materials* **2009**, 129 (11), 802-808.
3. Y.Matsuzawa, N.Yamamoto, K.Takao, H.Tamura, M.Hiyoshi, T.Sasaki, T.Asai, Ts.Takahashi, Y.Nogi, To.Takahashi, “Particle and Energy Recovery Process of a High-Beta Compact Toroid Translated Along an Asymmetric Mirror Field”, *Fusion Science and Technology* **2009**, 55 (2T), 76-81.
3. N.Yamamoto, Y.Matsuzawa, Y.Komoriya, Y.Hirayama, T.Asai, Ts.Takahashi, To.Takahashi, “Self-Generated Toroidal Flow in a High-Beta Compact Toroid with Mirror Configuration”, *Fusion Science and Technology* **2009**, 55 (2T), 87-90.

##### 研究費

1. 浅井朋彦, “二流体電磁流体力学理論に基づく高ベータプラズマの平衡および巨視的安定性の検証”, 2009–2011 年度科学研究費補助金若手研究 (B), 1,560,000 円.

## 光合成細菌を利用した物質変換

浅田泰男  
エネルギー班

### 1. 方法・背景

光合成細菌は、従来知られていない物質変換能を示す。既に、類縁菌であるシアノバクテリア PCC6803 や 7942 がイソオキサゾールやアセトフェノンおよびその誘導体のケトン類を s 体のアルコールへ不斉変換することが知られており、アルコール脱水素酵素の関与が示唆された。また、アルコール（特に、プロパノールやエタノール）資化性光合成細菌 (*Rhodospirillum rubrum* No. 7) が同様な不斉還元能を有することを見いだした。

今回、これらの短鎖アルコール不斉反応速度の効率化のため、アルコール非資化性であるが増殖の優れた光合成細菌 (*Rhodobacter sphaeroides* RV) へ、シアノバクテリア PCC6803 の putative ADH 遺伝子 3 種と *Rhodospirillum rubrum* No. 7 の ADH 遺伝子を *Rhodobacter sphaeroides* RV へ接合伝達した。4 種の接合伝達体は、酵素活性で測定する限り、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールの最低 1 種に対し、活性を示した。

現在、もとの親株（遺伝子供与体）である *Rhodospirillum rubrum* No. 7 について、各種イソオキサゾールだけでなく、各種アセトフェノン誘導体の不斉還元についても検討しており、ポジティブな結果が出ている。今後、接合伝達体についても検討予定。

以上とは別に、西村先生との共同研究で、シアノバクテリアの水素生産についても研究中。興味ある結果も出ているが、さらに再現性を確認している必要がある。

### 研究費

関連研究として、光合成の応用研究を某大手化学メーカーと調査研究中。

年度内に、研究奨励器部金 100 万円交付予定。

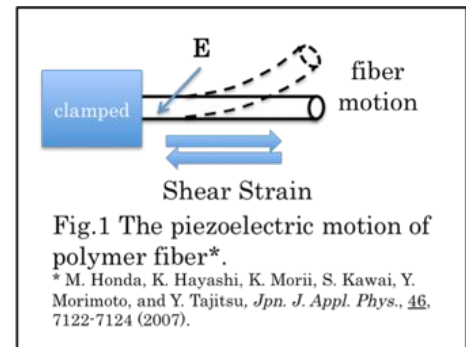
## 光歪応答性を持つキラル高分子のナノ薄膜の作製

伊掛浩輝

超分子・自己組織班

キラル性高分子であるポリ(L-乳酸) (PLLA) は、高い結晶化度を有することで知られているが、この PLLA を 1 次元方向に延伸させることで成形される PLLA ファイバーは、PLLA 結晶の配向によりユニークな圧電特性を示すことで関心が持たれている (Y. Tajitsu, *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7122 (2007).).

このファイバーに制御電界を印加することで、PLLA の圧電特性が発現し、ファイバー先端の振動や振幅が任意にコントロールできるようになり、この結果、透過光の方向が制御できることが報告されている (Fig.1). しかしながら、現在のところ、1 次元的なファイバーから大きな面積を持つ 2 次元的な薄膜や、それ以上の構造体となるシートなどでは検証した報告事例はない。そこで、本プロジェクトでは、1 次元的な構造体から、高次でありながら緻密に構造制御された PLLA 積層膜を作製し、その圧電特性を調べ、制御電界内での曲げ振動の制御や、さらには、その応用を試みることを目的とする。



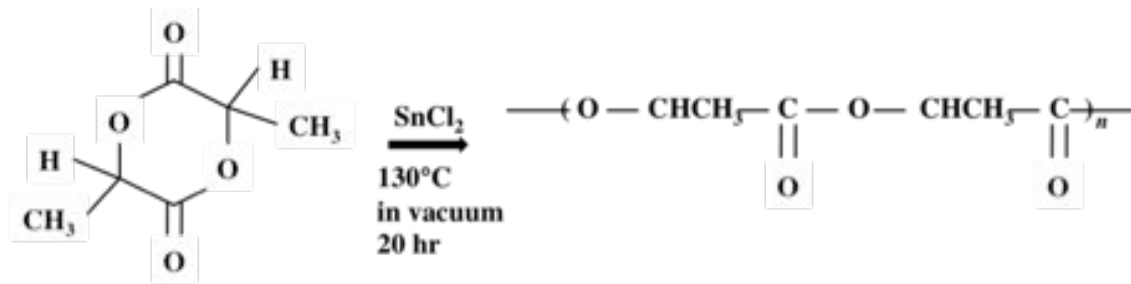
## 1. 平成 21 年度 研究計画

本研究プロジェクトにおいて、基盤的な位置づけにある超分子・自己組織班では、「ナノ物質系と光・量子融合領域の未踏科学開拓と新規技術創出」を共通テーマに研究活動を展開している。物質自身の持つ可能性は、その物質を構成する元素によるところが大きいですが、しかし、材料物性は、構成元素だけに依存するものではなく、物質を形づくる構造によって発現する特性も少なくない。そこで、平成 21 年度では、低環境負荷材料の創製を目指し、とうもろこしなどのデンプンを微生物により乳酸発酵することで得られる L-乳酸をモノマーに選び、これを脱水、重縮合反応させることで高分子量化した PLLA を合成することを目的とした。

## 2. 実験

PLLA を高分子量で収率良く得るためには、反応系全体を禁水系で進めなければならない。このために、一般的には二つの手法が多く用いられている。一つ目には、高分子量 PLLA の前駆体として予め PLLA オリゴマーを調製し、これを固相重合法により高分子量化を目指す方法と、二つ目として、PLLA のモノマーである L-乳酸を予め脱水、閉環した L-ラクチドを調製し、これを用いて開環重合させる方法である (辻 秀人, ポリ乳酸-植物由来プラスチックの基礎と応用-). 我々のグループでは、平成 21 年度では、PLLA オリゴマーから高分子量化を図る固相重合法を持ち合わせていないため、後者の L-ラクチドを使用する方法によって PLLA を合成することにした。

L-ラクチドは、大気中の水分によって容易に開環し、L-乳酸となってしまうことから、L-ラクチドに不純物として混入する L-乳酸を除去するために、武蔵野化学研究所より供された試料を酢酸エチルに溶解し、これをメタノール中に投じ再結晶したものを合成試料として用いた。反応式を Scheme 1 に示す。合成溶媒には、高沸点でありながら水と共沸混合物を作るジフェニルエーテルを用い、濃度を 10 wt%とした。触媒には、PLLA 試料に対する着色の弊害を抑えることができる塩化スズ (II) (0.1 wt%) を用いた。反応温度並びに時間は、130 °C で 20 時間とし、窒素雰囲気、微減圧環境下で行った。PLLA 合成には、ディーン・スターク装置により反応器内の余分な水分を取り除き、その後、モレキュラーシーブス (4A) を充填したソックスレー抽出器を接続し、適宜、モレキュラーシーブスを交換するこ



**Scheme 1. Synthesis of poly (L-lactid) through the direct condensation polymerization of L-lactid.**

とで反応中に精製するわずかな水分を取り除く工夫をした。その後、反応液をメタノールに投じ、沈殿法によって精製を行い、白色粉末を得た。続けて、これをベンゼンに溶解し、液体窒素によって凍結乾燥することで高純度の白色試料を得た。合成した PLLA のキャラクターレーションには、ウベローデ粘度計による極限粘度数測定から得られる粘度平均分子量、理工学部理工学研究所分析センター設置の  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴装置 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) (日本電子, JNM-ECP500 型), 示差走査熱量計 (DSC) (セイコーインスツル DSC-6100), 広角 X 線回折装置 (XRD) (PANalytical, X'Pert PRO MPD) を使用した。

### 3. 結果と考察

30 ° C クロロフォルム溶媒中における PLLA 鎖の極限粘度数測定により得られる粘度平均分子量は、約  $3.4 \times 10^4$  であった。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定において、比較試料として L 及び D-ラクチドがランダムに共重合した PDLLA の NMR シグナルでは、約 169.1 と 169.3 ppm 付近にポリマー側鎖の  $\alpha\text{-CH}_3$  基がヘテロに配列するため分割したシグナルが観測されるが、本法で合成した PLLA では、約 169.5 ppm 付近のみに 1 本の鋭いシグナルだけが観測された。このことは、 $\alpha\text{-CH}_3$  基が PLLA 主鎖に対して同一方向に配列していることを示しており、本合成条件においては、PLLA 合成中に L-ラクチドがラセミ化することなくホモポリマーが合成できたことを強く示唆するものである。次に、PLLA 粉末の DSC 測定を行ったところ、約 170 °C 近傍に PLLA 結晶の融解ピークが観測された。この吸熱ピークから、合成 PLLA の結晶化度を求めたところ、約 60 ~ 70 % 程度であった。また、Fig.2 に示す XRD 測定から、PDLLA ランダムコポリマーではブロードなアモルファスハローしか観測されないのに対して、PLLA 粉末では、PLLA 結晶に由来する鋭い回折ピークが観測されたことから、本法によって PLLA が合成できたものと考えられる。

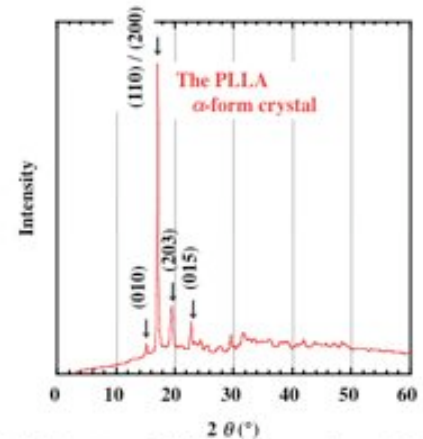


Fig.2 WRD pattern of Poly(L-lactide) homopolymer at 20 °C.

### 謝 辞

本研究の推進には、本プロジェクトで連携研究者である室賀嘉夫工学博士のご尽力が大きい。ここに深く感謝の意を表する。

### Synthesis of Poly (L-lactide) Exhibiting the Piezoelectricity

Hiroki IKAKE

Supramolecular and Self-Assembly

It is well known that poly(L-lactide) (PLLA) fibers exhibit the piezoelectricity, in which their piezoelectric constant increases with increasing degree of crystallinity and uniformity of the orientation of the crystallites. In this study, the PLLA has been produced by condensation polymerization of L-lactide. We investigated the crystallization behavior and morphology of PLLA, using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. We successfully synthesized PLLA homopolymer using condensation polymerization.



## 強相関ヘテロ構造の電子構造

石田浩

量子理論・計算班

### 1. 研究目的

薄膜技術の進歩により、厚さ数原子層程度の結晶を重ねたナノ構造の作成が可能になった。特にペロブスカイト型の遷移金属化合物を重ねたヘテロ構造は、それを構成するバルク結晶として強磁性体、強誘電体など機能性物質を選択できるだけでなく、バルク結晶に無い新規物性が出現するため、次世代電子デバイスの候補として注目されている。

本研究の目的は、強相関物質の結晶界面やジャンクションなどヘテロ構造の電子構造を理論計算により明らかにすることである。密度汎関数法など一体近似では、電子間クーロン反発力による金属-絶縁体(Mott)転移などを記述できない。そこで本研究では、動的平均場理論(Dynamical Mean-Field Theory, DMFT)を用いて、遷移金属化合物の局在 d 電子間のクーロン相互作用に起因する多体問題を解く。

### 2. 今年度の研究内容

従来の強相関ヘテロ構造の理論計算では、各原子層を独立に扱うシングルサイト DMFT が用いられた。しかし、対称性の低いヘテロ構造では、原子層間の電子相関が物理量に大きく影響すると予想される。そこで今年度は、クラスターDMFT(複数原子からなるクラスターを DMFT における不純物多体問題の単位として扱う手法)を用いて、原子層間の電子相関を考慮した計算を行った。簡単のため、ハバード型の短距離クーロン反発力を取り入れた強結合ハミルトニアンを用いてヘテロ構造を表し、また有限温度クラスター厳密対角化法を用いて、DMFT における不純物多体問題を解いた。数値計算には、今年度、本プロジェクトの研究費で導入した 2 ノード (4CPU, 16 コア) の PC クラスタを用いた。

### 3. 計算例

例として図 1 のように、 $N=2$  原子層の強相関物質 ( $U>0$ ) が自由電子的 ( $U=0$ ) な 2 半無限電極に挟まれたジャンクションを考える。ここで点線の四角形はクラスターDMFT における不純物クラスター単位であり、原子層間の相関効果 (自己エネルギーの非対角成分  $\Sigma(1,2)$ ) を正しく取り扱うことができる。

図 2 はこのジャンクションに微小なバイアス電圧をかけたとき電気伝導率  $\sigma$  を、Landauer 公式により、クーロン反発エネルギー  $U$  の関数として描いたものである ( $\sigma$  は  $U=0$  の時の値で規格化した)。

実線はクラスター DMFT、点線は原子層間の相関効果を無視したシングル サイト DMFT の計算結果である。

クラスターDMFT では、 $U=10.2$  付近で  $\Sigma(1,2)$  の実部が増大することにより偶 (結合) 状態と奇 (反結合) 状態が分裂する。これに伴いフェルミエネルギー付近の状態密度が減少するため伝導度が急激に減少する。一方、シングルサイト近似では、こうした相転移は起こらず、 $U=12$  付近まで系はフェルミ流体であり、規格化された伝導度はほぼ 1 である。

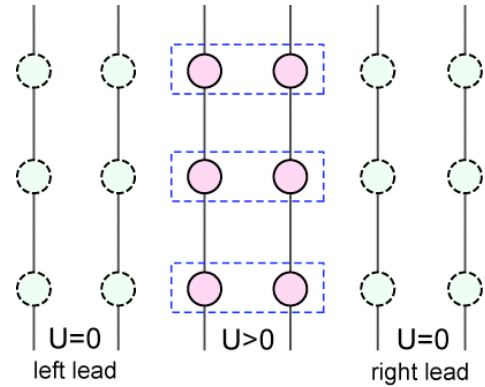


Fig. 1

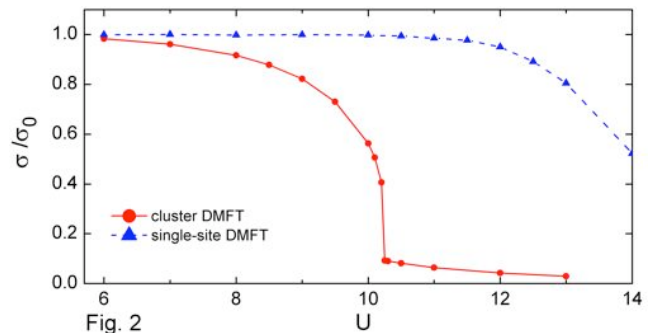


Fig. 2

このように、強相関ヘテロ構造の電子構造において、従来の理論計算で無視された原子層間の電子相関が非常に重要であることが明らかになった。

## Electronic Structure of Strongly Correlated Heterostructures

### 1. Purpose

Recent progress in thin-film technology has enabled the synthesis of nanostructures. In particular, heterostructures made by stacking ultrathin films of perovskite-type transition-metal compounds are targets of intense study as a promising candidate for future electronic devices. The purpose of this research project is to investigate theoretically the electronic structure of strongly correlated heterostructures. Single-electron approximation such as density-functional theory cannot describe many-body phenomena like Mott metal-insulator transition. We adopt the dynamical mean-field theory (DMFT) to treat correlation effects due to Coulomb interactions among localized d electrons.

### 2. Research Results of 2009

Previous DMFT studies of layered systems employed the single-site approximation, where the off-diagonal components of the correlation-induced electron self-energy between neighboring layers were assumed to vanish. In order to explore the effects of interlayer electron correlations, we have applied the cellular DMFT to layered systems. In doing so, we adopted a one-dimensional atomic chain, which is oriented in the surface normal direction and includes one atomic site from all the layers, as a unit of cluster for solving the many-body impurity problem. As example, we studied tunnel junctions where N layers of strongly correlated materials are sandwiched between semi-infinite free-electron-like metallic leads. It has been found that electronic properties such as single-electron excitation spectra in the correlated layers and the ballistic conductance through the junction change qualitatively when the interlayer correlation effects are taken into consideration.

### 2009 年以降の業績

#### 論文

1. H. Ishida, A. Liebsch, “Embedding approach for dynamical mean-field theory of strongly correlated heterostructures”, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 045130 (8 pages).
2. A. Liebsch, H. Ishida, J. Merino, “Mott transition in two-dimensional frustrated compounds”, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 195108 (4 pages).

#### 研究費

1. 石田浩, “金属／絶縁体界面の電子構造の第一原理計算”, 2008–2010 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 3,200,000 円.

## ナノ構造自己組織化基板と超高密度情報記録媒体

伊藤彰義、塚本新

情報班, 超分子・自己組織班

### 1. 研究目的

超高密度記録に関する急激な発展により、1Tbit/inch<sup>2</sup> の高密度記録の研究が活発化しつつあるが、その実現には今までに無い多くの困難がある。本研究は、これを解決し、更なる高密度記録の実現、すなわち 2 Tbit/inch<sup>2</sup> 以上の未踏領域に挑戦するものである。近年、大規模情報記録に関する研究分野において、ナノ構造を有する磁性記録媒体が注目されている。本研究ではナノスケール配列構造を有する磁性媒体を得る手法として、自己組織/集積化現象を利用し形成した超高密度なナノ構造を表面に有するテンプレート基板の利用を提案し、検討するものである。

上記目的を達成するため、具体的には、

- 1) 高分子ミセルの自己組織化 3 次元稠密空間配列
- 2) ナノ構造金属材料形成用テンプレート基板の開発
- 3) 高密度記録媒体形成用磁性薄膜/微粒子形成への応用により超高密度情報記録の更なる発展を図る。

### 2. 研究計画・進捗

平成 21 年度計画として、「ナノサイズ凹凸周期(15nm 以下)の表面構造を有するテンプレートの作成」を具体目標とし、周期的ナノ凹部を表面に有する基板 (Nano Dent Array: NDA)、単層自己集積ナノシリカ球 (Self-Assembled spherical small Silica Particles layer:SASP) からなる 2 種のナノ構造基板につき検討した。以下に主要な進捗、達成度を示す。

#### 2-1: ナノ凹部を有するテンプレートの作成

高分子の自己組織化現象により生じる球状ミセルを利用し自己集積作用により形成した多孔質 SiO<sub>2</sub> 表面を Ar エッチングし、本年度目標を上回る周期約 14 nm の凹部を有する基板 NDA を作成した。Fig. 1 にその作成法を、Fig. 2 に作成した NDA 表面の走査型電子顕微鏡像を示す。このとき平均凹部密度は、3.7 T dents/inch<sup>2</sup> である。

#### 2-2: ナノ凸部を有するテンプレートの作成

周期的ナノ凹部を有する NDA と双対関係となる凸部を有する基板として、ディッピング法により溶液中に分散したナノシリカ粒子を熱酸化 Si 基板上へ自己集積したシリカ粒子層 (SASP) を表面に有するテンプレート基板作成プロセスの検討、作成を行った。Fig. 3 にその作成法を、Fig. 4 に作成した SASP 表面の走査型電子顕微鏡像を示す。

- ・現状で平均粒径 18 nm のナノシリカ球を 1~2 粒子層厚で作成することに成功している。このとき、ナノ粒子の平均密度は 2.2 T particles/inch<sup>2</sup> である。
- ・微粒子化については、既に平均粒径 14 nm のフェニル基修飾したナノシリカ粒子の準備は完了している。

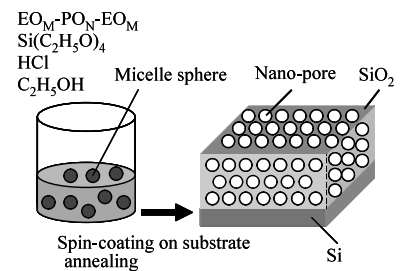


Fig. 1 Fabrication of SiO<sub>2</sub> thin films having self-assembled nano-pores.

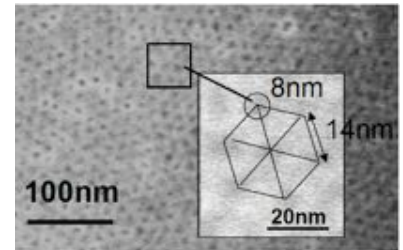


Fig. 2 SEM image of NDA (Nano Dent Array) surface.

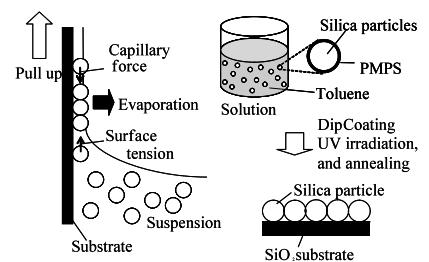


Fig. 3 Fabrication of SASP (Self-Assembled spherical small Silica Particles) layer.

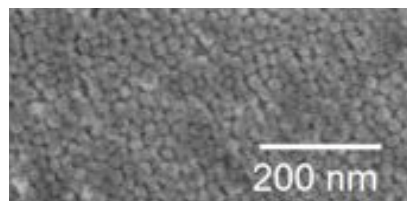
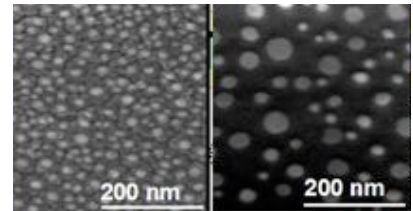


Fig. 4 SEM planer view of SASP (Self-Assembled spherical small Silica Particles) surface.

### 2-3 : テンプレート利用による磁性微粒子形成密度の増大

上記ナノ表面構造を有するテンプレートを基盤として用いることによる磁性微粒子形成密度への効果につき基礎検討を行った。Fig. 5 に(a)SASP 上へ作成した FePt 磁性微粒子、(b)平坦な熱酸化 Si 基板上へ同様のプロセスで作成した FePt 磁性微粒子の面内 SEM 像を示す。SASP 上へ作製した FePt ナノ磁性微粒子形状は、平坦な熱酸化 Si 基板上へ作製した場合に比べ、平均粒子直径は 29.6 nm から 14.8 nm へ減少し、粒子数密度は 0.16 から 0.74 T particles/inch<sup>2</sup> へと著しく増加した。



**Fig. 5** SEM image of FePt grains on (a) silica particle layer (b) planar thermally oxidized Si (001) substrate

### 3. トピックス・共同研究

本研究プロジェクトにて提案、検討を行っている上記超高密度なナノ構造を表面に有するテンプレート基板を利用したアプローチには、大規模情報記録に関する研究分野において評価を得ており、下記の通り招待講演として成果を発表している。

- ・ H21 年 6 月開催国際会議 MORIS2009 において、伊藤が招待講演を行った。

題目 : Hybrid magnetic recording media on FePt grains and self-assembled nano-structured layers

- ・ H22 年 1 月 29 日開催日本磁気学会 第 170 回研究会「光と磁気のシナジー技術」～次世代ストレージ・光機能磁性デバイス実現のための新技術動向～において、「自己集積ナノシリカ球上の FePt」に関し伊藤が招待講演予定。

なお、NDA の自己組織化ナノミセル形成プロセス検討には、超分子・自己組織班の大月准教授、SASP のシリカ粒子自己集積プロセス検討には、超分子・自己組織班の松下准教授からの協力を得ている。

## Ultra High Density Information Recording Materials on Self Assembled Nano-structured Substrates

Akiyoshi Itoh, Arata Tsukamoto

### Information Storage Group and Supramolecules and Self-Assembly Group

In recent years, much attention has been focused on nano-structured magnetic media for achieving ultra high density recording. Combining self-assembly nano-structured substrates with defined magnetic properties provided by a magnetic film deposited onto the surface, enable a noble approach to create magnetic nanostructure arrays. We tried to prepare and utilize nano-structured substrates such as SiO<sub>2</sub> thin film having self-assembled nano-pores and self-assembled silica particle substrate.

Here, methods are presented for preparing the two different kinds of nano-structured substrates. One of them is a Nano-Dent Array (NDA) at the surface of SiO<sub>2</sub> layer which is including closed packed nano-pores prepared by the polymer micelles technique and the other is Self-Assembled spherical small Silica Particles (SASP) fabricated on Si substrates by the dip coating method. FePt particles fabricated by the rapid thermal annealing (RTA) method on the nano-dent array and the silica particles array are showing the higher density of the number of grains  $N_p$  than the cases fabricated on flat SiO<sub>2</sub>/Si substrates. Fig. 5 (a),(b) show the in-plane SEM images of FePt particles annealed by RTA after deposition of Pt(2.02 nm)/Fe(1.73 nm) bi-layer on (a) SASP and (b) flat thermally oxidized SiO<sub>2</sub>/Si substrate, respectively. It is clear that SASP is effective to reduce the average diameter  $D_a$ , the standard deviation ( $StD$ ) of  $D_a$  and increase  $N_p$ .  $D_a$ ,  $StD$  and  $N_p$  of FePt particles prepared on SASP were 14.8 nm, 4.02 nm and 0.74 T particles/inch<sup>2</sup> respectively. FePt grains prepared onto flat SiO<sub>2</sub>/Si substrate have  $D_a = 29.6$  nm,  $StD = 6.9$  nm and  $N_p = 0.16$  T particles/inch<sup>2</sup>.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. A. Itoh and A. Tsukamoto, “Hybrid magnetic recording media on FePt grains and self-assembled nano-structured layers”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, 33 (6-2), 507-512.  
情報/超分子自己組織班、伊藤、塚本の共同執筆論文
2. Y. Moriyama, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, T. Sako, A. Tsukamoto, and A. Itoh, “Heat Conduction Analysis of Magnetic Recording Media for Thermally Assisted Magnetic Recording”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, 33 (6-2), 517-520.  
情報班、伊藤、中川、塚本および理論班、佐甲の共同執筆論文
3. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, “Ultrafast Path for Optical Magnetization Reversal via a Strongly Nonequilibrium State”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 103, 117201-(pp. 1-4) (2009).  
上記、塚本、伊藤および、オランダ Radboud 大学、イギリス York 大学、ドイツ Konstanz 大学、ロシアの科学アカデミー Ioffe 物理技術研究所との国際共同執筆論文が、H21 年 9 月 11 日付けで、PHYSICAL REVIEW LETTERS 誌に採録と同時に、「Selected for a Viewpoint in Physics」に選ばれた。
4. K. Yoshino, F. Chino, A. Tsukamoto and A. Itoh, “Coercivity of TbFeCo/FePt Grain Composite Films”, *J. Magn. Soc. Jpn.*, Vol. 33, pp. 212-215 (2009).  
情報/超分子自己組織班、伊藤、塚本の共同執筆論文
5. J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, and T. Hagiwara, “Face-on and Columnar Porphyrin Assemblies at Solid/Liquid Interface on HOPG”, *Chem. Lett.*, Vol.38, No.6, pp. 570-571 (2009).  
大月 (エネルギー/超分子自己組織班) および、塚本 (情報/超分子自己組織班) の共同執筆論文

### 招待講演

1. 伊藤彰義, 塚本新, 葉日宏, 大亀宗壽, 水澤謙太, “自己集積ナノシリカ球上の FePt”, 日本磁気学会 第 170 回研究会「光と磁気のシナジー技術」～次世代ストレージ・光機能磁性デバイス実現のための新技術動向～, 東京, 2010 年 1 月 29 日講演予定.
2. 塚本新, 佐藤哲也, 清水崇博, 鳥海紳悟, 伊藤彰義, “フェリ磁性 GdFeCo 合金の磁化ダンピング特性”, 日本磁気学会 第 170 回研究会「光と磁気のシナジー技術」～次世代ストレージ・光機能磁性デバイス実現のための新技術動向～, 東京, 2010 年 1 月 29 日講演予定.
3. A. Itoh, A. Tsukamoto, “Hybrid Magnetic Recording Media on FePt Grains and Self-Assembled Nano-Structured Layers”, MORIS2009, Awaji, Jun. 17, 2009.
4. K. Yoshino, F. Chino, A. Tsukamoto, A. Itoh, “The Domain Structure with Few Pinning Sites in TbFeCo/FePt Composite Films”, MORIS2009, Awaji, Jun. 17, 2009.

### メディア

1. Riccardo Hertel, “For faster magnetic switching—destroy and rebuild”, *Physics* 2, 73 (2009)  
(American Physical Society 発行 “Physics –spotlighting exceptional research-”誌 Viewpoints に掲載)

### 研究費

1. 伊藤彰義 (研究代表), 塚本新 (連携研究者), “自己組織型ナノ凹凸基板上の超高密度熱アシスト記録用複合媒体”, 2009–2011 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 期間全体 3,600,000 円 (H21 年度 1,900,000 円).

2. 中川活二 (研究代表), 伊藤彰義, 塚本新 (連携研究者), “近接場アンテナとパルス磁界によるハイブリッド記録の基礎特性”, 2008–2010 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 期間全体 3,600,000 円 (H21 年度 1,000,000 円).
3. 伊藤彰義 (研究代表), 塚本新 (協力研究者), “熱アシスト磁気記録用複合磁性膜の検討”, 2009 年度研究奨励寄付金(SRC 情報ストレージ研究推進機構), 1,800,000 円.
4. 伊藤彰義, 中川活二, “有機半導体材料の表面電位分布測定による解析”, 2009 年度研究奨励寄付金(富士電機アドバンステクノロジー株), 500,000 円.
5. 伊藤彰義, 中川活二, “電荷分布可視化装置のシステム化と有機半導体電荷解析に関する研究”, 2009 年度委託研究 (トレック・ジャパン株式会社), 1,600,000 円.

#### 受賞等

1. H21 年 6 月塚本、伊藤とオランダ・Radboud 大学との国際共同研究が、国際会議 MORIS2009 において Best poster Awards を受賞  
題目 : Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-Films
2. H21 年 9 月 11 日付けで国際共同執筆論文が、PHYSICAL REVIEW LETTERS 誌にて、「Selected for a Viewpoint in Physics」に選ばれた。  
題目 : Ultrafast Path for Optical Magnetization Reversal via a Strongly Nonequilibrium State

#### 口頭発表

1. A. Itoh, A. Tsukamoto, Y. Nikkou, S. Okame and K. Mizusawa, “FePt grains on self-assembled nano-silica particles”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 21, 2010.
2. A. Tsukamoto, T. Sato, T. Shimizu, S. Toriumi and A. Itoh, “Magnetic damping property near ferrimagnetic compensation points in GdFeCo”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 21, 2010.
3. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk and T. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-films”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 19, 2010.
4. 水澤謙太, 葉日宏, 谷川秀幸, 塚本新, 伊藤彰義, “自己集積シリカ粒子層上に急速昇温熱処理で作製した FePt 微粒子”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
5. 大亀宗壽, 中本峻司, 塚本新, 伊藤彰義, “規則配列ナノ凹部を有する SiO<sub>2</sub> 基板上に形成した FeCuPt 微粒子”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
6. 佐藤哲也, 塚本新, 伊藤彰義, “GdFeCo フェリ磁性体薄膜における磁化動特性の組成比依存性”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
7. A. Tsukamoto, K. Kajiyama, S. Kawamura, T. Sato, A. Itoh, “Ultrafast magnetization dynamics near ferromagnetic compensation points in GdFeCo”, International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe Germany, July 30, 2009.
8. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, T. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-films”, International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe Germany, July 30, 2009.
9. A. Tsukamoto, K. Kajiyama, S. Kawamura, T. Sato, T. Shimizu, A. Itoh, “Measurements of Magnetic Damping Property in Ferrimagnetic GdFeCo Alloy”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.
10. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-Films”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.
11. JihHung Yeh, A. Tsukamoto, A. Itoh, “High-Density Magnetic Recording Media on Self-Assembled Silica Particle Layer”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.

## 高純度直交偏光量子もつれ光子対の生成と光子検出技術

井上修一郎  
情報班

## 1. 研究目的

情報通信における究極の安全性を保障する量子暗号通信を実用化するためには、BBM92 量子暗号プロトコルに基づいた長距離量子鍵配送が必須である。本研究では、BBM92 プロトコルを実装するために必要となる直交偏光量子もつれ光源および光子検出技術の開発を行う。

## 2. 研究成果

## (1) 直交偏光量子もつれ光子対の生成

BBM92 プロトコルが実装される量子鍵配送システムの要素技術である通信波長帯直交偏光量子もつれ光子対源の研究開発を行った。タイプ II 疑似位相整合ニオブ酸リチウム接着リッジ導波路(PPLN-ARW)中の自然パラメトリック下方変換(SPDC)過程を利用することにより、波長 1554 nm の直交偏光光子対を発生させた。そして、その光子対が PPLN-ARW で受ける色分散、偏波モード分散、導波路分散の補正を行い、光子対を量子もつれ状態とすることに成功した。量子もつれ純度を示す 2 光子干渉明瞭度 83%(片側を偏光回転角 45 度に固定)を得た (図 1(a))。その直交偏光量子もつれ光子対の 10.5 km の分散シフトファイバー(DSF)伝送実験も実施し、長距離ファイバ伝送後においても光子対の量子もつれ純度はほとんど劣化しないことを明らかにした。10.5 km DSF 伝送後の 2 光子干渉明瞭度は 89%を得た (図 1 (b))。伝送ファイバの有無による結果を比較すると、伝送後の 2 光子干渉明瞭度のほうが伝送前のそれよりも良い。伝送用ファイバ (DSF) 中の偏波モード分散が影響し、以上のような結果となったと考えられる。

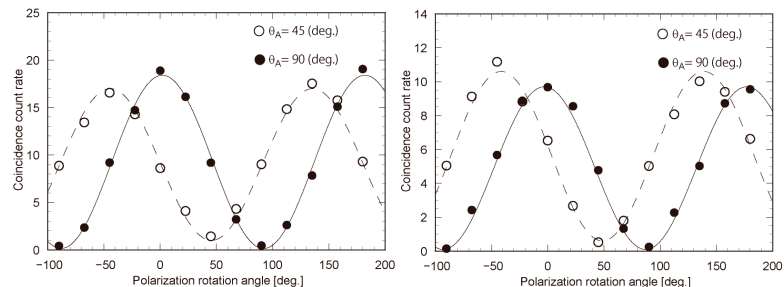


図 1 : 偏光相関測定結果 (a)伝送ファイバ無. (b) 10.5 km ファイバ伝送後.

## (2) 高量子効率光子数識別器のための多層吸収構造の作製

量子鍵配送や量子ゲート回路などの量子情報通信の実現には、高い性能の光子検出器が求められている。超伝導転移端センサ (TES) は、超伝導転移領域での急峻な抵抗変化を利用した、高量子高率かつ低暗計数な光子数識別器である。我々はこれまでに、チタニウム超伝導体を用いた TES を開発し、光子数識別器の高速化を実現している。今回、誘電体ミラーと無反射コーティングで超伝導体を挟み込んだ TES を開発することで、量子効率の改善を行った。誘電体ミラーや無反射コーティングは、層数を多くすることにより、高効率かつ広帯域な吸収効率が可能である (図 2)。そのため、誘電体ミラーと無反射コーティングをそれぞれ、19 層、7 層の多層構造で作製した。1550 nm の微弱コヒーレント光を測定した結果を図 2 に示す。エネルギー分解能は、0.25 eV であり、1550 nm の光子数を分解するのに十分な性能を達成した。光子数分布から推定される量子効率は、82%であり、大幅な量子効率の改善に成功した。

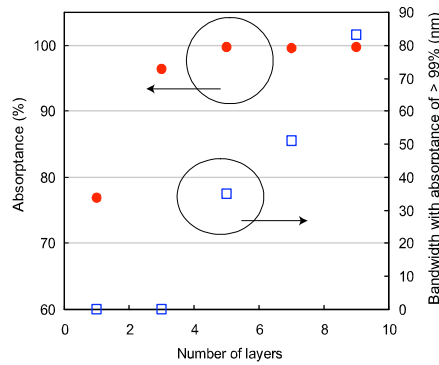


図 2 : 無反射コーティングの層数に対する吸収効率と吸収帯域の計算結果

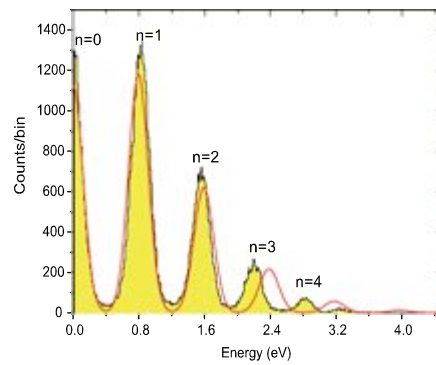


図 3 : 微弱コヒーレント光の波高値分布

## Development of long distance quantum key distribution system based on BBM92 protocol

### 1. Generation of the cross-polarization entangled photon pairs

Entangled photon pair at a telecommunication wavelength offers the possibility to realize quantum key distribution (QKD) over a long distance. A spontaneous parametric down conversion process in a Type-0 periodically poled lithium niobate waveguide (PPLN-WG) has been widely used for the generation of entangled photon-pairs at a telecommunication wavelength. However, a broad spectrum of photon pairs generated by the PPLN-WG is not suitable to transmit the photon pair over a long optical fiber that exhibits finite chromatic dispersion. We have demonstrated that the photon pairs generated by a Type-II PPLN adhered-ridge-waveguide (ARW) have a narrow spectrum, and the photon pair source has a high brightness. Then, generation of polarization-entangled photon pairs at a telecommunication wavelength has been realized with the photon pair source and dispersion compensators. To evaluate the purity of entangled photon pairs, the polarization correlation was measured using the polarization analyzers. The coincidence count rates were shown as a function of polarization rotation angle in Fig. 1(a). The coincidence fringes with visibilities of higher than 83 % were observed without correcting the accidental coincidence counts.

### 2. Entangled photon pair distribution over a long optical fiber

In the BBM92 quantum key distribution system, the high-purity entangled photon pair must be shared between distant parties. We have estimated the purity of the entangled photon pairs after long optical fiber transmission. In this experiment, the 10.5 km long dispersion shifted fiber (DSF) was used as the quantum communication channel. As shown in Fig.1 (b), the two photon interference fringes with visibilities of higher than 89 % was observed, which indicates that purity of the entangled photon pair is scarcely degraded by the long fiber transmission.

2009 年以降の業績

論文

1. N. Namekata, S. Adachi, and S. Inoue, "High-Speed Single-Photon Detection Using 2-GHz Sinusoidally Gated InGaAs/InP Avalanche Photodiode," Proceedings of *Quantum Com 09, LNICST*, (2009). (採録決定)
2. N. Namekata, T. Kono, S. Kurimura, and S. Inoue, "Narrowband Polarization-Entangled Photon Pairs in Telecommunication Band Using a Type-II Periodically Poled Lithium Niobate Waveguide," Proceedings of *Quantum Com 09, LNICST*, (2009). (採録決定)



3. N. Namekata, Y. Takahashi, G. Fujii, D. Fukuda, S. Kurimura, and S. Inoue, "Generation of Non-Gaussian Quantum State in Telecommunication band," Proceedings of *Quantum Com 09, LNICST*, (2009).(採録決定)
4. S. Mori, K. Hasegawa, T. Segawa, Y. Takahashi, and S. Inoue, "Interference of Photon Emitted by a Slit-Groove Structure after the Conversion of Photon to Surface Plasmons," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.48, 062001, (2009).
5. S. Mori, K. Hasegawa, T. Segawa, Y. Takahashi, and S. Inoue, "Optical Transmission Properties of Subwavelength Slit Structures in Visible Wavelength Range," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 48, 052001, (2009).
6. N. Namekata, S. Adachi, and S. Inoue, "1.5 GHz single-photon detection at telecommunication wavelengths using sinusoidally gated InGaAs/InP avalanche photodiode," *Opt. Express*, Vol.17, pp.6275-6282 (2009).
7. S. Adachi, N. Namekata, and S. Inoue, "Telecom-band single-photon detector with a gigahertz repetition frequency using a sinusoidally gated avalanche photodiode," *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1110, pp. 287-290 (2009).
8. Y. Takahashi, S. Komatsu, and S. Inoue, "Detector imperfections in a recent scheme for Schrödinger-cat generation," *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1110, pp.275-278 (2009).
9. J. Söderholm and S. Inoue, "Simple Class of Nonclassical States Generated by Seeded Down Conversion and Imperfect Photon Detection," *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1110, pp. 217-219 (2009).

#### 国際会議

1. N. Namekata, S. Adachi, and S. Inoue, "High-Speed Single-Photon Detection Using 2-GHz Sinusoidally Gated InGaAs/InP Avalanche Photodiode," *International Conference on Quantum Communication and Quantum Networking, Napoli*, (Oct. 2009). [contributed talk].
2. N. Namekata, T. Kono, S. Kurimura, and S. Inoue, "Narrowband Polarization-Entangled Photon Pairs in Telecommunication Band Using a Type-II Periodically Poled Lithium Niobate Waveguide," *International Conference on Quantum Communication and Quantum Networking, Napoli*, (Oct. 2009). [contributed talk].
3. N. Namekata, Y. Takahashi, G. Fujii, D. Fukuda, S. Kurimura, and S. Inoue, "Generation of Non-Gaussian Quantum State in Telecommunication band," *International Conference on Quantum Communication and Quantum Networking, Napoli*, (Oct. 2009). [contributed poster]
4. N. Namekata, S. Adachi and S. Inoue, "Generation of high-purity polarization entangled photon pairs using a Type-II PPLN waveguide," *18th International Laser physics workshop, Barcelona*, 7-3-6 (July 2009) [contributed talk].
5. N. Namekata, T. Kono, K. Hasegawa, S. Kurimura, and S. Inoue, "Thermal-noise-limited, gated InGaAs/InP avalanche photodiode for high-speed single-photon detection," *18th International Laser physics workshop, Barcelona*, P7-6 (July 2009) [contributed poster].

6. Y. Takahashi, S. Komatsu, and S. Inoue, “Enhancement of quadrature squeezing with photon subtraction,” *18th International Laser physics workshop, Barcelona*, P7-7 (July 2009) [contributed poster].
7. D. Fukuda, G. Fujii, T. Numata, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, H. Fujino, H. Ishii, T. Itatani, S. Inoue and T. Zama, “Low Timing Jitter and Fast Response Superconducting Photon Number Resolving Detectors”, *International Superconductive Electronics Conference 2009*, MD-P11, June 16-19, 2009.
8. G. Fujii, D. Fukuda, T. Numata, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, H. Fujino, H. Ishii, T. Itatani, S. Inoue and T. Zama, , “Fabrication of multi-layered absorption structure for high quantum efficiency photon detectors”, *13th International Workshop on Low Temperature Detectors*, P105, July 20-24, 2009.
9. D. Fukuda, K. Tsujino, G. Fujii, T. Numata, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, S. Inoue, M. Sasaki and T. Zama, “Fast response and high quantum efficiency Ti-based TES optical detector and its application to quantum information” , *13th International Workshop on Low Temperature Detectors*, T220, July 20-24, 2009.
10. G. Fujii, D. Fukuda, T. Numata, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, S. Inoue and T. Zama, “Fiber Coupled Single Photon Detector with Niobium Superconducting Nanowire”, *International Conference on Quantum Communication and Quantum Networking*, October 26-30, 2009.
11. T. Segawa, G. Fujii, N. Namekata, D. Fukuda, and S. Inoue, “Preservation of Indistinguishability between Correlated Two Photons under Propagation in Surface Plasmons Waveguide”, *7th Asia-Pacific conference on Near-Field Optics*, November 25-27, 2009.

#### 研究費

1. 井上修一郎, 「正弦波ゲート動作単一光子検出器の高性能化に関する研究」  
(2008 年 10 月～2010 年 3 月) ソーラボジャパン委託研究 3,000,000 円

## ナノ物質系と光・量子融合領域の未踏科学開拓と新規技術創出

岩田 展幸

ナノ物質・ナノデバイス班

### 1. 本研究の目的と特徴

The purpose of our research is classified into two categories mentioned below. 1) Realization of nano-scale devices with carbon materials. 2) Appearance of multiferroic phenomena at room temperature in multilayered structure. Those two categories, respectively, include two major subjects as follows, 1-1) Selective growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with specific chirality, 1-2) Realization of simple fabrication method of nano-scale  $C_{60}$  transistor, and 2-1) Growth of ferromagnetic metals /  $Cr_2O_3$  multilayer and appearance of giant-magnetoelectric (G-ME) effect at room temperature, 2-2) Fabrication of  $REFeO_3/AFFeO_3$  superlattices for realization of room temperature multiferroic phenomenon, where  $RE=Bi, La, A=Ca, Sr$ .

The aim of the subject 1-1) is to control the chirality of SWNTs during growth. In order to apply SWNTs to nano-scale devices, a diameter, a growth position, and the chirality must be controllable. No one has not achieved the chirality control. Simple fabrication method of nano-scale  $C_{60}$  transistor will be demonstrated in subject 1-2).  $C_{60}$  nano-whisker can grow by simply evaporating solvent from  $C_{60}$  saturation solution. Growth of the whisker directly between source-drain electrodes is important technique. The subject 2-1) can bring a novel spin-electronics. DC-electric and DC-magnetic field are coupled, indicating that a requirement to obtain magnetic field is not electric current but electric field. The purpose of the 2-2) subject is same to that of 2-1), but a method is different. Almost all of the multiferroic materials are ferroelectric but antiferromagnetic ordering as well. The representative is  $BiFeO_3$ . Since electrons in  $Fe^{4+}$  ions in  $AFFeO_3$  is unstable, electron transfer occur between  $REFeO_3/AFFeO_3$  interface, and then antiferromagnetic ordering is expected to be re-ordering to ferromagnetic as a function of electron density in  $REFeO_3$  layer.

### 2. カーボン系材料を用いたナノデバイス作製技術の確立

#### 2. 1 SWNT のカイラリティ制御

石英基板上に  $Co/Mo$  微粒子をディッピング法で塗布し  $400^\circ C$ 、5 分間アニールを行った。カーボン原料にエタノールを用いて、化学気相成長(CVD)法にて SWNT 成長を行った。 $Ar, H_2$  雰囲気中にて触媒微粒子を還元しながら成長温度  $1000^\circ C$  まで昇温し、エタノールを導入して SWNT を成長させ、 $Ar$  雰囲気中で降温させた。還元-成膜-降温の過程で自由電子レーザー(FEL)を照射した。

図 1 に Raman 散乱スペクトルを示す。図中ピークは SWNT の動径方向への振動モードである Radial Breathing Mode (RBM)を示し、SWNTs の直径に依存する。図中下の二つのスペクトル(a-1,-2)は FEL 照射なし、図中上の二つのスペクトル(b-1,-2)は  $800nm$ -FEL を照射した結果である。実線は  $532nm$  励起波長、波線は  $785nm$  励起波長で測定した Raman スペクトルである。図中に示した M2 は金属的 SWNTs に起因するピーク、S2,S3 は半導体的 SWNTs に起因するピークである。FEL を照射しない場合(a-1,-2)、金属的、半導体的 SWNTs が混在して成長していたが、 $800nm$ -FEL 照射(b-1,-2)により、半導体的 SWNTs のみが成長していることがわかった。ピーク位置(SWNTs の直径)と金属的、もしくは、半導体的な電気特性から、取り得るカイラル指数は 15 種類であったものが、FEL 照射によって、 $(14,0)$ ,  $(10,6)$ ,  $(9,7)$ ,  $(11,4)$ ,  $(10,5)$  の 5 種類にまで低減することができた。FEL 照射によるカイラリティ制御の可能性を示唆した結果となった。

#### 2. 1 ナノスケール $C_{60}$ トランジスタの簡易作製

金電極をスパッタした  $SiO_2/Si$  基板を、溶媒にトルエンを用いた  $C_{60}$  飽和溶液に、浸漬し

1 $\mu$ m/s の速度で引き上げた。C<sub>60</sub> の成長に先立ち、以下の表面処理を施した。基板をオゾン処理(親水性)、電極をアルキル鎖で終端(疎水性)した試料(試料 a)、逆の表面処理、基板をアルキル鎖で終端(疎水性)、電極をオゾン処理(親水性)した試料(試料 b)を用意した。

光学顕微鏡像を図 2 に示す。図 2(a-1,-2)に示すように、長さ約 100  $\mu$ m の針状 C<sub>60</sub>(NL-C<sub>60</sub>)がディッピング方向に向きをそろえて成長した。非常に小さい C<sub>60</sub> 粒子が金電極上にも成長していたが、光学顕微鏡で明瞭に像をとることができなかった。Raman スペクトルより C<sub>60</sub> が存在していることを確かめた。図 2(b)から、SiO<sub>2</sub>表面上で C<sub>60</sub> の析出量が大幅に減少したことがわかった。金電極上では、粒子と針状の C<sub>60</sub> が析出した。図 2(b-2)からわかるように、NL-C<sub>60</sub> の一つが金電極間を架橋していた。

以上の結果から親水性表面は、針状の C<sub>60</sub> 結晶を成長しやすく、疎水性表面は、粒子状の C<sub>60</sub> 結晶を成長しやすいことがわかった。トルエンとぬれ性の良い疎水性表面を持つ金電極上では、多くの核生成箇所が発生した結果、結晶が大きく成長せず、多くの C<sub>60</sub> 粒子が成長したと考えている。トルエンとぬれ性の悪い親水性表面では、核の生成数が少なく、一度核ができてしまえば、そこを基点として大きな NL-C<sub>60</sub> を成長させる。表面処理した基板にディッピングするだけで、非常に簡単に C<sub>60</sub> 結晶を成長させることができた。今後はリソグラフィ技術を利用しナノスケール化を行う。

## 2. 3 強磁性体/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 積層構造の作製と室温での電気磁気効果発現

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の強磁性金属のスピンの配列は、Cr 元素のスピンの磁氣的交換相互作用することにより、Cr のスピン配列によって制御できる。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は電気磁気効果を示すため、電界による強磁性体金属の磁気特性制御が可能となる。そのためには、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の最表面スピン配列を制御することが最も重要な課題であり、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単結晶成長が必須である。Cr 金属ターゲットを用いて、DC-RF マグネトロンスパッタ法にて薄膜をサファイア基板上に成膜した。

XRD 回折、表面観察、RHEED 像からステップ-テラス構造を表面に持った単結晶 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜が、r-,a-,c-面上サファイア基板上でエピタキシャル成長していることがわかった。しかしながら、格子不整合が+4%と大きいため、膜にはグレイン境界に深さ 10-20nm 程度の溝が発生し良好な絶縁性(耐圧 0.2~0.5MV/cm)は得られていない。格子整合性を良好にするための積層構造や電極としてのバッファ層の探索、及び、強磁性金属との積層構造による磁気特性制御を行う。

## 2. 4 REFeO<sub>3</sub>/AFeO<sub>3</sub> 超格子の作製と室温マルチフェロイックの発現(RE=Bi,La A=Ca,Sr)

パルスレーザー堆積(PLD)装置を用いて成膜した。背圧は 10<sup>-6</sup>mbar、ロードロック方式で試料を導入する。2 段作動排気型の RHEED システムを有しており、高圧下でも RHEED 像、および、RHEED 振動が測定可能である。SrTiO<sub>3</sub>(STO)基板は Ag ペーストでヒーターブロックに直接貼り付け、成膜室に異動した。RHEED 像を調べながら、電子線入射方向を基板 SrTiO<sub>3</sub> の結晶方向[100]方向にした。成膜中は、RHEED 振動をモニタリングしながら、原子層ごとの成膜を行った。成膜後 5°C/min で降温させながら、酸素 10<sup>3</sup>mbar(1atm)中に室温になるまで放置した。取り出した後、原子間力顕微鏡 (SPM)、X 線回折(XRD)装置にて評価した。

図 3 に CaFeO<sub>3</sub>(CFO)を 7units、LaFeO<sub>3</sub>(LFO)を 7units 交互に成膜し、それを 14 回繰り返した超格子 ((CFO)<sub>7</sub>(LFO)<sub>7</sub>)<sub>14</sub> の(a)成膜終了時の RHEED 像、及び、(b)STO(103)周辺、(c)STO(113)周辺の逆格子マッピングを示す。RHEED 像はストリークを示し 2 次元平坦性を示唆している。(b)から、薄膜の面内格子間隔が基板の値と一致し面内ストレスを感じながら成長していることがわかった。サテライトピークも観察され良好な超格子構造が形成されたことがわかった。 $\phi$ を 90°ごと回転させて測定しても同様な結果となった。一方、(c)からは、面内の格子間隔と同じ位置と、両側に 2 つのスポットが観察された。これらは、LFO、及び CFO の twin 起因のピークである。CFO の twin は 4 層成膜後から成長し酸素欠損を伴う CaFeO<sub>2.5</sub> が原因であることは、CFO 単層膜の成膜結果より推察される。また、(002)Bragg ピークの半値幅は 0.07°と非常に結晶性のよい膜が形成されていることがわかった。界面電気伝導特性、磁化特性測定は今後

の課題である。

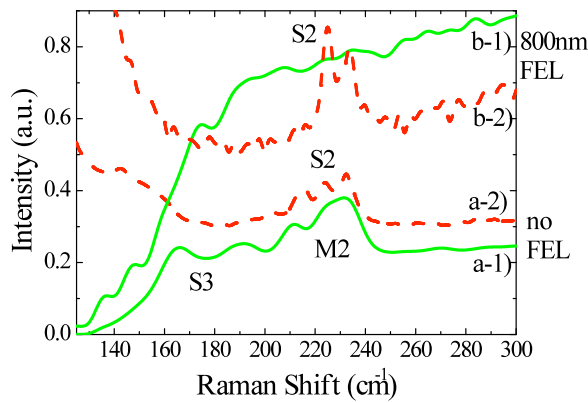


図 1 : SWNTs の Raman スペクトル。下二つのスペクトルは FEL 照射なし。上二つのスペクトルは 800nm-FEL 照射の結果。実線は 532nm、波線は 785nm 励起波長によるスペクトル。

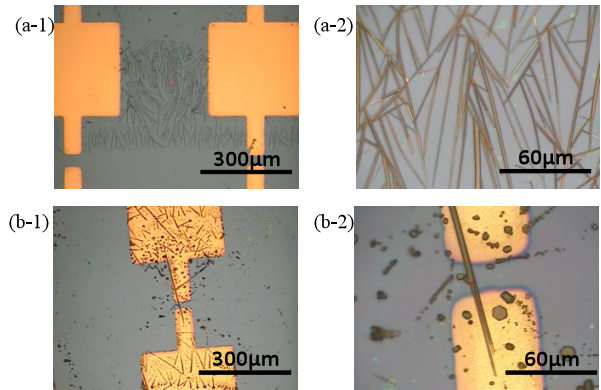


図 2 : 金電極をスパッタした基板を C60 飽和溶液にディッピングした後の光学顕微鏡像。(a)基板は親水性、金電極は疎水性、(b)基板は疎水性、金電極は親水性。

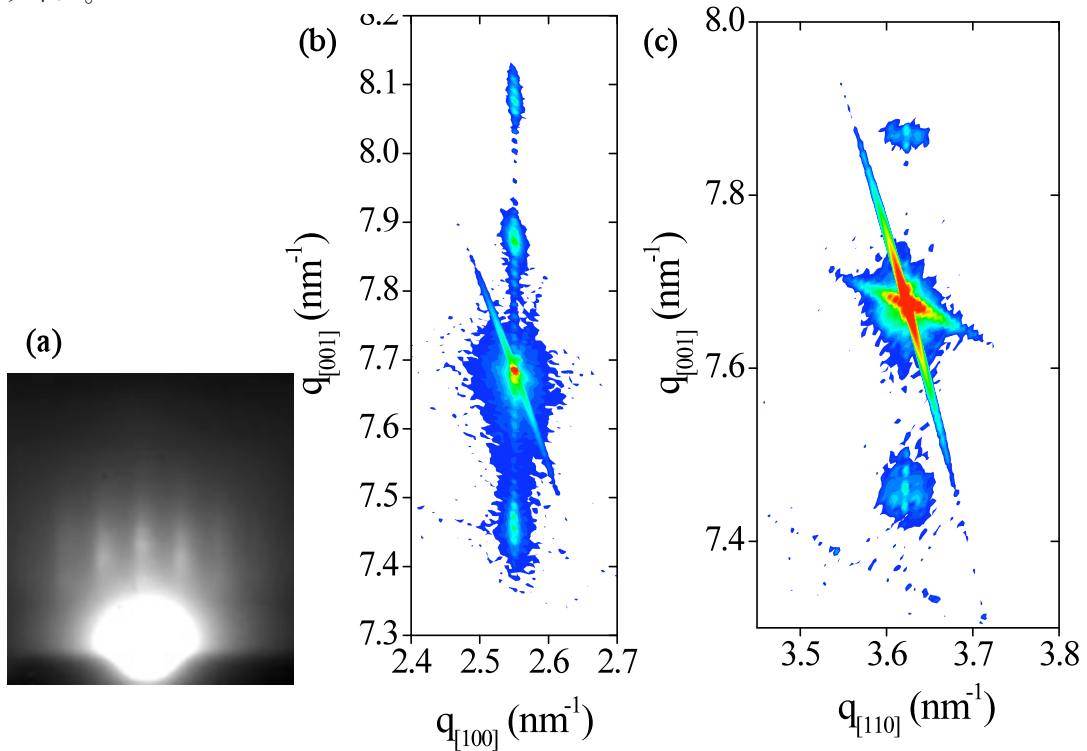


図 3 :  $((\text{CFO})_7(\text{LFO})_7)_{14}$  超格子の (a) 成膜終了後 RHEED 像、(b) STO(103) 周辺の逆格子マッピング、(c) STO(113) 周辺の逆格子マッピング。2 次元平坦性を保持した超格子構造が作製できたことを示している。超格子の面内格子間隔は基板のそれと一致し面内ストレスを生じている。一方、面内基板[110]方向には、CFO 薄膜は、(100)、(010)面を一致させた twin が成長していた。CFO が 4 層以降成長するとき起こる酸素欠損に起因する  $\text{CaFeO}_{2.5}$  の成長と考えられる。

### 3. 学会・研究会発表

- [1] 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (弘前大学) 「可視及び近赤外自由電子レーザー励起による単層カーボンナノチューブの成長中カイラリティ制御」 岩田展幸・石塚大祐・境 恵二郎・園村拓也・竹下弘毅 (日大)・金木邦英・矢島博文 (東理大)・山本寛 (日大)
- [2] 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (つくば国際会議場) 「成長中自由電子レーザー照射による特定のカイラリティを持った単層カーボンナノチューブの選択成長」 岩田展幸,石塚大祐,境恵二郎,園村拓也,竹下弘毅,金木邦英,矢島博文,山本寛
- [3] 第 70 回応用物理学会学術講演会 (富山大学) 「自由電子レーザー照射により制御された SWNT のカイラリティ」 日大理工<sup>1</sup>, 東理大理<sup>2</sup> °岩田展幸<sup>1</sup>,石塚大祐<sup>1</sup>,境恵二郎<sup>1</sup>,園村拓也<sup>1</sup>,竹下弘毅<sup>1</sup>,金木邦英<sup>2</sup>,矢島博文<sup>2</sup>,山本寛<sup>1</sup>CST Nihon Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Sci.<sup>2</sup>
- [4] 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (つくば国際会議場) 「溶液から電極間に直接成長した C60 結晶」 岩田展幸、 栗原 浩平、飯尾 靖也、山本寛
- [5] 電子情報通信学会 電子部品・材料研究会 (富山県立大学) 「ディッピング法によって溶液から析出する C60 結晶成長 ～ ハイパフォーマンス・ナノスケール電界効果型 C60 トランジスタの簡易作製を目指して ～」 岩田展幸・栗原浩平・飯尾靖也・山本 寛 (日大理工)

### 4. 研究費

- 4. 1 科学研究費補助金(若手研究(B)) 「強磁性金属膜/Cr2O3 積層膜による室温での巨大電気磁気効果の発生」 H21~H23 総額 3,440 千円
- 4. 2 (財)カシオ科学振興財団 研究助成 「自由電子レーザー照射による単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御」 H21 総額 1,000 千円

## 自己集合超分子系の開拓と, エネルギー, 医療, 情報技術への応用

大月穰

超分子・自己組織班, エネルギー班

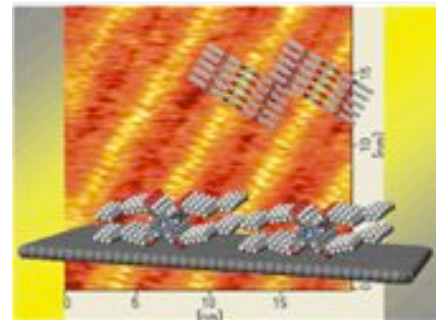
適切に設計された分子の自己集合は, ナノ構造を構築する有力なボトムアップ的手法である. 本研究では, 新しい分子の自己集合系を開発し, 分子レベルでの自己集合構造, そのダイナミックな挙動を明らかにするとともに, N.研究プロジェクトの研究者との連携によって, エネルギー, 医療, 情報への応用を検討している.

### 1. 分子の自己集合構造と動的挙動の分子レベルでの解明

ダブルデッカー錯体というポルフィリンやフタロシアニンのような平面のディスク状分子 2 枚が一つの金属イオンをはさみこんだ形の化合物の自己集合挙動を検討した. ダブルデッカー錯体の 2 枚のディスクは, 金属を中心として回転することが各種スペクトロスコピーによって明らかにされていたが, その回転を「見た」人はいなかった. 我々は, この回転による向きの変化を検出できるようにするために, 置換基を一カ所導入したダブルデッカー錯体を合成した. この錯体を基板表面に吸着させ, 自己集合によって配列させることによって, 錯体の向きを走査トンネル顕微鏡で明らかにすることができた. さらに, その向きが時間とともに変化する像を捕らえることに成功し, 初めて, ダブルデッカー錯体の回転を「見る」ことに成功した (改訂論文投稿中).

ポルフィリン誘導体の基板上での集合構造を走査トンネル顕微鏡によって分子レベルで検討し, 基板上で平面性のポルフィリンが, カードケースに整理したカードの束のように, 極めて規則的に積み重なって並ぶことを明らかにした (図, 論文 2).

光照射によって分子構造が大きく変化する新しい化合物を合成し, ポルフィリンとの集合状態を光でコントロールする系を報告した (論文 1, 3).



### 2. 自己集合錯体を用いた光エネルギーによる水からの水素発生.

金属配位部位をもつ新しいイリジウム錯体を合成した. 水を含む溶液中でこれらの錯体とコバルトイオンを混合すると, 錯体がコバルトイオンにも配位し, イリジウム-コバルトの両方を含む超分子錯体が生成する. イリジウム部位は光増感剤として, コバルト部位は水素発生触媒として機能し, 両者を結合することによって水素生成反応に必要な電子移動が効率よく起こることが期待される. いくつかの誘導体について光照射実験を行い, 水素が発生することを見いだした. イリジウムとコバルトが結合していない場合に比べて, 効率が向上する超分子錯体も認められた.

関連研究が雑誌 *someone* に「光合成」から生み出される新しい技術」として紹介された.

### 3. DNA との自己集合の FRET による検出系構築のための化合物合成

DNA を配列選択的に認識して結合するピロールイミダゾールポリアミドに色素を導入して, 隣り合った配列を正しく認識したときだけ検出することによって, S/N 比を向上させることを目的として FRET (fluorescence resonance energy transfer) を利用することを考えた. 永瀬らによって確立された自動合成に使える色素導入部位となるピロール誘導体を合成した.

## **Self-Assembled Supramolecules and Their Applications to Energy, Medical, and Information Technologies**

**Joe OTSUKI**

Supramolecular and Self-Assembly; Energy Technology

Self-assembly of appropriately designed molecules will afford a bottom-up method for producing nanostructures. This work aims at developing new molecular self-assembling systems, revealing self-assembled structures and dynamic behaviors at the molecular level, and searching for applications of self-assembly to energy, medical, and information technologies through the collaboration with researchers of the N. research project.

### **1. Structures and dynamic behaviors of molecular self-assemblies at the molecular level**

Self-assembly of new double-decker complexes, in which two planar disk-like moieties such as porphyrin and phthalocyanine sandwich a metal ion, have been investigated. Spectroscopic techniques among others have revealed that the disks rotate with respect to each other. However, no one has ever 'seen' the intramolecular rotation. We have prepared a double-decker complex with a substituent at its periphery in such a way that we can know the orientation of the complex. We were able to visualize the orientation of the double-decker complex adsorbed and organized via self-assembly on a surface by means of scanning tunneling microscopy. We have succeeded in capturing images that show the orientation changes over time, which afford the first solid demonstration of the rotation libration of a double-decker complex (revised manuscript submitted).

We have found, through molecular level investigations with scanning tunneling microscopy, that a class of porphyrin molecules stack to form extremely ordered columns on a surface in a motif like cards in a card box (Fig. in the first page, publication 2).

We have reported systems in which self-assembly with a porphyrin molecule can be controlled by light irradiation by using newly synthesized molecules that change their shape on irradiation (publication 1, 3).

### **2. Light-driven hydrogen evolution from water with self-assembled complexes**

New iridium complexes have been prepared that have an additional coordination site. Upon mixing of one of these complexes and cobalt ion, the complex coordinates to the cobalt ion to form a supramolecular complex that contains both iridium and cobalt centers. It was expected that an electron transfer process occurs efficiently through the bonding between the iridium center, the photosensitizing site, and the cobalt center, the catalytic site. Hydrogen evolution was experimentally verified with some derivatives subjected to light irradiation experiments. Some of them showed increased efficiencies as compared to a case in which an iridium complex and a cobalt complex are not bound together.

This line of research has been reported in magazine *someone* in an article entitled "New technology produced from "photosynthesis"".

### **3. Preparation of a compound for the detection of DNA based on self-assembly and FRET**

Utilization of pyrrole-imidazole polyamides incorporating chromophores effecting FRET (fluorescence resonance energy transfer) is being considered to improve the S/N ratio in sequence-selective detection of DNA fragments. A pyrrole derivative, which will be tethered with a chromophore later on, was prepared to be introduced into an automated synthesizer established by Nagase and co-workers.



## 2009 年以降の業績

## 論文, papers

1. J. Otsuki, "STM Studies on Porphyrins", *Coord. Chem. Rev.*, in press.
2. K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, "Photo- and Thermal Isomerization of Shuttlecock- and Bowl-Equipped Phenylazopyridines", *J. Phys. Chem. A*, in press.
3. J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, T. Hagiwara, "Face-on and Columnar Porphyrin Assemblies at Solid/Liquid Interface on HOPG", *Chem. Lett.* **2009**, 38 (6), 570–571.
4. K. Suwa, J. Otsuki, K. Goto, "Synthesis of shuttlecock- and bowl-equipped phenylazopyridines and photomodulation of their coordination ability to Zn-porphyrin", *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (18), 2106–2108.
5. J. Otsuki, "Energy transfer in noncovalent porphyrin assemblies: through-space or through-bond?", *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2009**, 13 (10), 1069–1081.

## 著書, books

1. J. Otsuki, "Molecular Nanoarchitectures on Graphite", in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Edition*, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, in press.
2. 齋藤勝裕, 大月穰, *有機機能化学, わかる有機化学シリーズ 2*, 東京化学同人, 2009 年 11 月 25 日.
3. 齋藤勝裕, 大月穰, *わかる×わかった有機化学*, オーム社, 2009 年 10 月 20 日.
4. 大月穰, "分子デバイスをめざす化学", in *物質応用化学インセンティブ*, 秋久俊博, 櫻川昭雄, 澤口孝志, 清水繁, 滝戸俊夫, 栃木勝己, 長田洋子, 西宮伸幸, 平野勝巳編著, 化学工業社, **2009**, 78–84.
5. 大月穰, "ポルフィリン類の組織化とそのエネルギー, 電子移動特性", in *有機薄膜太陽電池の最新技術 II*, 上原赫, 吉川暹監修, シーエムシー出版, **2009**, 80–90.
6. J. Otsuki, "Redox and Light Responsive Molecular Switches for Energy and Electron Transfer Processes", in *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films*, Ed. K. Ariga, H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, CA, USA, **2009**, 93–123.

## 招待講演, invited lectures

1. 大月穰, "基板表面での  $\pi$  共役系錯体の自己集積構造と挙動", 日本化学会第 90 春季年会, 2010 年 3 月 26-29 日, 近畿大学, 東大阪.
2. 大月穰, "基板表面での  $\pi$  共役系錯体の自己集合構造と動き", 第 59 回錯体化学討論会, 2009 年 9 月 25–27 日, 長崎大学, 長崎, S2-2.
3. 大月穰, "Preparation of Compounds That Bind the Minor Groove of DNA", 中央大学理工学部応用化学科千喜良研究室, 2009 年 11 月 27 日, 中央大学理工学部, 後楽園.
4. 大月穰, "分子, 超分子, そして分子デバイスへ", 日本大学藝術学部藝術総合講座 IV Science Communication, 2010 年 11 月 7 日, 日本大学藝術学部, 江古田, 東京.
5. 大月穰, "分子からめざすナノテクノロジーの次—合成分子の集合構造と光・電子・メカニカル機能—", 第 18 回材料科学に関する若手フォーラム, 2009 年 2 月 14 日, 日本大学理工学部, 船橋.

## メディア, media

1. 「「光合成」から生み出される新しい技術」, someone, リバネス出版, 2009 年冬号, vol. 10, 2009 年 12 月 15 日.

## 研究費, funding

1. 大月穰, "分子マシンをめざしたダブルデッカー錯体の回転の可視化と制御", 2009–2011 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 3,600,000 円.
2. J. A. Thomas, J. Otsuki, The Royal Society International Travel Grants - 2009R2 Travel for Collaboration, 1450.00 British Pound

## ナノスケールの電磁界解析に向けた数値計算法の高速化と高精度化

大貫 進一郎  
量子理論・計算班

### 1. 近接場光の時間応答解析

情報班の塚本・伊藤らが発見した光誘起超高速磁化反転現象は現行の磁気記録速度の 10 万倍を達成できることで世界的に注目されている。光誘起超高速磁化反転現象では円偏光を利用することが必須であるが、現状の光スポットサイズはマイクロメートルオーダーであるため高密度記録が困難である。そこで、情報班の中川と共同でナノメートルオーダーの局所的円偏光を高効率に励起するナノアンテナの設計を行っている。

ナノスケールの電磁界解析には FDTD 法が広く利用されているが、計算精度や計算時間などの観点から解析が困難となることがあるため、数値逆ラプラス変換法を用いた時間応答解析を提案した。平面電磁パルスが微小金属球に入射した場合について数値実験を行い、厳密解と完全に一致することを確認した。

### 2. 超高速並列演算プロセッサによる電磁界解析

世界最速のスーパーコンピュータで利用される Cell Broadband Engine(Cell/B.E.)や、安価かつ超高速並列演算性能が注目されている Graphics Processing Unit (GPU)を用いて、電磁界シミュレーションの高速化を検討した。一般的に利用される CPU での計算時間と比較し、Cell/B.E.をモーメント法に適用した場合は約 150 倍、GPU を FDTD 法に適用した場合は約 10 倍の高速化を実現した。

### 3. 高精度電磁界解析法の開発

量子理論・計算班の山崎と共同で、近接場発光素子として利用されるボウタイ型アンテナなどの端点を有する形状に対して、高精度な電磁界解析が可能な数値計算法を開発した。本手法は有効桁数 8 桁程度と信頼性が高く、計算精度の予測と計算時間の最適化が可能である。

## Fast and High Precision Computation for Nanoelectromagnetic Simulation

### 1. Time Domain Analysis of Near Field Optics

Conventionally, time domain analysis of near-field lights generated by nanoparticles has been performed by using the finite-difference time-domain (FDTD) method. We have applied the numerical inversion of the Laplace transform to analyze the time domain responses of specific plasmon modes in nanoparticles. In our method, plasmon modes are obtained in the complex frequency domain and they are numerically transformed into the time domain. The proposed method is error controllable and reliable simulation can be performed.

Figure 1 shows the time domain response of a plasmon mode when the laser pulse is incident on a metallic sphere for the case of the Drude model. The computational result obtained by our method is in complete agreement with the exact solution. A surface plasmon mode is shown in Figure 2.

### 2. Fast Electromagnetic Simulations using Ultra High-Speed Parallel Processors

We have studied potential capabilities of hardware acceleration for electromagnetic simulations using ultra high-speed parallel processors, such as a Cell Broadband Engine (Cell/B.E.) processor and a Graphics Processing Unit (GPU). The Cell/B.E. is one of the many-core CPUs. It consists of one power processing element and eight synergistic processing elements. This architecture is suitable for wide variety of programming models. GPUs are specialized processors to deal with 3D graphics rendering substituted for conventional CPUs. They have many computing cores which can run

simultaneously.

Figure 3 shows the hardware acceleration of the method of moments (MoM) using the Cell/B.E. processor. The operation can be about 150 times faster than that using a conventional CPU. Figure 4 shows the computational time of an electromagnetic simulation performed by the finite-difference time-domain (FDTD) method using a GPU. To distribute computational processes into many cores, the operation can be about 10 times faster than that using a CPU.

### 3. Highly Accurate Simulation for Electromagnetic Problems

When a target has a cavity or a bump, the electromagnetic phenomena become more complicated due to the multiple scattering and resonance inside the cavity. Hence, development of a highly reliable computational technique is important. We have developed a mode matching technique to perform highly accurate simulation for conducting polygons which consist of conducting edges. The computational error can be estimated and controlled under the desired digits of accuracy. We also propose novel methods to predict the computational error and to optimize the computational time.

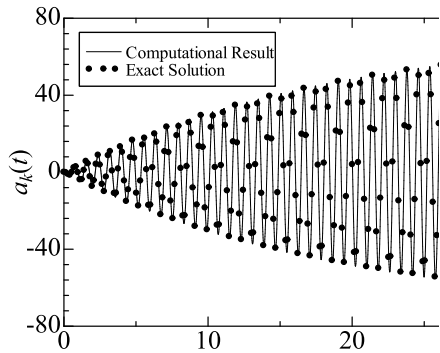


Figure 1: Time domain response of a plasmon mode.

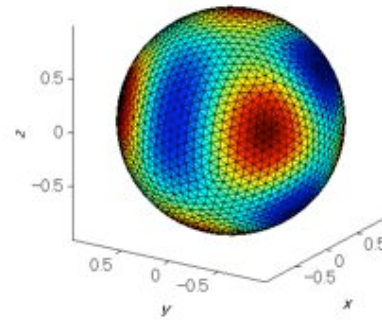


Figure 2: Surface plasmon mode for a nanosphere.

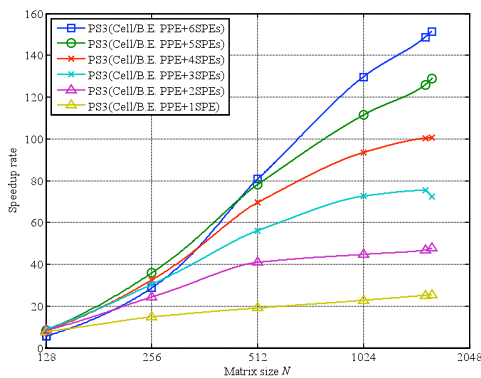


Figure3: Speedup rate of the MoM.

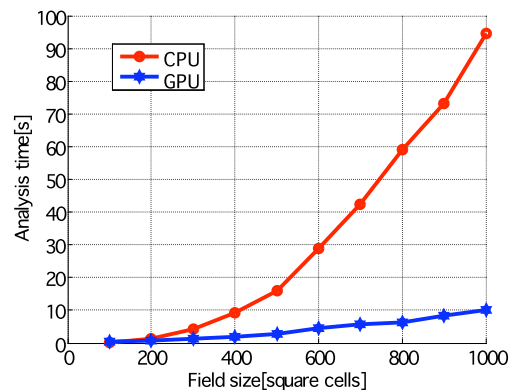


Figure 4: Computational time of the FDTD method.

### 2009 年以降の業績

#### 論文

1. S. Ohnuki, R. Ohsawa, and T. Yamasaki, "EM Scattering from Rectangular Cylinders with Various Wedge Cavities and Bumps," *IEICE Trans. Electron.*, **2010**, E93-C(1), 77-80.
2. S. Ohnuki, T. Mochizuki, and T. Yamasaki, "Error Prediction of the Point Matching Method for EM scattering from a Conducting Rectangular Cylinder," *IEEJ Trans.*, **2009**, 129(10), 727-728.
3. S. Ohnuki, "Error Bounds of the Fast Inhomogeneous Plane Wave Algorithm," *IEICE Trans. Electron.*, **2009**, E92-C(1), 169-172.

### 招待講演

1. S. Ohnuki, “Analysis of Transient Electromagnetic Scattering from Arbitrary Objects,” 2010 Asia-Pacific Symposium on Electromagnetic Compatibility, April 12-16, 2010, Beijing, China (to be presented).

### N. メンバーとの共同発表

1. 岡田 辰一郎, 北岡 優弥, 大貫 進一郎, 芦澤 好人, 中川 活二, “微小金属球における電磁波過渡散乱解析,” 電気学会全国大会, 2010.
2. S. Ohnuki, T. Okada, Y. Kitaoka, Y. Ashizawa, and K. Nakagawa, “Time-Domain Analysis of Plasmon Modes in Metallic Nanospheres,” *IEICE Technical Report*, EMT-10-39, 2010.
3. S. Ohnuki, T. Okada, Y. Kitaoka, Y. Takeguchi, Y. Ashizawa, and K. Nakagawa, “Transient Analysis of Plasmon Modes by Numerical Inversion of the Laplace Transform,” *IEICE Society Conference*, C-1-3, 2009.

### 研究費

1. 大貫進一郎, “スペースネットワーク構築に向けた大規模電磁界解析シミュレータの開発”, 平成 21 年度日本大学学術研究助成金[一般研究(個人研究)], 1,000,000 円.

## 成熟脂肪細胞に由来する多能性前駆細胞 DFAT の移植による新規の乳癌発症モデルマウスの作製に関する研究

加野浩一郎

医療班

【目的および研究計画】 これまで、乳癌にかかわらず癌の発症モデルマウスは、すでに癌化した細胞を移植することによって作製されている。しかし、この方法では体内において細胞がどのような過程を経て癌細胞に分化し、腫瘍塊を形成するかを解析するには限界があると考えられる。そこで、我々は健康な状態の乳腺上皮あるいは周辺細胞に癌原遺伝子を発現させる乳癌発症モデルマウスの作製を目的とした研究に取り組んでいる。N. プロジェクトにおける本研究は、以下の3つの段階を経て目的に到達する計画を立案した。

### 1) 乳腺発達過程において脂肪細胞を含む間質細胞は実質細胞へと分化転する

妊娠前および妊娠初期のマウス乳腺組織は、そのほとんどが脂肪細胞から構成されており、乳腺実質はそれら脂肪細胞に埋もれた状態で存在する。妊娠後期から分娩直後の数日間では、組織のほとんどが実質細胞で占められることが知られている。乳腺上皮の発達は乳腺上皮細胞が増殖することによって起こるとされているが、組織内に豊富に存在し、上皮の発達を支持する間質細胞の動態についてはほとんど知られていない(図1)。そこで、我々は乳腺組織の発達過程において脂肪細胞を含む間質細胞が実質細胞に分化転換するとの仮説を立て実験を行なった(平成21~22年度)。

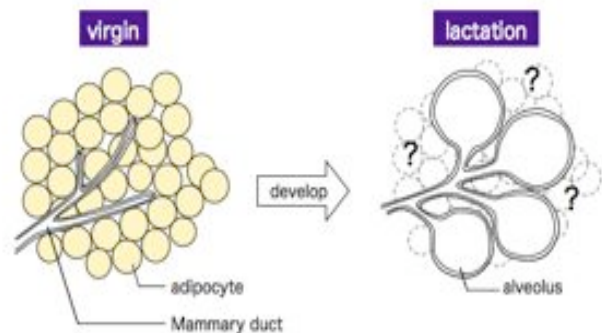


図1. 妊娠~泌乳期における乳腺組織の発達

### 2) 成熟脂肪細胞由来の多能性前駆細胞 DFAT を移植すると脂肪細胞に分化したのち、乳腺実質細胞(乳腺上皮細胞、筋上皮細胞)に分化する

我々は、成熟脂肪細胞を脱分化誘導することによって多能性前駆細胞 DFAT の樹立に成功している。また、DFAT を体内に移植すると脂肪組織を形成することも明らかにしている(Yagi et al., 2004; Nobusue et al., 2008)。したがって、DFAT を乳腺組織に移植し、DFAT 由来の脂肪組織を形成することができれば、1)の結果から考えると乳腺実質中にDFAT 由来の上皮細胞および筋上皮細胞などを形成させることが可能であると仮説した。(平成22~23年度)

### 3) 癌原遺伝子をコンディショナルに発現する DFAT の作出と移植

癌原遺伝子の発現をコンディショナルに調節できる DFAT を作出したのち、移植して乳腺実質に混入させることができれば、乳癌の発生および発達機構を解明する有効なモデルとなると考えられる。我々は候補の癌原遺伝子を乳腺上皮細胞特異的プロモーター(Wap 遺伝子プロモーター等)、さらにはテトラサイクリンなどの薬剤対応型プロモーター下流に組みこんだアデノウィルスあるいはレンチウィルスを導入し、長期間安定的に導入遺伝子の

発現を維持する細胞株を樹立し、それらを移植することを計画している (平成 23~24 年)。

【本年度の成果と意義】

上記 1) の目的を達成するために、乳腺実質を除去した GFP マウスを作製したのち、野生型マウスの乳腺実質を移植した (図 2-A)。その結果、野生型マウスの実質は生着し、正常に伸長および分枝した (図 2-D, E)。組織化学的検索の結果、GFP 陽性の乳腺上皮細胞あるいは筋上皮細胞により構成された乳腺胞が多数観察された (図 2-F, G)。これらのことは、脂肪細胞を含むレシピエント由来の間質細胞が乳腺形成に直接関与することを示唆している。これらの結果は、アダルトの哺乳類においても中胚葉由来の細胞が外胚葉由来の細胞へと分化転換することを初めて示したものであり、発生生物学的にも重要な知見であると考えられる。また、本年度の成果によって、上記の研究計画 2 および 3) へ展開可能であることが示された。

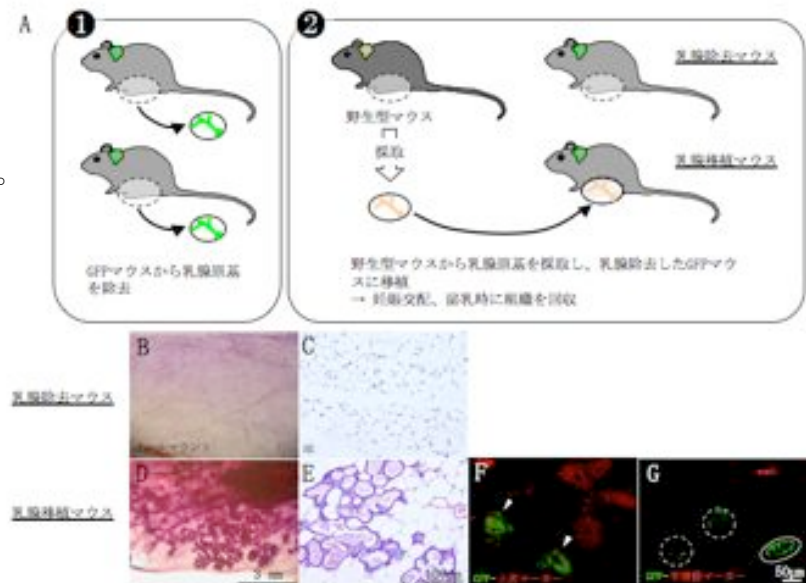


図 2. 乳腺発達過程において間質細胞は実質細胞に分化転換する

**A novel model of onset breast cancer by implanting mature adipocyte-derived dedifferentiated fat cells (DFAT)**

**1) Close relationship between stromal adipocytes and parenchyma at development of the mammary gland**

After birth, the mammary gland is primarily composed of adipocytes and a limited epithelial ductal network. But during pregnancy, the epithelium expands and invades the surrounding fat pad, whereas apparent reduction of cell number and diminution of the cell size is observed on adipocytes. After weaning, the decrease of mammary epithelium takes place concomitant with the repopulation of the mammary fat pad with adipocytes. The mechanism of interacting capacity between epithelial cells and adipocytes is not clear. Here we show that stromal adipocytes in the mammary gland are necessary to the formation of mammary gland. We transplanted wild-type mammary gland into the fat pad of GFP transgenic mouse. The end buds of expanded mammary glands were expressed GFP. In contrast, less expression was detected at GFP mammary glands in wild-type fat pad. Sectioning demonstrated that transplanted and normally formed mammary gland from the wild-type in the cleared fat pad of the GFP transgenic female mouse, alveoli were composed of transplanted epithelial cells and stromal cells, surrounding epithelium. At the pregnancy and lactation, transplanted stromal adipocytes formed functional alveoli-like structures with expressing the epithelial markers and secreted abundant intracellular lipids into the lumen. Our studies indicate that stromal adipocytes of the mammary gland are important not only as a stroma, but as a composition,

directly participate, in the development of the mammary glands.

2009 年以降の業績

論文

1. Nobusue H, Kano K, Establishment and Characteristics of Porcine Preadipocyte Cell Lines Derived from Mature Adipocytes, *Journal of Cellular Biochemistry*, **2009**, in press.
2. Kobayashi I, Ono H, Moritomo T, Kano K, Nakanishi T, Suda T, Comparative gene expression analysis of zebrafish and mammals identifies common regulators in hematopoietic stem cells, *Blood*, **2009**, in press.
3. Jumabay M, Matsumoto T, Yokoyama SI, Kano K, Kusumi Y, Masuko T, Mitsumata M, Saito S, Hirayama A, Mugishima H, Fukuda N, Dedifferentiated fat cells convert to cardiomyocyte phenotype and repair infarcted cardiac tissue in rats. *J Mol Cell Cardiol*, **2009**, 47 (5): 565-575.
4. Matsubara Y, Kano K, Kondo D, Mugishima H, Matsumoto T, Differences in adipocytokines and fatty acid composition between two adipocyte fractions of small and large cells in high-fat diet induced obese mice. *Annals of Nutrition and Metabolism*, **2009**, 54 (4): 258-267.
5. Sakuma T, Matsumoto T, Kano K, Fukuda N, Obinata D, Yamaguchi K, Yoshida T, Takahashi S, Mugishima H, Mature adipocyte-derived dedifferentiated fat cells can differentiate into smooth muscle-like cells and contribute to bladder tissue regeneration. *Journal of Urology*, **2009**, 182 (1): 355-365.
6. Tomii R, Kurome M, Wako N, Ochiai T, Matsunari H, Kano K, Nagashima H, Production of cloned pigs by nuclear transfer of preadipocytes following cell cycle synchronization by differentiation induction. *J Rprod Dev*. **2009**, 55 (2): 121-127.

招待講演

1. 加野浩一郎、“成熟脂肪細胞に由来する多能性前駆細胞 DFAT の樹立と特性”、第 51 回 歯科基礎医学会学術大会・総会、2009 年 9 月 9-11 日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター、新潟、SS2.

研究費

1. 加野浩一郎、“成熟脂肪細胞に由来する神経系細胞の分化特性および移植に関する研究”、2007～2009 年度科学研究費補助金基盤 (C) (一般)、4,700,000 円
2. 加野浩一郎、他“脱分化による体細胞の可塑性と多能性獲得機構に関する研究”、日本大学学術研究助成金 (総合研究)、7,930,000 円
3. 永瀬浩喜, 加野浩一郎、他“癌感受性遺伝子探索, 機能解析, 標的評価, 新規治療開発, 臨床前試験を一環的に研究する拠点推進プロジェクト平成 18～22 年度学術フロンティアプロジェクト”、2,000,000 円
4. 中嶋睦安, 加野浩一郎、他、“ゲノム科学的アプローチによる生命共同体の包括的理解と制御法への応用”平成 19～23 年度ハイテクリサーチプロジェクト, 1,500,000 円
5. 森友忠昭, 加野浩一郎、他、“遺伝子組換えを伴わない生物資源利用法の開発-エピジェネティクスからのアプローチ-”平成 21 年度生物資源科学部大型プロジェクト研究、1,200,000 円

## 原子気体を用いた量子（光）メモリの実現に向けた実験研究

桑本剛  
情報班

### 1. 本研究の目的・計画

本研究の目的は、原子を利用した量子（光）メモリの実現を目指した基礎研究を行うことである。量子メモリは、高度情報化社会の実現・発展のために極めて重要である量子情報処理・通信に必要不可欠な要素技術である。本研究では特に、非常に牽牛な情報の伝達者である光を、その量子性をより長時間保持したまま原子中に保存し再生（取り出す）することを目指す。具体的な目標を以下に示す。

- (1) 原子の共鳴線波長をもつ偏光もつれ光子対の生成およびこれを原子中へ保存
- (2) 極低温原子およびボース・アインシュタイン凝縮体中への長時間光保存

光を原子中に保存するために電磁誘起透明化という現象を用いる。我々は扱い易さからルビジウム(Rb)原子を用い、その共鳴線と同じ波長(795 nm)をもつ光を保存する。

### 2. H21 年度の研究内容および成果

- (1) 電磁誘起透明化を利用したガラスセル中熱原子中へ光凍結

電磁誘起透明化による光保存の基礎研究を行うために、ガラスセル中の 80°C 程度の Rb 原子気体中に波長 795 nm のレーザー光を保存するための実験系を構築した。保存に用いる 2 本のレーザー（保存されるプローブ光および保存・再生を制御するコントロール光）のビームプロファイル、パワー比等を調整し、また原子周辺の磁場遮蔽を工夫することにより、最大 40  $\mu$ s 間光を保存することに成功した。保存効率（保存された光子数/原子集団への入射光子数）は最大 45%であった。

- (2) Rb 原子の共鳴波長をもつ偏光もつれ光子対の生成システムの開発

Rb 原子に共鳴する偏光もつれ光子対を生成する実験系の開発を進めた。まず、波長 795 nm の偏光もつれ光子対を生成するために必要となる波長 397.5 nm のレーザー光を生成するために導波路型周期反転分極 LiNbO<sub>3</sub> (PPLN-WG) 結晶を用いた第 2 高長波発生を行った。結晶温度を 180°C に安定化することで最大約 2 mW の安定出力を得た。これを Type II 周期反転分極 KTiOPO<sub>4</sub> (PPKTP) 結晶に入射させ、パラメトリック下方変換による互いに直交した偏光をもつ光子対の発生を行った。現在、毎秒約 120000 個の光子の発生を確認できている。今後は、偏光光子対の同時発生の確認および偏光もつれを生成し確認する実験を行う。

- (3) ボース・アインシュタイン凝縮体の光トラップ

原子の内部自由度（エネルギー準位）を最大限利用するために、原子集団を全光学的に捕獲可能な光トラップの開発を行った。安定で操作性の高い光トラップを実現するために、2 本のレーザーを交差させる交差型を採用した。光源として波長 1064 nm の YVO<sub>4</sub> レーザーを用い、約 100 ms の捕獲に成功した。今後、より長時間の捕獲を目指し、振動対策や実験パラメータの最適化を行っていく。

## Experimental Studies for Quantum Memory with Neutral Atoms

### 1. Overview or Our Research

#### (I) Purpose of Research

Our purpose in this project is fundamental and experimental studies for developing the quantum memory using neutral atoms. The quantum memory is elemental component in the quantum



information technology and computing.

## (II) Details of Studies

- (1) Storage of polarization-entangled photons in neutral atoms.
- (2) Long-term light storage in ultracold atoms and Bose-Einstein condensates.

We employ the electromagnetically induced transparency (EIT) effect, which dramatically changes the optical properties of an atom such as absorption and refraction at the resonant frequency of a transition, for storing photons in atoms.

## 2. Progresses and Results in 2009

### (I) Storage and retrieval of light using atomic vapor by means of EIT effect

We developed the experimental system for storing light into a rubidium vapor. The light with wavelength of 795 nm was stored for up to 45  $\mu$ s in rubidium atoms. Storage efficiency (stored photon number / radiated photon number to atoms) of approximately 45% was achieved. We found that optical phase lock between two lasers was important for the long-term photon storage.

### (II) Development of experimental system for generating the polarization-entangled photon pair resonant with a transition in rubidium atom

We developed a system for second-harmonic generation (SHG) of a 795-nm wavelength laser as a light source for generating the polarization-entangled photon pair with the wavelength of 795 nm. We generated the SH light with 397.5-nm wavelength by pumping the periodically poled LiNbO<sub>3</sub> (PPLN) waveguide. The SH light power of approximately 2 mW was obtained by highly stabilizing the crystal temperature to be 180 °C. We also performed the generation of photon pair by using a spontaneous parametric down-conversion with periodically poled KTiOPO<sub>4</sub> (PPKTP) crystal. The rate of photon generation was 120,000/s. As a next step, we will perform the experiment for confirming the coincidence of photon pair, and generating the entangled states.

## 3. 2009 年以降の業績

### ・講演

1. 松本和也, 石丸昌史, 桑本剛, “電磁誘起透明化による Rb 原子への光の保存に向けた実験研究”, 平成 21 年(第 53 回)理工学部学術講演会, 2009 年 11 月 28 日, ポスター O-29.
2. 矢作弓弦, 柴山均, 桑本剛, “<sup>87</sup>Rb ボース・アインシュタイン凝縮体の光双極子カトラップの開発”, 平成 21 年(第 53 回)理工学部学術講演会, 2009 年 11 月 28 日, ポスター O-28.
3. 柴山均, 矢作弓弦, 桑本剛, “ボース・アインシュタイン凝縮体中への位相幾何学的方法による量子渦の生成”, 平成 21 年(第 53 回)理工学部学術講演会, 2009 年 11 月 28 日, 口頭 O-3.
4. 國吉大輔, 上菌慎悟, 桑本剛, “光保存に向けた偏光エンタングルメント光源の構築”, 平成 21 年(第 53 回)理工学部学術講演会, 2009 年 11 月 28 日, 口頭 O-2.
5. 石丸昌史, 松本和也, 桑本剛, “電磁誘起透明化を利用した原子への光の保存・再生の実験的研究”, 平成 21 年(第 53 回)理工学部学術講演会, 2009 年 11 月 28 日, 口頭 O-1.
6. 柴山均, 矢作弓弦, 桑本剛, “幾何学的方法による QUIC トラップに捕獲されたボース凝縮体への渦生成”, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 25-28 日, 熊本大学, 熊本, 口頭 27aZF-6

### ・研究費

1. 桑本剛, “極低温原子集団およびボース・アインシュタイン凝縮体による光保存”, 2008-2009 年, 光科学技術研究振興財団助成, 200 万円 (2008 年度), 50 万円 (2009 年度).

1. 神経芽細胞腫ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した新規診断および治療法  
開発
2. 神経芽細胞腫 MYC 下流遺伝子群に対する選択的発現抑制による新規治療戦略

越永従道、川島弘之、植草省太、杉藤公信、永瀬浩喜  
医療班

【目的】

- 1) 神経芽細胞腫細胞の MYCN 遺伝子増幅細胞の可視化による術前予後判定、外科的切除領域の決定法の開発のため、新規分子イメージング開発研究を行う。ゲノム化学に基づく PI ポリアミド化合物に光化学を応用し、蛍光遺伝子プローブとしての実用化を目的とする。
- 2) 神経芽細胞腫の新規内科的治療法の開発のため、MYCN 遺伝子および MYCN 下流遺伝子の新規ポリアミド化合物による治療法の開発を行う。

【研究計画】

1. PI ポリアミドの創薬開発

神経芽細胞腫における MYCN 遺伝子増幅領域に対する PI ポリアミド化合物の合成

神経芽細胞腫は、近年治療法の改善により予後が改善しているが、未だ多くの予後不良例（進行神経芽細胞腫）が存在し、その治療法は確立していない。我々はピロール基(Py)イミダゾール基(Im)を組み合わせた化合物が DNA の 2 重螺旋構造を配列もしくは修飾特異的に認識することを見出し、その化合物の設計、自動合成を学内に確立している。これに基づき、神経芽細胞腫特異的に増幅する MYCN 遺伝子領域内の発現調節領域に特異的に結合し、NMYC 増幅細胞を高感度に同定し、NMYC 癌遺伝子の発現を抑制する新規化合物の合成を試みている。さらに転写因子である MYC 遺伝子により発現調節される MYC の下流のターゲットとなる遺伝子を発現調節する新規化合物の合成もおこなっている。本研究では、これらの化合物を臨床に応用するための基礎研究を行い、日本大学発の独自の治療薬の開発を目差すものである。具体的には、化合物の作用機序の確認、実験動物での薬物効果の判定、薬物動態、安全性の試験を行う。

現在までに MYCN 遺伝子 promoter 領域に存在する転写因子である SP1(WGGWGGG)、E2F(WWGGWWW)の結合領域を標的としたポリアミド化合物および転写因子である MYC の結合領域である E-box(C A C A/G T G)の配列を標的としたポリアミド化合物である 4 種類(MYC1 (WCGWGCW) MYC2 (WCGWCGW) MYC3 (WCCWCGW) MYC4(WGCWCGW))はすでに設計合成されている。21 年度我々は Dp 末端での塩基認識と β リンカー部位の設計を工夫し、GC が多い配列に対しても設計を可能とする方法を開発した。さらにブロック合成法を開発したことで 12 塩基まで認識配列の延長にも成功した。合成された GC 認識および長い配列認識のポリアミドの標的配

列への結合はビアコアによる分子間相互作用解析で確認できている。したがって MYCN および下流遺伝子の転写因子結合部位への特異度が高いポリアミド化合物が合成可能となり、新規ポリアミドの合成に取り組んでいる。

## 2. 標的遺伝子発現抑制および In vitro 機能解析

MYC 1, 4 では増殖抑制、発現抑制を認めなかったが、MYC2, 3 ポリアミド化合物では MYCN 遺伝子増幅神経芽細胞腫細胞株である CHP134 と非増幅神経芽細胞腫細胞株である SK-N-SH のいずれにおいても細胞増殖抑制を 5uM のポリアミド化合物を投与した 72 時間の培養で確認している (図 1)。また MYC2 の標的配列を promoter 領域に持つと報告

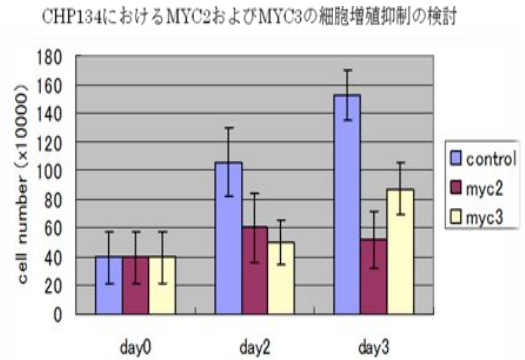
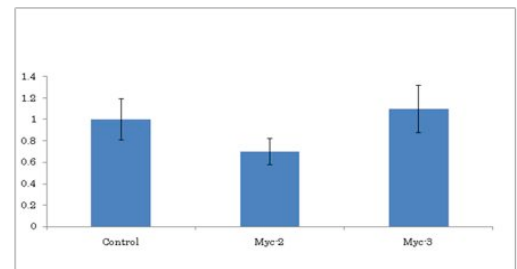


図 1

されている E2F 遺伝子と MDM2 遺伝子の発現の抑制 (図 2.) および MYC3 の標的配列を promoter 領域に持つ ODC1 遺伝子の発現抑制を real time RTPCR で確認している。しかし分化誘導や細胞死の誘導はポリアミド化合物の投与により確認できなかった。現在、リポータ遺伝子としてルシフェレース遺伝子を下流にもつ MYCN プロモータ領域の発現量解析プラスミドを作製し、発現量の化合物添加後の変化を確認するとともに網羅的な遺伝子発現解析の準備を行っている。またこれらで得られた結果を用いて MYC 遺伝子の下流遺伝子とその認識配列でグループ化して発現調節する

図 2 E-boxを標的とするPIポリアミドによる MYCN下流遺伝子MDM2遺伝子の発現抑制効果



化合物群として選別し研究する。MYC 下流には 4000 以上の遺伝子があり、様々な生物活性を持つ遺伝子を含んでいる。このことにより、より詳細にどの標的遺伝子群の変化がどの癌治療の局面に作用するかを確認できると考えられる。遺伝子配列情報や文献情報に加えて遺伝子の発現と細胞の表現型の相関解析を行い、それを参考にして MYC 下流遺伝子の機能解明のため細胞工学的な手技を利用した遺伝子導入や発現調節実験を試み、新規癌治療法の開発の可能性を模索する。

一方、E2F を標的としたポリアミド化合物ではいずれの神経芽細胞腫細胞株においても細胞増殖抑制、MYCN 遺伝子の発現抑制は確認できなかった。SP1 および上記で述べたように特異性を高めた新たなポリアミド化合物についても神経芽細胞腫細胞株を用いて MYCN 遺伝子の発現抑制、細胞増殖抑制、分化誘導、細胞死を順次確認する予定である。

## 3. PI ポリアミド化合物と蛍光色素の複合合成化合物の合成

ピロール基に蛍光色素等の付加基を添加することが、理工学部の大月グループとの共同研究で可能になっている。この技術を利用し、新規増幅領域を認識する PI ポリアミド化合物(上

記 MYCN SP1 ポリアミド等) を P S S M 8 ペプチド合成機により自動合成する時に、通常のピロール基の代わりに上記の付加基をつけたピロール基を用いて再合成する。このことで、同化合物と蛍光色素の複合合成化合物の自動合成が可能になる。この蛍光 PI ポリアミドを蛍光プローブとして用いることにより、MYCN 増幅細胞の蛍光標識による可視化が可能となり、正常細胞から神経芽細胞腫細胞のみを手術や治療手技中に同定することが可能になる。さらに同化合物でのポリアミドによる転写抑制効果が保たれ、神経芽細胞腫細胞の増殖抑制効果が認められることが確認されたとすれば、診断と治療を同時に行うことが出来る MYCN 標的蛍光認識化合物が作成できると考えられる。

さらに将来的には、アイソトープ等の付加により、PET や MRI でのイメージング解析への応用も試みる。

## 人工原子の電子物性の解明

佐甲徳栄

量子理論・計算班

### 1. 研究目的・計画

半導体表面の微細加工によって、ナノスケールの人工的な低次元ポテンシャル井戸に少数の電子を閉じ込めた有限多体量子系を構築することができる。このようなシステムは、「量子ドット」あるいは「人工原子」と呼ばれ、単一光子検出器や量子コンピュータなどの量子デバイスの基本素子として近年大きな注目を集めている。本研究では、近年開発した非等方ガウス型基底関数系を用いた分子積分計算コードおよび、対称群グラフィカルアプローチ (SGGA) に基づく多参照配置間相互作用法を用いた高精度電子状態計算を通して、人工原子のサイズおよび形状と電子構造の関係、および外部電磁場に対する応答を明らかにする。

### 2. 今年度の成果

本年度は、有限多電子系のエネルギー準位構造を統一的に規定する「フントの規則」に着目し、擬 2 次元人工原子についてこの規則が成立する起源を明らかにした。

前期量子論の時代に原子分光学の分野で経験的に導かれた「フントの規則」は、同一の軌道配置を持ち、角運動量量子数およびスピン量子数が異なる状態のエネルギー準位の順序を预言する規則であり、原子系のみならず分子系においてもユニバーサルに成立することが知られている。一方、この規則が成立する物理的なメカニズムについては、1 電子演算子と 2 電子演算子の役割の重要性についての長い論争にも関わらず、未だ統一的な見解が得られていない。本研究では、スピン自由度と空間自由度を分離することができ、かつ波動関数の可視化が可能な擬 2 次元 2 電子人工原子に着目し、フントの規則が成立するメカニズムの詳細を明らかにすることによって、この論争について新しい洞察を与える知見を得た。従来用いられてきた独立電子座標とは異なる「ノーマル座標」を導入することによって、波動関数を重心成分と内部成分に分離し、そしてこのノーマル座標に基づく量子数の帰属を行うことによって、2 電子系のスピン状態である 1 重項と 3 重項状態は、それぞれ、重心角度モードおよび内部角度モードに励起を持つことが示された。そして、3 重項状態では内部波動関数に角度モード励起による節を持つことによって、電子間反発ポテンシャルの特異点を避けることができるため、1 重項状態よりも低いエネルギーを持つことが明らかとなった。

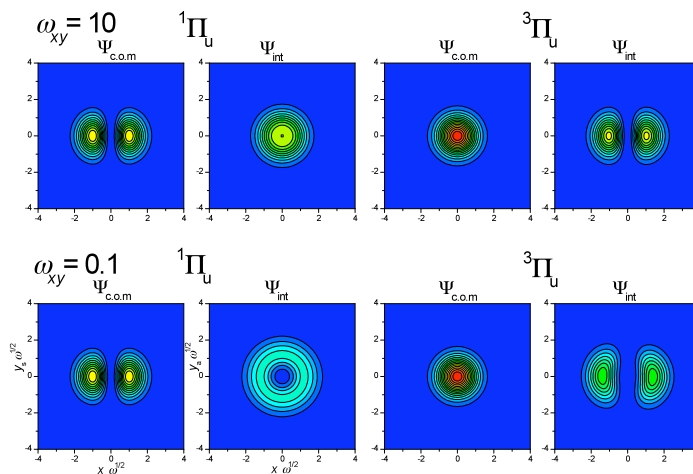


図 1.  $1\Pi_u$  状態と  $3\Pi_u$  状態の波動関数の重心および内部成分. 3 重項状態は内部成分の波動関数に節を持つことによって、電子間反発ポテンシャルの特異点を避けることができる。

## Exploration of electronic properties of artificial atoms

Tokuei Sako

Quantum theory and computation group

### 1. Aim and method

Recent advances in semiconductor technology allow construction of nanostructures on semiconductor surfaces in which a finite number of electrons are confined in the low-dimensional nano-scale potential well. These confined electron systems are often called *quantum dots* or *artificial atoms* and have drawn increasing attention as a new promising device for single-photon detection or *quantum computation*. In this study, the electronic structure of artificial atoms and its dependence on the size and shape of the dot as well as their optical properties will be clarified relying on the recently developed anisotropic Gaussian basis sets and a powerful multi-reference CI method based on the symmetric group graphical approach.

### 2. Achievement in 2009

Hund's rules initially derived empirically in atomic spectroscopy of pre-quantum-mechanics era that predict the ordering of the energy levels possessing different spin and orbital angular momentum quantum numbers proved to be almost universally valid not only for atomic systems, but for molecules as well. Yet, the reasons for their validity have been the subject of a long standing debate concerning essentially the role played by the two-body interelectronic interaction vs the one-body contribution. The present study explores the origin of Hund's multiplicity rule for quasi-two-dimensional, two-electron quantum dots or artificial atoms, providing new insight into the just mentioned controversy. The key ingredient for this insight turned out to be the separation of the wave function into the center-of-mass and internal components and the realization that the singlet and triplet states involve excitations into the corresponding degrees of freedom. Moreover, varying the degree of confinement of the quantum dot allows to proceed from the regime where the two-electron contribution dominates to the one dominated by the one-electron component. It is essential to recognize that the angular nodal line in the internal space allows the triplet to avoid the singularity in the electron-electron interaction potential, resulting in the energy lowering causing the triplet to lie below the singlet.

2009 年以降の業績

論文

1. T. Sako, J. Paldus, G.H.F. Diercksen, "Energy-Level Structure of Low Dimensional Few Electron Quantum Dots", in *Advances in Quantum Chemistry*, 58, **2009**, 177–201.
2. T. Sako, J. Paldus, G.H.F. Diercksen, "Origin of Hund's multiplicity rule in quasi-two-dimensional two-electron quantum dots", *Physical Review A*, **2010**, in press.

研究費

1. 佐甲徳栄, "人工原子におけるレーザー制御超高速スピントロニクス", 2008 - 2009 年度科学研究費補助金, 若手研究(B), 直接経費 3,300,000 円, 間接経費 990,000 円.

## 広バンドギャップ半導体ナノロッドデバイスの作成

鈴木薫

ナノ物質・ナノデバイス班

### 1.1 研究目的

ナノ物質系として、「カーボンナノロッド」、「広バンドギャップ半導体」等を対象として、レーザ・プラズマプロセス、その他独自の手法による物質合成法、構造作製法を開発する。これらのナノ物質群について、構造解析、物性計測実験を行い光・量子物性を解明する。情報、エネルギー、医療に利用するための、機能材料、計測法などを開発する。さらに、新規フォトニック材料、高温超伝導材料、水素発生/貯蔵材料、ナノセンサーアレイなど、すでに高い見込みがある独自の材料、デバイス開発に加えて、新しい科学開拓に基づく革新的な技術シーズを創成する。

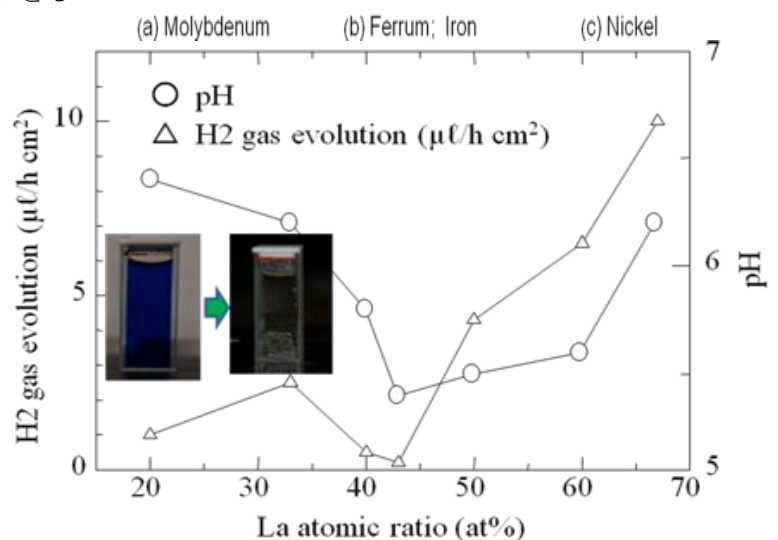
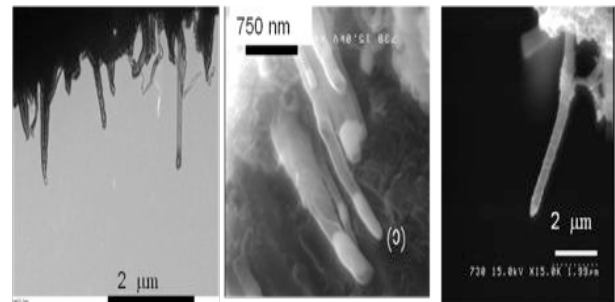
### 1.2 研究計画

- ① 新しいナノ構造作製法を開発し、デバイス作製への展開をおこなう。ナノセンサーアレイ作製の基礎技術として、固液界面熱分解法によりカーボンナノチューブやナノロッドに金属や不純物を内包させて生成させ、それを平面や立体的に配線する技術を確立する。
- ② パルスレーザ堆積法やレーザ誘起前方転写法により、可視光照射型水素発生触媒の成膜やバイオマテリアルのドットマーキングなどを行う技術を確立する。

### 1.3 研究の進展と達成度及び意義

カーボンなどの広バンドギャップ半導体をナノチューブやナノロッド構造化し、部分的な不純物ドーピング又は金属内包を行わせることにより、新規なセンサーや立体回路を作成しデバイス化する技術の確立を目指している。金属を内包させたカーボンナノチューブを走査型プローブ顕微鏡の探針先端に接合したナノ領域の磁気センサー作成や、一対の針状炭素間にワイヤリングされたカーボンナノファイバーへ燐や硫黄を不純物としてドーピングした接合型ナノトランジスタにより光センサーや香りのセンサーを作成する技術を検討している。今年度は針状炭素対のカーボンナノファイバーワイヤリングにおいて硫黄の不純物ドーピングによって生成が促進される効果があることを見出した。またレーザ光の同時照射によって、カーボンナノチューブやロッドの生成場所と成長の方向を制御できることが判明した。カーボンナノチューブに内包される金属の種類として、モリブデン以外に鉄やニッケルといった強磁性物質も内包できることを示した。これらの強磁性金属内包カーボンナノチューブを原子間力顕微鏡のプローブとして用いることにより、ナノ領域に於ける強磁性や常磁性・反磁性微粒子の分布や磁化率を測定できることが期待される。

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の光触媒効果は紫外線を吸収することにより強い光酸化力が生じ有機物の分解や抗菌作用などを示すことが知られている。これにランタン(La)をドーピングすることにより可視光の吸収により水分解反応を示すことが発見されたが、Laのヘビードープにより微粒子化してしまい、従来法



では結晶バルクの成長や薄膜化は不可能であった。そこでプラズマ支援パルスレーザ堆積法を用いて透明な石英基板上に  $\text{TiO}_2\text{:La}$  を成膜した。これに疑似太陽光の Xe ランプ(AM1.5, 100mW)を照射したときの水素発生量を測定し、La が無添加時には水素の発生は起こらなかったが、La の添加量が 70at%という非常に高い添加量において 20 at%添加時の 10 倍程度の水素発生  $10 \mu\text{L/h} \cdot \text{cm}^2$  を確認した。またその時 pH も増大しており、OH 基の残存も認められた。

#### 1.4 アピール・トピックス

高村絢子が 2009 年放電学会年次大会優秀ポスター発表賞を「フレッシュプラズマジェットの発生とバイオメンブレン重合への応用」において受賞した。

#### 1.5 班の活動

- ① 高野により超伝導性が見い出された希土類-遷移金属-オキシニクタイト系二次元層状物質について、良質な単相試料および単結晶試料からパルスレーザ堆積法により薄膜を作成する。このとき、バルクよりも薄膜の方が元素置換や電子ドーピングが容易となるため、より高い超伝導転移温度を目指す。さらに、【情報班】の単一光子発生/検出デバイスへの応用のための基礎データを得る。
- ② 浅井が開発した磁化プラズマにより【エネルギー班】の西宮と協力して、水素吸蔵合金を薄膜化し、前述の可視光照射型水素発生触媒膜と組み合わせてデバイス化を計る。

## Synthesis of Nano-rod Devices with Wide Band Gap Semiconductor Effect

### 2.1 Purpose

My research aims at fabrication of nano-materials and nano-devices for high functional applications such as nano-tube sensor, nano-rod transistor and wide band gap semiconductor nano-film for water-splitting by using fundamental techniques of nano-process and fabrication of nano-materials. Using the achievement of the investigation, progress of energy conversion system, information technology and biotechnology can be expected.

### 2.2 Achievement

Carbon nanotubes (CNTs) and nanofibers (CNFs) have attracted great interest due to their novel electrical, optical, and mechanical properties. These materials are promising candidates for a large variety of nanodevices, such as electric circuits, biosensors, and optical components by wide band gap,  $E_g(\text{carbon}) > 5.6 \text{ eV}$ , semiconductor effect. In our research, we discovered CNF wiring between one pair of needle-shaped carbons (NSCs) border on carbon nanorods (CNRs), and metal included CNTs. CNF-wired NSCs and metal included CNTs are now sometimes grown on a silicon substrate with metal catalyst through thermal decomposition in ethanol at temperatures from 973 K to 1273 K by joule-heat with a DC power supply. As such, they can easily be used for the doping of impurities such as phosphorus of the Group 15 and sulfur of Group 16 by addition in ethanol. However, one of the problems in the development of practical applications is controlling the position of CNFs on the substrate. In order to irradiate the Ar-ion laser and contain the sulfur in ethanol, we realized to encourage and position restrict the position growth of CNFs and NSCs. Metal encapsulated carbon nano-tube has been synthesized at a meshes for transmission electron microscopy or foils of metal by thermal decomposition method in ethanol. We approached synthesis of carbon nano-tube include in several types of metal, e.g. iron, nickel, and molybdenum. When the silicon substrate was heated up about 1150 – 1300 K, the metal encapsulated carbon nano-tube were synthesized on mesh of molybdenum, foil of iron, and foil of nickel.

The hydrogen yield on water decomposition with the lanthanum doped titanium dioxide thin films on quartz substrate that apply the photo catalytic reaction have been studied for fuel cell. However, there were number of problems to the improvement. Therefore, we improved highly efficient hydrogen evolution under controlled condition of plasma assisted pulsed laser deposition method with



non-sintered heavily La doped TiO<sub>2</sub> target. It was measured to yield about 10 μl/h · cm<sup>2</sup> hydrogen gas from TiO:La(70 at%) film under visible light (Xe lamp, AM1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) irradiation.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. T. Uehara, S. Yamada, S. Kurumi, K. Takase, K. Suzuki, “Synthesis of (LaO)CuS Film for Light-Emitting Element Using Pulsed Laser Deposition Method –Dependence on distance between target and substrate–”, Report of the Research Institute of Science and Technology, Nihon University **2009**, 3, 79–81.
2. K. Takayama, M. Suzuki, Y. Tanaka, T. Kudo, K. Suzuki, “Optical and Electrical Properties of Phosphorus Doped Diamond Like Carbon for Transparency Photovoltaic Cell by Pulsed Laser Deposition Method”, Report of the Research Institute of Science and Technology, Nihon University **2009**, 3, 83–85.
3. A. Nagai, K. Tanaka, T. Uemura, H. Ida, D. Nikai, K. Suzuki, “Synthesis of n-DLC:P/p-Si Photovoltaic Cell Using an Ion Beam Plating Method”, Report of the Research Institute of Science and Technology, Nihon University **2009**, 3, 87–89.
4. T. Ando, T. Wakamatsu, K. Masuda, N. Yoshida, K. Suzuki, S. Masutani, I. Katayama, H. Uchida, H. Hirose, A. Kamimoto, “Photocatalytic Behavior of Heavy La-doped TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Pulsed Laser Deposition Using Non-sintered Target”, Appl. Surf. Sci. **2009**, 255, 9688-9690
5. H. Iwato, K. Namiki, K. Tamiya, Y. Tanaka, K. Suzuki, “Position-Restricted Growth of Carbon Nanofiber Wiring between Needle-Shaped Carbon Pairs and Various Shaped Carbons by Ar-ion Laser-Irradiated Thermal Decomposition in Ethanol”, Appl. Surf. Sci. **2009**, 255, 9655-9658

### 国際会議

1. K. Suzuki, “Damage Limitation Marking of Chitosan by Free Electron Laser Induced Forward Transfer Method”, 10<sup>th</sup> International Conference on Laser Ablation, **2009** Nov. Singapore, p.361
2. T. Ando, K. Suzuki, K. Seki, T. Nakada, A. Kamimoto, S. Masutani, and H. Hirose, “Improvement of Water Splitting Reaction on Heavily La-doped TiO<sub>2</sub> Films by Pulsed Laser Deposition”, 10<sup>th</sup> International Conference on Laser Ablation, **2009** Nov. Singapore, p.258
3. K. Takayama, S. Soma, T. Inoue, H. Kakinuma, T. Haraguchi, and K. Suzuki, “Ascent of Open Circuit Voltage on Diamond Like Carbon Photovoltaic Cell by Infrared Heating Assisted Pulsed Laser Deposition”, 10<sup>th</sup> International Conference on Laser Ablation, **2009** Nov. Singapore, p.245
4. T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase, and K. Suzuki, “Synthesis of P-type Zinc Oxide Films by Plasma Assisted Pulsed Laser Deposition”, 10<sup>th</sup> International Conference on Laser Ablation, **2009** Nov. Singapore, p.246

### 招待講演

1. 鈴木薫, “レーザーとプラズマによる機能性材料の創成”, 第9回レーザー学会東京支部研究会, **2009**年3月4日, 東海大学, 高輪キャンパス.

### 外部資金

1. 鈴木薫, 高瀬浩一“金属内包カーボンナノチューブの収束イオンビーム加工と新機能プローブ開発”, 平成 20 年度 (2008 年度) 科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般) 20510098, 2008 年度, 2,080,000 円, **2009** 年度, 1,200,000 円, 2010 年度, 600,000 円, 研究代表者.
2. 寒河江登志朗, 鈴木薫, 他“日本大学の新しい放射光 LEBRA-PXR の高度利用に関する基盤研究”, 平成 21 年度 –平成 **22** 年度, 日本大学学術助成金 [総合研究], 8,400,000 円, 研究分担者.

## 層状構造を持つ鉄砒素系超伝導体の超伝導機構解明と新超伝導物質探索

高野良紀

ナノ物質・ナノデバイス班

## 1. はじめに

2008 年にフッ素置換した LaOFeAs が約 26K の超伝導転移温度  $T_c$  を持つことが発見されて以来、Fe の二次元正方格子をもつ超伝導体が見出されてきている。これらの物質は鉄系超伝導体とよばれ、現在では銅酸化物高温超伝導体に匹敵する物質群を構成している。鉄系超伝導体でこれまでに発見されている最高の  $T_c$  は  $(R_{1-x}O_xF_x)FeAs$  ( $R=Pr, Nd, Sm, Gd$ ) における約 55K であり、銅酸化物高温超伝導体に次いで高い超伝導転移温度になっている。

我々は、このような物質群において、LaOFeAs と同一の結晶構造を持つ LaOCoPn ( $Pn = P, As$ )、 $La_{1-x}OFeP$  および  $(Sr_{1-x}R_xF)FeAs$  ( $R=La, Nd$ ) に着目した。LaOFeAs においてフッ素置換により電子ドーピングされた FeAs 層の電子数は、3d 電子数が Fe より 1 個多い Co で置換された LaOCoAs の CoAs 層の電子数に近づいている。そこで、我々は LaOCoAs と LaOFeAs の電気伝導および磁性を比較しながら、超伝導の発現について調べた。次に、LaOFeAs では、元素置換と酸素欠損による研究はなされているが、La サイトの欠損はまだ研究されていない。そこで、超伝導性を示す LaOFeP の La サイトの欠損により伝導層である FeP 層にホールドーピングを試み、その効果を調べた。また、SrFFeAs では SrF 層が LaO 層と同じ構造をとり、Sr の一部を希土類元素 R で置換すると、FeP 層に電子がドーピングされ、超伝導になる。これまでに  $(Sr_{1-x}La_xF)FeAs$  が約 29K で、 $(Sr_{1-x}Sm_xF)FeAs$  が約 56K で超伝導になることが報告されたが、 $(Sr_{1-x}Nd_xF)FeAs$  の報告はない。我々は、 $(Sr_{1-x}La_xF)FeAs$  においてこれまでに報告されていない超伝導特性を調べるとともに、 $(Sr_{1-x}Nd_xF)FeAs$  の超伝導化を試みた。

## 2. 実験結果および考察

2.1 LaOCoPn ( $Pn = P, As$ ) の電気伝導及び磁性

LaOCoPn ( $Pn = P, As$ ) の単相試料の作製に成功した。電気抵抗率の温度依存性から、両試料とも金属的な振る舞いを示し、3 K までには超伝導を示さなかった。LaOCoAs では約 59 K で電気抵抗率の温度変化に異常が現れ、磁化の温度依存性においても約 59 K 以下で磁化が急激に増加した。LaOCoP では約 34K 以下で磁化が急激に増加した。両試料は磁化の磁場依存性から強磁性であることがわかった。LaOCoAs の低温における飽和磁化は 3d 電子の遍歴性のため、Co 元素の局在 3d 電子の約 7 % と大きく減少しているが、LaOFeAs と比べるとまだ大きい。このように LaOCoAs の遍歴電子のスピン状態は、反強磁性である LaOFeAs のそれ大きく異なっている。LaOFeAs への電子ドーピングは系が強磁性の電子状態へ近づくとともに超伝導が現れることを示しており、電子ドーピングによる反強磁性と強磁性の間に超伝導が現れると考えられる。

2.2  $La_{1-x}OFeP$  における La 欠損による超伝導

LaOFeP の  $T_c$  は約 4 K であり、フッ素置換による電子ドーピングにより  $T_c$  が約 7K まで上昇すると報告されている。我々は、ほぼ単相の La サイトの欠損した  $La_{1-x}OFeP$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) を作製することができた。電気抵抗率の温度依存性、磁化の温度依存性と磁場依存性から、 $x = 0$  で  $T_c = 4.7K$ 、その後  $x$  とともに  $T_c$  は増加し、 $x=0.10$  で最高の  $T_c = 7.0K$  を示し、その後減少した。最高の  $T_c = 7.0K$  はフッ素置換した電子ドーピングの場合とほぼ同程度であり、LaOFeAs の  $T_c$  が電子ドーピングとホールドーピングでほぼ一致していることと同じである。LaOFeAs の場合と異なるのは、ドーピングしない LaOFeAs は超伝導を示さないが、LaOFeP はそれ自身が超伝導であり、電子ドーピングとホールドーピングの間で常伝導状態に戻らないことである。また、磁化率の磁場依存性から、第 2 種超伝導体であることが確認されたが、非可逆性は強くなかった。 $T_c$  の高い  $x = 0.10, 0.15$  の試料の上部および下部臨界磁場は、これまで報告されている LaOFeP より高かった。ホール効果測定では、 $x = 0$  と  $0.15$  の試料の 90 ~ 210 K 間のホール係数の符号が負から正に反転した。これは La が欠損した試料ではホールが電流を担っている

ことを示している。また、 $x = 0.15$  の試料においてキャリア密度を計算した結果、La が約 15 %欠損している場合に生じるホール密度の理論値と一致していた。

我々は La が欠損した試料を作製し、それによりホールがドーピングされることを示した。価数から判断すると、La 欠損は Ca または Sr 置換に比べると、より多くのキャリアがドーピングできるため、高い超伝導転移温度が現れたと考える。

### 2.3 (Sr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F)FeAs (R=La, Nd)の超伝導

これまでにほう(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F)FeAs の超伝導を追試し、さらにそのするともに La を Nd で置き換えた試料を作製した。それらの電気抵抗率の温度依存性を測定して、その研究結果を発表してきた。その時点では、(Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F)FeAs の超伝導は確認できたが、(Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F)FeAs は金属化には成功したものの、超伝導にすることはできなかった。しかし、現在、試料作製法を再検討することにより、(Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F)FeAs が約 30K で超伝導を示すことを見出した。図 1 は典型的な試料の電気抵抗率の温度依存性である。本物質の超伝導はまだ他のグループからは報告されておらず、新規の結果であるといつてよい。

### 3. まとめ

現在、我々は、さらに高い超伝導転移温度を示す新超伝導物質の探索と、これまでに得られている超伝導体の超伝導特性を調べてきている。一方、このような超伝導体を超伝導デバイスとして実用化するには、薄膜化が必要である。鉄系超伝導体の薄膜化の研究は、世界的にも始まったばかりである。我々は、超伝導転移温度が高く、比較的試料の作製が容易な (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F)FeAs を選び、同一班の鈴木教授との共同研究により、薄膜化を試みている。良質の薄膜が得られた場合には、同一班の羽柴助教に微細加工を依頼し、超伝導デバイスとしての評価を行う予定である。

## Mechanism of Superconductivity in Layered Iron-Arsenide Superconductors and Search of New Superconducting Compounds

Yoshiki Takano

Nanomaterials and Nanodevices Group

### 1. Introduction

Since the discovery of high  $T_c$  superconductivity in (LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>)FeAs, many researches on the iron-based superconductors have been carried out.

### 2. Experimental Results and Discussions

#### 2.1 Electrical and Magnetic Properties of LaOCoPn (Pn=P, As)

#### 2.2 Superconductivity of La Deficient La<sub>1-x</sub>OFeP

#### 2.3 Superconductivity in (Sr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F)FeAs (R=La, Nd)

The new superconducting compound (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F)FeAs with  $x=0.4$  is reported, and its superconducting transition temperature  $T_c$  is 29 K. The crystal structure of the parent compound (SrF)FeAs is as same as that of (LaO)FeP. It belongs to the space group  $P4/nmm$ . The SrF and FeAs layers are stacked along the  $c$  axis, and Fe and F atoms are surrounded tetrahedrally by As and Sr atoms, respectively. Recently, it is reported that (Sr<sub>0.5</sub>Sm<sub>0.5</sub>F)FeAs is a superconductor with  $T_c$  of 56 K. However, superconducting properties of them have not been clarified now. Then, in this study, we have prepared (Sr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F)FeAs (R=La, Nd) and investigated their electric and magnetic properties.

Figure 1 shows the temperature dependence of the electrical resistivity ( $\rho$ - $T$  curve) of (Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F)FeAs. The anomaly due to the SDW transition is observed at 170 K in (SrF)FeAs. This anomaly decreases with  $x$ . The absolute value of the electrical resistivity firstly decreases and then increases with  $x$ . The superconducting transition temperature  $T_c$  and the transition width  $\Delta T_c$  of (Sr<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>F)FeAs

are 26.1 K and 2.1 K, respectively. The value of the temperature derivative of the upper critical magnetic field ( $dH_{c2}/dT$ ) at  $T_c$ , which is determined from the  $\rho$ - $T$  curves under the various magnetic fields, is -1.4 T/K and the estimated value of  $H_{c2}$  at 0 K becomes 26 T, assuming the parabolic approximation. The superconducting volume fraction estimated from the temperature dependence of the ZFC magnetic susceptibility measured at  $H=0.01$  T is  $\sim 25\%$ . This volume fraction is rather large compared with the previous report.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. X. Jin, T. Masubuchi, T. Watanabe, K. Takase, Y. Takano, "Electrical and Magnetic Properties of Layered Oxypnictide LaOCOPn (Pn=P, As)", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052085-052088.
2. H. Sasame, T. Masubuchi, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, "Superconducting Properties of Lu<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>5</sub> with Non-magnetic Impurities", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052226-052229.
3. M. Shishikura, T. Masubuchi, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, "Non-magnetic Impurity Effects in Antiferromagnetic Superconductor DyNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052239-052242.
4. T. Maesaka, T. Masubuchi, K. Takase, Y. Takano, T. Watanabe, "Superconducting Properties of Boronitride La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3-d</sub> (M=Ni, Fe, Co)", *J. Physics Conference Series* **2009** 150, 052147-052150.
5. K. Takase, H. Sato, S. Komatsuzaki, Y. Takahashi, T. Watanabe, M. Taniguchi, Y. Takano, "Electrical Resistivity and Electronic Structure of the Layered Oxypnictides (LaO)ZnPn: Pn=P, As, Sb", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052259-052262.
6. H. Enomoto, Y. Takano, H. Ozaki, N. Mori, "Fluctuation Conductivity Analysis in Zn-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and Related System", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052049-052052.
7. A. Noguchi, S. Emori, Y. Takahashi, T. Watanabe, K. Takase, K. Sekizawa, Y. Takano, "Synthesis and Electrical and Magnetic Properties of Li<sub>x</sub>B<sub>1+y</sub>C<sub>1-y</sub>", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052188-052191.
8. W. Toyoshima, T. Masubuchi, T. Watanabe, K. Takase, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, Y. Takano, "Pressure Dependence of the Magnetic Properties of MnPS<sub>3</sub>", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 042215-04.
9. H. Enomoto, T. Gyoten, Y. Takano, K. Sekizawa, N. Mori, H. Ozaki, M. M. Lerner, "Synthesis and Characterization of Alkylammonium/Bi2212 Nanohybrids", *J. Physics Conference Series* **2009**, 150, 052049-052052.
10. X. Jin, T. Watanabe, K. Takase, Y. Takano, "Electrical and Magnetic Properties of La Deficient Superconductor La<sub>1-x</sub>OFeP", *J. Alloys and Compounds* **2009**, 488, L14-L16.
11. R. Suganuma, T. Watanabe, K. Takase, Y. Takano, "Electrical and Magnetic Properties of (Sr<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F)FeAs (R = La, Nd)", *J. Physics Conference Series* in print.

1. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した泌尿器系がんの診断および治療
2. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな泌尿器系がん治療法の展開

高橋悟、増子垂矢、永瀬浩喜

医療班

### 【目的】

- 1) 医療班における膀胱・進行性前立腺がんの癌細胞の可視化による外科的切除領域の決定法の開発のため、新規分子イメージング開発研究を行う。ゲノム化学に基づく PI ポリアミド化合物に光化学を応用し、蛍光遺伝子プローブとしての実用化を目的とする。
- 2) 医療班における膀胱・進行性前立腺がん新規内科的治療法の開発のため、放射線感受性であり腫瘍集積性を示す化合物の同定・開発研究を行う。光力学療法に基づくポルフィリンやクロフィル誘導体化合物に光化学と放射線・量子力学を応用し、深部癌組織への新規放射線力学療法によるがん細胞の特異的な治療法を実用化することを目的とする。

### 【研究計画】

#### 1. PI ポリアミドの創薬開発

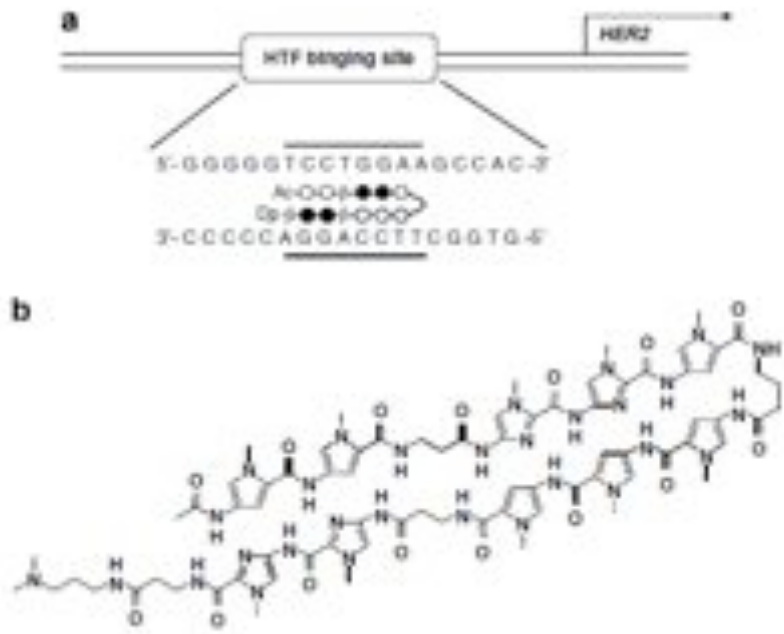
泌尿器系癌遺伝子増幅領域に対する PI ポリアミド化合物の合成

膀胱癌・前立腺癌で高頻度に増幅が見られ、高発現する Her2 遺伝子のプロモータ部分に対する PI ポリアミド化合物を合成し、複数の癌細胞株で Her2 遺伝子の発現抑制および細胞増殖抑制が強く見られることが確認されている (The Journal of Antibiotics. 62:339-41 2009)。この PI ポリアミドを、膀胱がん細胞株 T24 や前立腺がん細胞株 LNCAP や DU145 において検討し、泌尿器系癌細胞株においても同様の Her2 発現抑制、細胞増殖抑制が得られるかを検討する。さらにこれまで合成が困難であった遺伝子配列認識の特異性が高いポリアミドを再設計し、増殖抑制効果の高い新規ポリアミド化合物を複数合成する。これにより強い発現抑制効果、泌尿器系癌細胞増殖抑制効果を示す化合物の探索を行う。さらに泌尿器系癌遺伝子増幅領域の原因遺伝子として考えられている染色体 11q13 領域の CCND1 (cyclin D1) 8q24 領域の MYC (c-myc) 癌遺伝子についても化合物の探索を行う。

#### 1-1. HER 2 に対する PI ポリアミド化合物の設計

HER 2 遺伝子のプロモータ部位にある HTF (Her 2 Transcription Factor) 結合部位は、Activator protein 2 (AP 2) の結合部位であり、HER 2 遺伝子の高発現に関与していることが報告されている。

この領域に右図 a の如く、PI ポリアミド化合物を設計し、PSSM8 ペプチド合成機による自動合成を行い、右図 b のような、PI ポリアミド化合物の合成を行った。同化合物は、HER2 遺伝子の増幅領域に認識するとともに、HER2 遺伝子の発現をプロモータ領域への転写因子の結合を阻害することで抑制する。



## 1-2. HER2 に対する PI ポリアミド化合物と蛍光色素の複合合成化合物の合成

ピロール基に蛍光色素等の付加基を添加することが、理工学部の大月グループとの共同研究で可能になっている。この技術を利用し、新規増幅領域を認識する PI ポリアミド化合物(上記 HER2 ポリアミド等) を PSSM8 ペプチド合成機を用いた自動合成する時に、通常のピロール基の代わりに上記の付加基をつけたピロール基を用いて再合成する。このことで、同化合物と蛍光色素の複合合成化合物の自動合成が可能になる。この蛍光 PI ポリアミドを蛍光プローブとして用いることにより、HER2 等の増幅細胞の蛍光標識による可視化が可能となり、正常細胞から泌尿器系癌細胞のみを手術や治療手技中に同定することが可能になる。さらに同化合物でのポリアミドによる転写抑制効果が保たれ、泌尿器系癌細胞の増殖抑制効果が認められることが確認されたとすれば、診断と治療を同時に行うことが出来る HER2 標的蛍光認識化合物が作成できると考えられる。

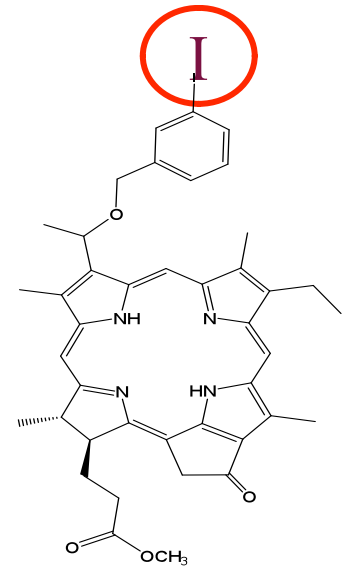
さらに将来的には、アイソトープ等の付加により、PET や MRI でのイメージング解析への応用も試みる。

## 2. 放射線力学療法によるがん治療法の開発

癌に対する光を利用した物理化学療法、光力学療法 PDT は、光感受性物質であるフォトフリン (ポルフィリン誘導体など) が、一定波長の光により励起され、細胞毒性を示す活性酸素誘導およびその化合物ががん細胞に集積する性質を利用してがん細胞だけを死に至らせる治療法である。しかし、光は、深部組織には到達できないため、表層性の癌には有効であるが、深部のがんや転移部位には効果を示さない。本研究では日本大学で開発した一定波長の単色コヒーレント X 線を利用し、深部がん細胞に到達できる放射線を利用し、一定波長での特異的な K 殻電子の励起 (原子特異的な吸収端) を利用した新規放射線力学療法を開発することを試みている。

## 2-1. 既存のクロロフィル誘導体診断薬を利用した放射線力学療法による膀胱癌細胞の増殖抑制

クロロフィル誘導体化合物にヨウ素を添加した現在米国において癌画像診断薬として（臨床第一相試験で人での安全性が確認済み）臨床第二相試験を行っている化合物（右図）をがん細胞に投与後、化合物中のヨウ素原子の吸収端である  $33\text{ KeV}$  の単波長 X 線をがん細胞に照射を行うことで、T24 膀胱がん細胞が増殖抑制を起こすことが確認された。これは、クロロフィル誘導体が癌特異的に集積することを考えると癌特異的な低線量 X 線照射による実質臓器中の癌細胞や転移・播種したがん細胞の全身治療を可能にする新規治療法技術の開発の可能性を示すもので大変期待される。すなわちクロロフィル誘導体は LDL (Low-Density Lipoprotein) レセプターを解して取り込まれリンパ系を解して排出されるので



あるが、がん細胞では、低栄養状態によりエネルギー源を吞食するため LDH レセプターが増幅している。さらに増殖細胞塊である癌ではリンパ系が発達していない。このためクロロフィル誘導体は容易に吸収されるが、排泄は妨げられる。このメカニズムにより、クロロフィル誘導体は投与後 24 時間前後で癌特異的に集積する。

## 2-2. 新規 PDT 誘導体に対するヨウ素の付加による放射線力学療法の開発

日本大学および宇都宮大学との共同研究で PDF に利用可能で活性酸素を光刺激により誘導するポルフィリン誘導体およびクロロフィル誘導体を開発済みであり、これに対しヨウ素を付加した新規化合物も合成されている。この化合物を利用し、上記 2-1 同様に日本大学発（日本産）の化合物を利用した膀胱癌、前立腺がん細胞に対する放射線力学療法実験も行う予定である。これらの化合物を利用し、より最適な放射線力学療法の実験に取り組む。

1. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した診断および治療
2. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな治療法の展開

高橋元一郎、石橋直也、斉藤勉、天野定雄、阿部克己、永瀬浩喜  
医療班

### 【目的】

- 1) 医療班における乳がん細胞の可視化による外科的切除領域の決定法の開発と新規分子イメージング開発研究を行う、さらに同化合物による癌遺伝子の発現抑制による治療効果も期待した研究を行う。ゲノム化学に基づく PI ポリアミド化合物に光化学を応用し、蛍光遺伝子プローブとしての実用化を目的とする。
- 2) 医療班における進行性乳がんに対する新規内科的治療法の開発のため、放射線感受性であり腫瘍集積性を示す化合物の同定・合成・開発・実用化研究を行う。光力学療法に基づくポルフィリンやクロロフィル誘導体化合物に光化学と放射線・量子力学を応用し、深部癌組織、転移巣への新規開発中の放射線力学療法によるがん細胞の特異的な治療法を実用化することを目的とする。

### 【研究計画】

#### 1. PI ポリアミドの創薬 (治療薬・診断薬) 開発

乳癌遺伝子増幅領域に対する PI ポリアミド化合物の合成

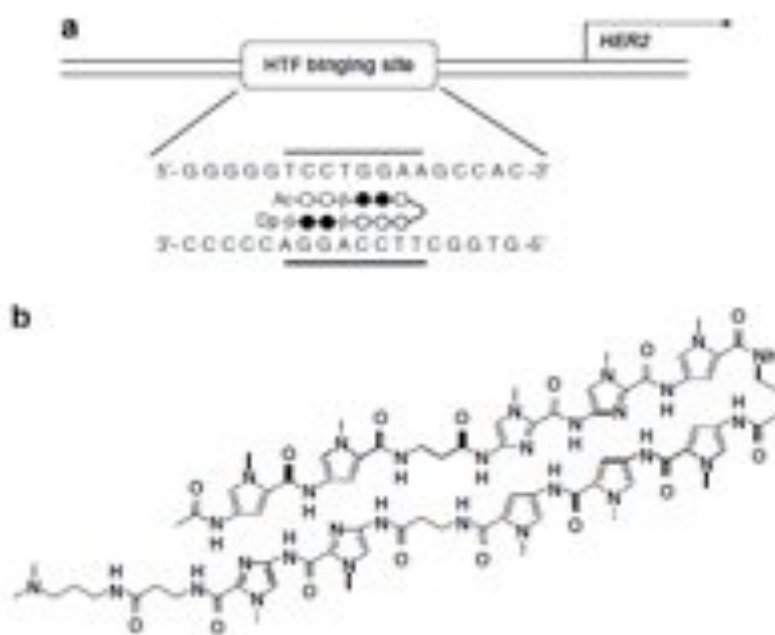
乳癌で高頻度に増幅が見られ、高発現する Her2 遺伝子のプロモータ部分に対する PI ポリアミド化合物を合成し、既に Her2 遺伝子の発現抑制と乳癌細胞 MDA-MB231 で増殖抑制が強く見られることを確認している (The Journal of Antibiotics. 62:339-41 2009)。この PI ポリアミドをさらに増殖抑制効果の高く特異性の高いポリアミドに再設計し、より強い発現抑制効果、乳癌細胞増殖抑制効果を示す化合物の探索を行う。さらに乳癌遺伝子増幅領域の原因遺伝子として考えられている染色体 11q13 領域の INT2, HST1 と CCND1 (cyclin D1) 8q24 領域の MYC (c-myc) 癌遺伝子についても化合物の探索を行う。

#### 1-1. HER2 に対する PI ポリアミド化合物の設計

HER2 遺伝子のプロモータ部位にある HTF (Her2 Transcription Factor) 結合部位は、Activator protein 2 (AP2) の結合部位であり、HER2 遺伝子の高発現に関与していることが報告されている。



この領域に右図 a の如く、PI ポリアミド化合物を設計し、PSSM8 ペプチド合成機による自動合成を行い、右図 b のような、PI ポリアミド化合物の合成を行った。同化合物は、HER2 遺伝子の増幅領域に認識するとともに、HER2 遺伝子の発現をプロモータ領域への転写因子の結合を阻害することで抑制する。



## 1-2. HER2 に対する PI ポリアミド化合物と蛍光色素の複合合成化合物の合成

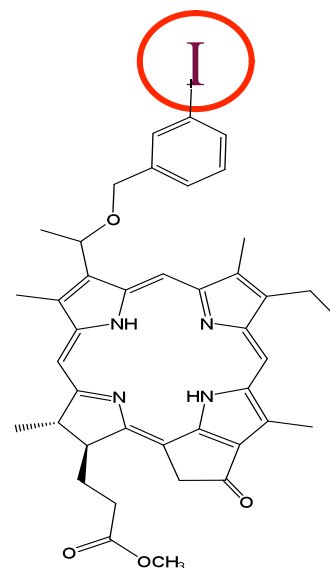
ピロール基に蛍光色素を添加することが、理工学部の大月グループとの共同研究で可能になっている。このことより、HER2 のポリアミド化合物合成に際し、上記ピロール基を用いて再合成することで、同化合物と蛍光色素の複合合成化合物の自動合成が可能になる。PSSM8 を用い、化合物を自動合成し、蛍光プローブとして用いることによる、HER2 増幅細胞の同定が可能になり、同化合物での乳癌細胞の増殖抑制効果が保たれているかを検討し、診断と治療を同時に行うことが出来る HER2 標的蛍光認識化合物の作成を試みる。さらに将来的には、アイソトープ等の付加により、PET や MRI でのイメージング解析への応用も試みる。

## 2. 放射線力学療法によるがん治療法の開発

癌に対する光を利用した物理化学療法、光力学療法 PDT は、光感受性物質であるフォトフリン (ポルフィリン誘導体など) が、一定波長の光により励起され、細胞毒性を示す活性酸素誘導およびその化合物ががん細胞に集積する性質を利用してがん細胞だけを死に至らせる治療法である。しかし、光は、深部組織には到達できないため、表層性の癌には有効であるが、深部のがんや転移部位には効果を示さない。本研究では日本大学で開発した一定波長の単色コヒーレント X 線を利用し、深部がん細胞に到達できる放射線を利用し、一定波長での特異的な K 殻電子の励起 (原子特異的な吸収端) を利用した新規放射線力学療法を開発することを試みている。

### 2-1. 既存のクロロフィル誘導体診断薬を利用した放射線力学療法

クロロフィル誘導体化合物にヨウ素を添加した現在米国において癌画像診断薬として (臨床第一相試験で人での安全性が確認済み) 臨床第二相試験を行っている化合物 (右図) をがん細胞に投与後、化合物中のヨウ素原子の吸収端である 33 KeV の単波長 X 線をがん細胞に照射を行うことで、HeLa 子宮頸がん細胞が増殖抑制を起こすことが確認された。これは、クロロフィル誘導体が癌特異的に集積することを考えると癌特異的な低線量 X 線照射による実質臓器中の癌細胞や転移・播種したがん細胞の全身治療を可能にする新規治療法技術の開発の可能性を示すもので大変期待される。すなわちクロロフィル誘導体は LDL (Low-Density Lipoprotein) レセプターを解して取り込まれリンパ系を解して排出されるのであるが、がん細胞では、低栄養状態によりエネルギー源を吞食するため LDH レセプターが増幅している。さらに増殖細胞塊である癌ではリンパ系が発達していない。このためクロロフィル誘導体は容易に吸収されるが、排泄は妨げられる。このメカニズムにより、クロロフィル誘導体は投与後 24 時間前後で癌特異的に集積する。



## 2-2. 新規 PDT 誘導体に対するヨウ素の付加による放射線力学療法の開発

日本大学および宇都宮大学との共同研究で PDF に利用可能で活性酸素を光刺激により誘導するポルフィリン誘導体およびクロロフィル誘導体を開発済みであり、これに対しヨウ素を付加した新規化合物も合成されている。この化合物を利用し、上記 2-1 同様に日本大学発 (日本産) の化合物を利用した放射線力学療法実験も行っている。これらの化合物を利用し、より最適な放射線力学療法の開発実験に取り組む。

## 細胞内蛍光 1 分子イメージングによる細胞膜受容体作動機序の解明

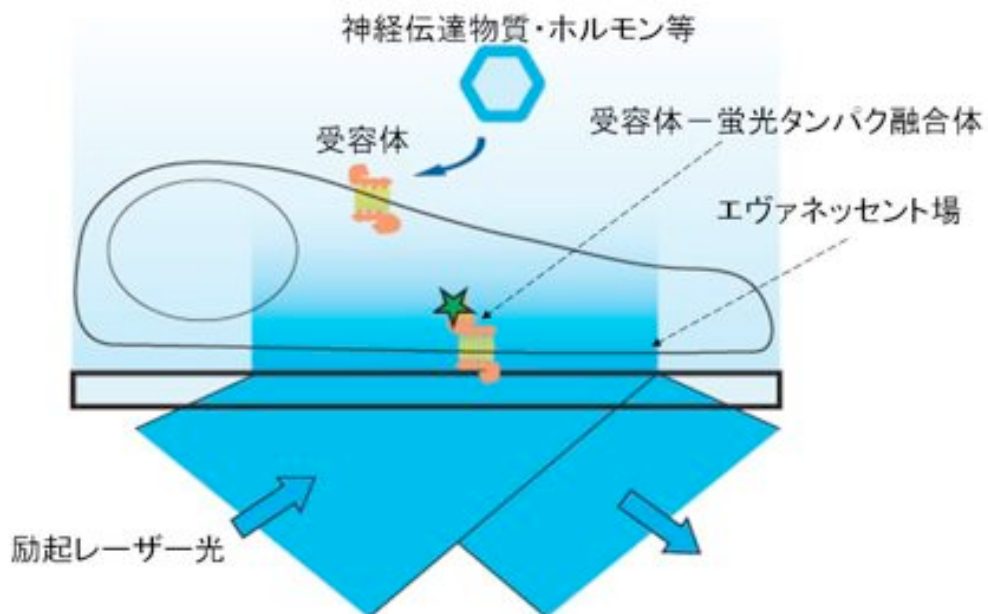
東條正、茶園茂

ナノ物質・ナノデバイス班

研究目的：

受容体とは、細胞膜、細胞質または核内にあるタンパク質で、それに特異的な物質（リガンド）、すなわち神経伝達物質、ホルモン、細胞増殖因子その他の物質を結合し、細胞の反応を開始させるタンパク質分子を指す。つまり細胞外のシグナルを細胞内シグナルに変換する装置である。細胞間・組織間情報伝達のキープレイヤーであり、受容体の異常は様々な疾病を引き起こす。実際、臨床で使われている治療薬の半数は受容体に作用する薬物である。したがって受容体研究は創薬の近道であり、受容体の作動機序を明らかにすることは即ち、創薬の基盤技術を提供することになる。本研究では、蛍光 1 分子イメージング技術を生きている細胞内の受容体タンパク質に適用することで、従来の多分子平均を測定する手法では得られなかった受容体分子 1 個 1 個の動作過程をリアルタイムに捉えることを目的とする。

### 1分子イメージングによる細胞膜受容体の作動メカニズムの解明



全反射蛍光顕微鏡による細胞膜受容体の1分子イメージング・概念図

研究計画：

細胞内蛍光 1 分子イメージングでは、受容体と単量体型蛍光蛋白質のキメラ（融合体）を作成し、これを細胞に発現させ、蛍光蛋白質からの蛍光を測定する手法が有効である。

しかし、単量体型蛍光蛋白質として従来多用されてきた mEGFP は緑色の蛍光を発するが、細胞の自家蛍光 (緑～黄色) と重なるため画像のコントラストが著しく悪い。このため正確な分子数をカウントすることが難しい。

この問題解決のために近年開発された長波長シフト型蛍光蛋白質の使用を試みる。長波長シフト型蛍光蛋白質の蛍光波長は細胞の自家蛍光と重ならない。このため 1 分子蛍光像のコントラストを改善できる可能性が高い。

本研究計画では長波長シフト型蛍光蛋白質を使用することにより画像の S/N 比を改善しコントラストを向上させることを提案する。本計画を実効性のあるものにするために長波長シフト型蛍光蛋白質を使用した場合と mEGFP を使用した場合の解析結果の比較を行い、細胞内での挙動の違いなどを慎重に検討する。

さらに、長波長シフト型蛍光蛋白質を使用するにあたって、リアルタイム 1 分子イメージング光学系の照明系および結像系の再構築を行う。

成果：

大腸菌に発現させた長波長シフト型蛍光蛋白質 4 種類を菌体から抽出し、カバーガラス上に付着させ、対物レンズ型全反射蛍光顕微鏡を用いて 1 分子イメージングを行った。1 分子レベルでの観察を行った際の蛍光強度や退色耐性は、蛋白質種毎に異なる特性を示した。現在、各々の特性に合わせた光学系の最適化を行っている。

論文：

Kinesin-calmodulin fusion protein as a molecular shuttle

Shishido H., Nakazato K., Katayama E., Chaen S. and Maruta S.

J. Biochem. (2009) in press

## **Analysis on the working mechanism of membrane receptors by single molecule imaging techniques**

**Tadashi Tojo and Shigeru Chaen**

Research Aim

Receptors, expressed in cytoplasm, membrane or nuclei, are proteins which bind to their specific ligands such as neurotransmitters, hormones and growth factors. They convert extracellular signals derived from their ligand into intracellular ones. Receptors are fundamental players to maintain homeostasis, so that malfunction of receptors often causes diseases. In this study, we intend to examine the working mechanism of membrane receptors using single molecule imaging techniques, which have a potential ability to found a qualitatively and essentially novel sphere in biology, pharmaceutical sciences and medicine.

## Research Plan

In case of intracellular single molecule imaging in a living cell, it is effective to measure fluorescence derived from each single molecule of monomeric fluorescent proteins which constitute a chimera protein with a receptor molecule. Monomeric enhanced green fluorescent protein (mEGFP) is the most popular probe on single molecule imaging, but it has common fluorescent wavelengths with cellular auto-fluorescence. The nature of this protein deteriorates signal-to-noise ratio (SNR) of intracellular single molecule images. To ameliorate SNR in intracellular single molecule imaging, we adopt long-wavelength shifted fluorescent proteins and manage to optimize our optical microscopy system.

## Results

We have constructed expression vectors for 4 kinds of long-wavelength shifted fluorescent proteins. In vitro single molecule imaging of these proteins fixed on a cover glass has been conducted. Each protein exhibits distinctive characteristics upon fluorescence intensity and photo-breaching resistant properties.

## Publication

Kinesin-calmodulin fusion protein as a molecular shuttle

Shishido H., Nakazato K., Katayama E., Chaen S. and Maruta S.

J. Biochem. (2009) in press

## 光誘起超高速磁化反転と超高速情報記録

塚本新、伊藤彰義

情報班、超分子・自己組織班

### 1. 研究目的

近年、大規模情報記録に関する研究分野における最も重要な課題の一つとして記録スピードの高速化が挙げられる。ハードディスクに代表される磁気記録では、磁性記録媒体内の集団スピンである磁化の向きを磁界によりスイッチングすることで情報記録を行うが、既に物理的に不可避な高速化の限界に迫り、根本的解決策がないまま模索が続いている。

これまでに、GdFeCo 薄膜に対しパルス長 40 fs (フェムト秒:  $10^{-15}$  秒) のレーザー照射のみで完全磁化反転できることを実証実験し、その光誘起磁化反転作用が、円偏光のヘリシティにより制御可能であることを明らかにした。これは、従来不可能だと考えられてきたもので、既存ハードディスクの約 100,000 倍という飛躍の超高速記録への可能性を示すものである。本研究では、光と磁気の積極的利用の下、新規な超高速スピン制御法、情報記録原理を明らかにする。上記目的を達成するため、具体的には、

- 1) 光誘起超高速磁化反転現象の系統的解明 (H23 までに薄膜材料、H25 までにナノ構造媒体)
- 2) 媒体材料の超高速磁化応答とその光・熱特性の解明 (H24 まで上記と並行)
- 3) 上記1)、2)に基づく、全光型超高速磁気記録の実施 (H25 まで)

により超高速情報記録の更なる発展を図る。

### 2. 研究計画・進捗

平成 21 年度研究計画項目およびそれぞれの主要な進捗、達成度を以下に示す

#### 1) 磁性金属における光誘起磁化現象応答物質, 発現条件の探索

磁気光学感受率の大きな材料として、フェリ磁性希土類遷移金属合金に着目し、磁気光学効果による超短時間応答の計測が可能であることを確認した。また、光誘起磁化応答を検討するうえで不可欠となる、上記磁性体の動的特性につき基本特性を得た。特に、角運動量補償現象に起因する実効的磁気回転比、実効的ダンピング定数の増大効果を確認した。Fig. 1 に磁化歳差運動計測より求めた各種 Gd 組成比  $x$  a.t.% における実効的歳差運動周波数  $f$  および実効的ダンピング定数  $\alpha$  を示す。角運動量補償組成  $C_A$  近傍において著しく増大するのが分かる。

また、オランダ Radboud 大学、イギリス York 大学等との国際共同研究により、光誘起超高速磁化反転現象発現条件の理論的検討と実験的検証に大きな進展が得られ、その成果を Physical Review Letters 誌にて発表した (3-2 参照)。

#### 2) 光誘起磁化応答物質探索の対象物質として、各種希土類、遷移金属合の単体、合金試料につき垂直磁化を有する薄膜試料を作成する

垂直磁化を有する  $Gd_x(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x}$  (20 nm) を作成し、上記1)の実験試料とした。また、他種希土類からなる垂直磁化合金として、 $Tb_x(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x}$  薄膜試料を作成した。

#### 3) 上記計画における光誘起磁化現象の発現条件の探索において、平成 21 年度予算で購入のパラメトリック増幅器(OPA)すなわち波長変換器を導入して実験する。

超短パルス光源部を中心にスペクトロスコピック計測可能なシステムへと総合的な改良を行った。非線形光学効果利用による波長変換用 OPA を導入し、8 月下旬までに 235 nm~1600 nm の波長範囲で半値全幅 100 fs の高輝度超短パルス光を出射可能とした。それに伴う総合的な

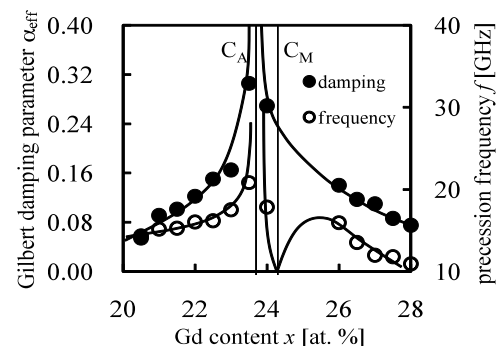


Fig. 1 Compositional dependence of damping parameter  $\alpha_{eff}$  and precession frequency  $f$  of sputtered SiN (60 nm) /  $Gd_x(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x}$  (20 nm) / SiN (5 nm) / AlTi (10 nm) / glass sub. films measured at room temperature.

システム改良を 9 月中旬までに行い、磁化動特性のポンプ・プローブ計測が可能である事を確認した。現在、GdFeCo 試料に対しプローブ波長 420nm における印加磁場、ポンプ光強度依存性を中心とした系統的計測を開始している。

### 3. トピックス・共同研究

光誘起磁化現象探求に関し活発に国際共同研究も進めており、学術的に高い評価を得ている。

3-1. H21 年 6 月塚本、伊藤とオランダ・Radboud 大学との国際共同研究が、国際会議 MORIS2009 において Best poster Awards を受賞した。

題目: Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-Films

3-2. H21 年 9 月 11 日付けで、塚本、伊藤および、オランダ Radboud 大学、イギリス York 大学、ドイツ Konstanz 大学、ロシアの科学アカデミー Ioffe 物理技術研究所との国際共同執筆論文が、H21 年 9 月 11 日付けで、PHYSICAL REVIEW LETTERS 誌 (Vol. 103, P. 117201) に採録と同時に、「Selected for a Viewpoint in Physics」に選出された。また、本論文につき Riccardo Hertel 氏執筆による解説記事 “For faster magnetic switching—destroy and rebuild” が American Physical Society 発行 “Physics –spotlighting exceptional research-” 誌 Viewpoints に掲載された。

## Ultra Fast Information Recording and Ultra Fast Photo Magnetic Switching

Arata Tsukamoto, Akiyoshi Itoh

Information Storage Group and Supramolecules and Self-Assembly Group

The ever increasing the capacity of storing information motivates the search for faster approaches to process and magnetically record information. Most computers store data on magnetic hard disk drives, in which the direction – “up” or “down” – of the magnetic moments in a small region of the disk corresponds to a binary bit. However, it was faced to unavoidable fundamental problem for faster operation in conventional way. We have experimentally demonstrated controlled magnetization reversal induced by a single 40 femtosecond ( $40 \times 10^{-15}$ s) circularly polarized laser pulse in the magnetic GdFeCo thin film, a material relevant for data storage. No external magnetic field is required for this photo-magnetic switching, and the stable final state of the magnetization is unambiguously determined by the helicity of the laser pulse. This finding, previously believed to be fundamentally impossible, reveals an ultrafast and efficient pathway for writing magnetic bits at 100000 times faster speeds compared with the conventional Hard Disk Drive. Based on these new discoveries, we are striving to establish the fundamental techniques of researching and developing ultrafast spin manipulation.

Here we demonstrate a compositional dependence of dynamic response in ferromagnetic GdFeCo across its compensation composition ratio. We reported the dynamic behavior of GdFeCo in vicinity of the angular momentum compensation point, where the dynamics of the system is highly accelerated owing to the divergence of the gyromagnetic ratio and damping constant [PRB 73, 220402(R) 2006]. As an advantage of amorphous alloy systems, we can select composition ratio continuously and can make angular momentum compensation composition ratio  $C_A$  appearing at room temperature. To initiate and investigate the precessional motion of magnetization, we have used an all-optical pump-probe technique employing an amplified Ti:Sapphire laser system with 100 fs pulses at a central wavelength of 800 nm and a repetition rate of 1 kHz. Fig. 1 shows the compositional dependence ( $Gdx(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x} : x = 20.5 \sim 28.0$  at. %) of the precession frequency  $f$  and effective Gilbert damping factor  $\alpha_{eff}$ , derived from measured results. Clearly  $f$  and  $\alpha_{eff}$  was affected by the composition ratio. The observed high-speed and strongly damped (Gilbert damping factor:  $\sim 0.3$ ) magnetization dynamics near  $C_A$  is ideal for an ultrafast ringing-free precessional switching that can be triggered with short pulse laser irradiation.

## 2009年以降の業績

### 論文

1. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, and Th. Rasing, “Ultrafast Path for Optical Magnetization Reversal via a Strongly Nonequilibrium State”, *Phys. Rev. Lett.*, **2009**, *103*, 117201-(pp. 1-4).  
上記、塚本、伊藤および、オランダ Radboud 大学、イギリス York 大学、ドイツ Konstanz 大学、ロシアの科学アカデミーIoffe 物理技術研究所との国際共同執筆論文が、H21 年 9 月 11 日付で、PHYSICAL REVIEW LETTERS 誌に採録と同時に、「Selected for a Viewpoint in Physics」に選ばれた。
2. Y. Moriyama, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, T. Sako, A. Tsukamoto, and A. Itoh, “Heat Conduction Analysis of Magnetic Recording Media for Thermally Assisted Magnetic Recording”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, *33* (6-2), 517-520.  
情報班、伊藤、中川、塚本および理論班、佐甲の共同執筆論文
3. A. Itoh and A. Tsukamoto, “Hybrid magnetic recording media on FePt grains and self-assembled nano-structured layers”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, *33* (6-2), 507-512.  
情報班、伊藤、塚本の共同執筆論文
4. J. Otsuki, K. Namiki, Y. Arai, M. Amano, H. Sawai, A. Tsukamoto, and T. Hagiwara, “Face-on and Columnar Porphyrin Assemblies at Solid/Liquid Interface on HOPG”, *Chem. Lett.*, **2009**, *38*(6), pp. 570-571.  
大月 (エネルギー/超分子自己組織班) および、塚本 (情報/超分子自己組織班) の共同執筆論文
5. K. Yoshino, F. Chino, A. Tsukamoto and A. Itoh, “Coercivity of TbFeCo/FePt Grain Composite Films”, *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, *33*, 212-215.  
情報班、伊藤、塚本の共同執筆論文

### 著書

1. 塚本新 (分担), “スピントロニクス基礎と材料・応用技術の最前線”, シーエムシー出版, 2009 年 6 月出版. (担当: 第 11 章磁性金属における高速磁化応答と光誘起磁化反転 pp. 127-140)

### 招待講演

1. 塚本新, 佐藤哲也, 清水崇博, 鳥海紳悟, 伊藤彰義, “フェリ磁性 GdFeCo 合金の磁化ダンピング特性”, 日本磁気学会 第 170 回研究会「光と磁気のシナジー技術」～次世代ストレージ・光機能磁性デバイス実現のための新技術動向～, 東京, 2010 年 1 月 29 日講演予定.
2. 伊藤彰義, 塚本新, 葉日宏, 大亀宗壽, 水澤謙太, “自己集積ナノシリカ球上の FePt”, 日本磁気学会 第 170 回研究会「光と磁気のシナジー技術」～次世代ストレージ・光機能磁性デバイス実現のための新技術動向～, 東京, 2010 年 1 月 29 日講演予定.
3. H21 年 11 月 6 日 JST さきがけ第 7 回「物質と光作用」領域会議において、「フェムト秒パルス・レーザによる超高速スピン制御・計測」に関し塚本が招待講演
4. A. Itoh, A. Tsukamoto, “Hybrid Magnetic Recording Media on FePt Grains and Self-Assembled Nano-Structured Layers”, MORIS2009, Awaji, Jun. 17, 2009.
5. K. Yoshino, F. Chino, A. Tsukamoto, A. Itoh, “The Domain Structure with Few Pinning Sites in TbFeCo/FePt Composite Films”, MORIS2009, Awaji, Jun. 17, 2009.

### メディア

1. Riccardo Hertel, “For faster magnetic switching—destroy and rebuild”, *Physics* 2, 73 (2009)  
(American Physical Society 発行 “Physics—spotlighting exceptional research-”誌 Viewpoints に掲載)



## 研究費

1. 塚本新, “フェムト秒パルス・レーザによる超高速スピン制御・計測”, 2007–2010 年度委託研究 ((独) 科学技術振興機構, 戦略的創造研究推進事業「さきがけ」), 期間全体 45,000,000 円予定 (H21 年度 8,320,000 円)
2. 伊藤彰義 (研究代表), 塚本新 (連携研究者), “自己組織型ナノ凹凸基板上の超高密度熱アシスト記録用複合媒体”, 2009–2011 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 期間全体 3,600,000 円 (H21 年度 1,900,000 円).
3. 中川活二 (研究代表), 伊藤彰義, 塚本新 (連携研究者), “近接場アンテナとパルス磁界によるハイブリッド記録の基礎特性”, 2008–2010 年度科学研究費補助金基盤研究 (C) (一般), 期間全体 3,600,000 円 (H21 年度 1,000,000 円).
4. 伊藤彰義 (研究代表), 塚本新 (協力研究者), “熱アシスト磁気記録用複合磁性膜の検討”, 2009 年度研究奨励寄付金 (SRC 情報ストレージ研究推進機構), 1,800,000 円.

## 受賞等

1. H21 年 6 月塚本、伊藤とオランダ・Radboud 大学との国際共同研究が、国際会議 MORIS2009 において Best poster Awards を受賞  
 題目 : Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-Films
2. H21 年 9 月 11 日付けで国際共同執筆論文が、PHYSICAL REVIEW LETTERS 誌にて、「Selected for a Viewpoint in Physics」に選ばれた。  
 題目 : Ultrafast Path for Optical Magnetization Reversal via a Strongly Nonequilibrium State

## 口頭発表

1. A. Tsukamoto, T. Sato, T. Shimizu, S. Toriumi and A. Itoh, “Magnetic damping property near ferrimagnetic compensation points in GdFeCo”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 21, 2010.
2. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, D. Hinzke, U. Nowak, R. Chantrell, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk and T. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-films”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 19, 2010.
3. A. Itoh, A. Tsukamoto, Y. Nikkou, S. Okame and K. Mizusawa, “FePt grains on self-assembled nano-silica particles”, 11th Joint MMM-Intermag conference, Washington DC USA, January 21, 2010.
4. 佐藤哲也, 塚本新, 伊藤彰義, “GdFeCo フェリ磁性体薄膜における磁化動特性の組成比依存性”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
5. 水澤謙太, 葉日宏, 谷川秀幸, 塚本新, 伊藤彰義, “自己集積シリカ粒子層上に急速昇温熱処理で作製した FePt 微粒子”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
6. 大亀宗壽, 中本峻司, 塚本新, 伊藤彰義, “規則配列ナノ凹部を有する SiO<sub>2</sub> 基板上に形成した FeCuPt 微粒子”, 第 33 回日本磁気学会, 長崎, 2009 年 9 月 13 日.
7. A. Tsukamoto, K. Kajiyama, S. Kawamura, T. Sato, A. Itoh, “Ultrafast magnetization dynamics near ferromagnetic compensation points in GdFeCo”, International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe Germany, July 30, 2009.
8. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, T. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-films”, International Conference on Magnetism 2009, Karlsruhe Germany, July 30, 2009.
9. A. Tsukamoto, K. Kajiyama, S. Kawamura, T. Sato, T. Shimizu, A. Itoh, “Measurements of Magnetic Damping Property in Ferrimagnetic GdFeCo Alloy”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.
10. K. Vahaplar, A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, A. Tsukamoto, A. Itoh, A. Kirilyuk, Th. Rasing, “Ultrafast Visualization of All-Optical Magnetization Reversal in GdFeCo-Films”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.
11. JihHung Yeh, A. Tsukamoto, A. Itoh, “High-Density Magnetic Recording Media on Self-Assembled Silica Particle Layer”, MORIS2009, Awaji, Jun. 16, 2009.

## 近接場アンテナを用いた熱アシスト磁気記録

中川活二  
情報班

### 1. 背景・目的

近年の高度情報化社会では、ストレージデバイスにおける記録密度及び記録速度の向上が必須である。従来の磁気記録方式では記録密度及び記録速度において物理限界が目前に迫っており、新たな記録方式の確立が切望されている。我々は、極微小領域に記録可能な超高密度記録技術として、熱アシスト磁気記録技術に注目して研究を進めており、超高速記録技術として、円偏光を用いた光誘起磁化反転現象に着目している。

熱アシスト磁気記録方式では、近接場光による加熱によって熱安定性の高い媒体に記録を行うことが可能である。記録ビットサイズが近接場光に強く依存するため、アンテナの形状や記録媒体構造を適切に設計する必要がある。また媒体温度の空間分布と加熱・冷却過程を把握することが極めて重要である。一方、光誘起磁化反転現象では円偏光を用いる必要があるため、近接場光アンテナを用いた超高密度かつ超高速記録技術へと発展させるためには、表面プラズモンの円偏光モードを形成することが重要となる。

そこで本検討では、直線偏光入射の近接場光による加熱方式における媒体の温度分布及び加熱・冷却過程の解析を行った。さらに、円偏光を発生させるアンテナ形状について検討を行った。

### 2. 研究成果・進展

媒体の加熱過程が記録媒体の構造により大きく異なること、さらに、媒体の局所領域のみを加熱する手法をシミュレーションにより示した。熱分布及び媒体温度の時間変化を明らかにしたことは、媒体の材料及び粒子の配列構造、アンテナの構造、さらに加熱と記録のタイミングを踏まえた磁気ヘッド構造の設計に大きく寄与し、研究の発展を促進する。詳細を以下に示す。

孤立した磁性ドット微粒子が規則的に配列した構造の媒体 (BPM: Bit patterned medium) を用いることにより、数十ナノメートル程度の粒子のみを効率良く加熱可能であることを示した。従来の薄膜状の媒体構造 (CM: Continuous medium) では局所的に加熱することが困難であった。近接場光発生アンテナを用いて 1 ns 加熱した各媒体 (CM と BPM) の温度分布を Fig. 1 に示す。CM では最大 10°C 程度しか昇温しておらず、分布もブロードである。一方、BPM においてはアンテナ先端部直下の  $X = 0$  [nm] 近傍において、最高 140°C 程度まで加熱されている。また温度分布は、粒子構造を反映したステップ形状を示し、粒子径に対応して急峻な変化が得られている。

媒体平面内における温度分布を Fig. 2 に

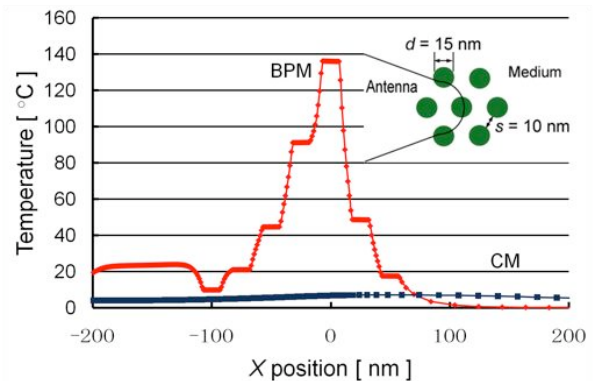


Fig. 1 Temperature distributions of continuous medium (CM) and bit patterned medium (BPM).

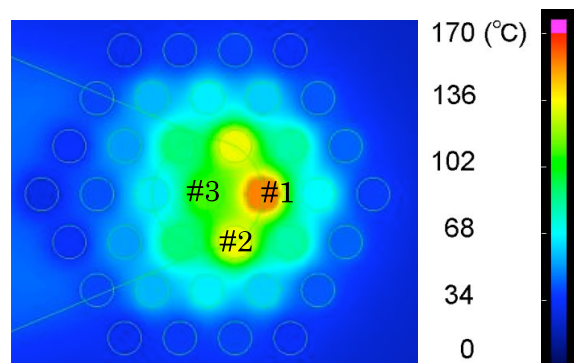


Fig. 2 Temperature distributed diagram parallel to X-Y plane of bit patterned medium (BPM).

示す。近接場発生アンテナの先端部直下の粒子のみが効率よく加熱されている。また、アンテナのエッジ部分と粒子との重畳部分においても加熱が促進される傾向があり、単一粒子のみ加熱する場合には問題となる。

BPM において適切な粒子の配列構造を選択することにより、単一粒子を十分に加熱し、かつ、周辺粒子の温度を記録粒子の温度の 65%にまで低減可能であることを示した。粒子を直形状に配列させた BPM におけるアンテナ先端部周辺粒子の昇降温変化を Fig. 3 に示す。記録粒子は 140°C程度まで加熱されているのに対し、隣接する粒子の温度はその 65%程度の 100°C以下に抑制されている。Figs. 1, 2 における六方配置における 85%から 20%程度も低減させることに成功した。加えて、単一粒子のみを加熱する技術として、記録時における近接場光発生アンテナと記録粒子との位置関係、アンテナの形状の影響を調査した。

さらに、表面プラズモン共鳴の円偏光モードを形成可能な 4 回対称性のアンテナの最適形状の探索と円偏光度の評価を行った。

### 3. 今後の方針

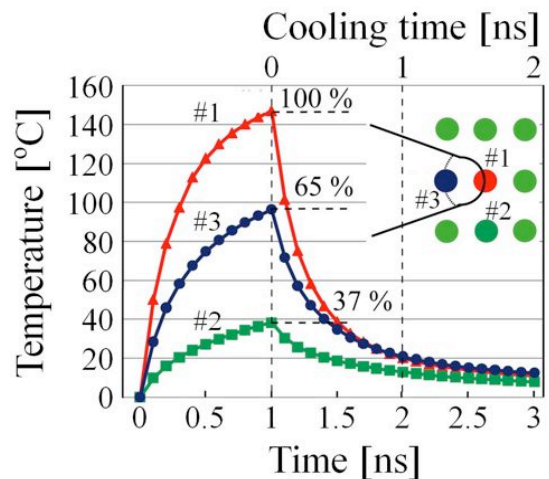
超高速記録が可能な光誘起記録方式へと発展させるために、表面プラズモンの円偏光モード解析をさらに進める。また、直線偏光を用いた近接場光加熱の熱解析を円偏光モードへと応用し展開する。

## Thermally Assisted Recording with Optical Near Field Antenna

Both ultra high recording density and ultra high-speed recoding are urgently demanded for future storage devices. Thermally assisted recording technique is a candidate to achieve ultra high recording density. A photo-induced magnetization is also a key phenomenon of ultra high-speed recording. An important thing to record small mark is to control temperature change in a local area utilizing with a plasmon antenna. In our research, spatial and temporal temperature distributions were investigated from viewpoints of recording media structures and the antenna shape. Furthermore, the antenna structure for the photo-induced magnetization was studied.

Temperature of a bit-patterned medium (BPM) was able to achieve  $\sim 140^{\circ}\text{C}$ , which was more than 10 times higher than that of the continuous medium (CM) as shown Fig. 1. Furthermore, highest temperature area of the BPM was extremely narrow as 15 nm which was correspond to the diameter of grain in Figs. 1 and 2. In addition, it was cleared to avoid overlapping the plasmon antenna edge with the adjacent grains was useful for not to heat the adjacent grains of centered one. The shape of plasmon antenna, arrangement of grains, relative position between the antenna and grains were investigated to avoid heating adjacent grains. The rectangular arrangement of grain, for example, can also make a large temperature difference between centered grain and adjacent one as shown Fig. 3. Moreover, we proposed four-fold plasmon antennas to generate circular polarized light for ultra high-speed recording.

We will continue to study plasmon antennas which are able to generate a circular polarized light in an extremely local region for ultra high recording density and ultra high-speed recording.



**Fig. 3** Temperature of three columns (#1, #2, and #3) as a function of time. Media was BPM with rectangular arrangement.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. Yuichi Moriyama, Kojun Ogasawara, Yoshito Ashizawa, Katsuji Nakagawa, and Akiyoshi Itoh, “Heat Conduction Analysis of Magnetic Recording Media in Optical Near-Field for Thermally Assisted Magnetic Recording”, *Special Issue of Nihon University CST 2008 Annual Conference - Report of RISTNU-*, Vol. 52, No.3, pp. 47-50, Mar. 18, 2009.
2. Y. Moriyama, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, T. Sako, A. Tsukamoto, and A. Itoh, “Heat Conduction Analysis of Magnetic Recording Media for Thermally Assisted Magnetic Recording”, *J. Magn. Soc. Jpn.*, Vol. 33, pp. 517-520, Nov. 11, 2009.

### 招待講演

1. Katsuji Nakagawa, “Surface Plasmon Antenna for Thermal Assisted Magnetic Recording”, 3rd International Symposium on Atomic Technology / 3rd Polyscale Technology Workshop, Mar. 6, 2009, Tokyo International Exchange Center, Tokyo, Japan.

### 口頭発表

1. Y. Moriyama, Y. Ashizawa, K. Nakagawa, A. Itoh, “Heat Conduction Analysis of Magnetic Recording Media for Thermally Assisted Magnetic Recording”, MORIS2009 (Magnetics and Optics Research International Symposium for New Storage Technology), TuP-03-28, Jun. 16, 2009, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan.
2. 太田武志, 芦澤好人, 中川活二, “ナノサイズ十字型開口アンテナ近傍の円偏光解析”, 第 32 回日本磁気学会学術講演会, 14aB-4, 2009 年 9 月 14 日, 長崎大学文教キャンパス.
3. 大貫進一郎, 岡田辰一郎, 北岡優弥, 竹口雄太, 芦澤好人, 中川活二, “数値逆ラプラス変換法によるプラズモンモードの過渡解析”, 2009 年電子情報通信学会ソサイエティ大会, C-1-3, 2009 年 9 月 17 日, 新潟大学五十嵐キャンパス.
4. 森山 優一, 長 勇次, 芦澤 好人, 中川 活二, 伊藤 彰義, “熱アシスト磁気記録用記録媒体における熱分布解析”, マグネティックス研究会, MAG-09-185, 2009 年 12 月 2 日, 愛知 (サンヒルズ三河湾).

### 研究費

1. 科研費基盤研究(C)、(独) 日本学術振興会、H20.4~H23.3、期間全体 3,600 千円、近接場アンテナとパルス磁界によるハイブリッド記録の基礎特性、(代表：中川 活二、連携研究者：伊藤彰義、塚本新)
2. 委託研究、トレック・ジャパン株式会社、H20.4~H21.3、1,600 千円、接触型表面電位計による電荷分布測定用探針の研究(II)、(受託研究担当者：伊藤彰義、中川活二)
3. 研究奨励寄付金、情報ストレージ研究推進機構、H20.4~H21.3、1,500 千円、熱アシスト記録ヘッドの研究 (受託研究担当者：中川活二)
4. 委託研究、富士電機デバイステクノロジー株式会社、H20.4~H21.3、500 千円、有機半導体材料の表面電位分布測定による解析、(受託研究担当者：伊藤彰義、中川活二)

1. N. 研究プロジェクトにおける有機合成化合物を利用した癌診断・治療の可能性
2. 癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した診断および治療
3. 光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな治療法の展開

永瀬浩喜、高橋元一郎、高橋悟、松本宜明、越永従道、福田昇、加野浩一郎、草深竹志、石橋直也、増子亜耶、斉藤勉、渡部隆義、五十嵐潤、木村真、王晓斐、Rajeeve Mishra、信末博行、川島弘之、植草省太、青山隆彦、大月穰、諏訪和也、中井茂樹  
医療班

【目的】

- 1) 新規の DNA 認識化合物およびその複合体を合成し、新規化合物による癌治療・診断薬候補のシーズ開発を目的とする。
- 2) 癌における癌遺伝子増幅のメカニズムを利用し、ゲノム化学に基づく PI ポリアミドを遺伝子プローブとして用い、がん細胞の分子イメージング開発研究を行うことを目的とする。
- 3) 癌に対する光を利用した物理化学療法、光力学療法 PDT を応用し、日本大学で開発した一定波長の単色コヒーレント X 線を利用し、深部がん細胞に対する新規放射線力学療法を開発することを目的とする。

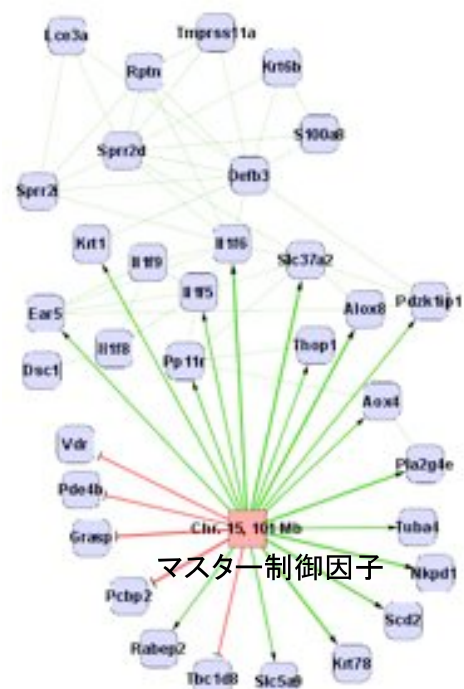
【研究計画】 成果

1. PI ポリアミド化合物の開発

(ア) DNA 認識有機化合物による癌治療薬、診断薬標的候補の探索

標的遺伝子およびその遺伝子内の標的配列の探索と合成化合物の評価を行う。

標的となる遺伝子を見つけるため右図のような遺伝子構造図の作成と遺伝子の修飾状態について正常細胞とがん細胞で網羅的に比べる取り組みをヒト・実験動物で行い、一部を論文発表・投稿した。



癌感受性遺伝子ネットワークで相関する遺伝子

Nature 458:505-8 2009. Genomics 93:130-9 2009. J Hum Genet 54:450-6 2009. Molecular Carcinogenesis 投稿中. Genome Research 投稿準備中

## (イ) 基盤グループとの共同研究による Pyrrole 基等に対する標識付加化合物の合成

DNA 認識化合物の Pyrrole 基などに標識や付加基をつける技術を開発し、機能化合物を合成する。PI ポリアミド化合物に付加基を付け、DNA 修飾や蛍光などの機能を持った機能的化合物の合成を試み、ヒストン修飾阻害剤との複合体(下図)を合成ゲノムの特定の領域のみでのヒストンアセチル化の誘導に成功した。また、ピロール基への付加技術を開発し、DNA 増幅領域を持つ細胞の蛍光標識を試みている。

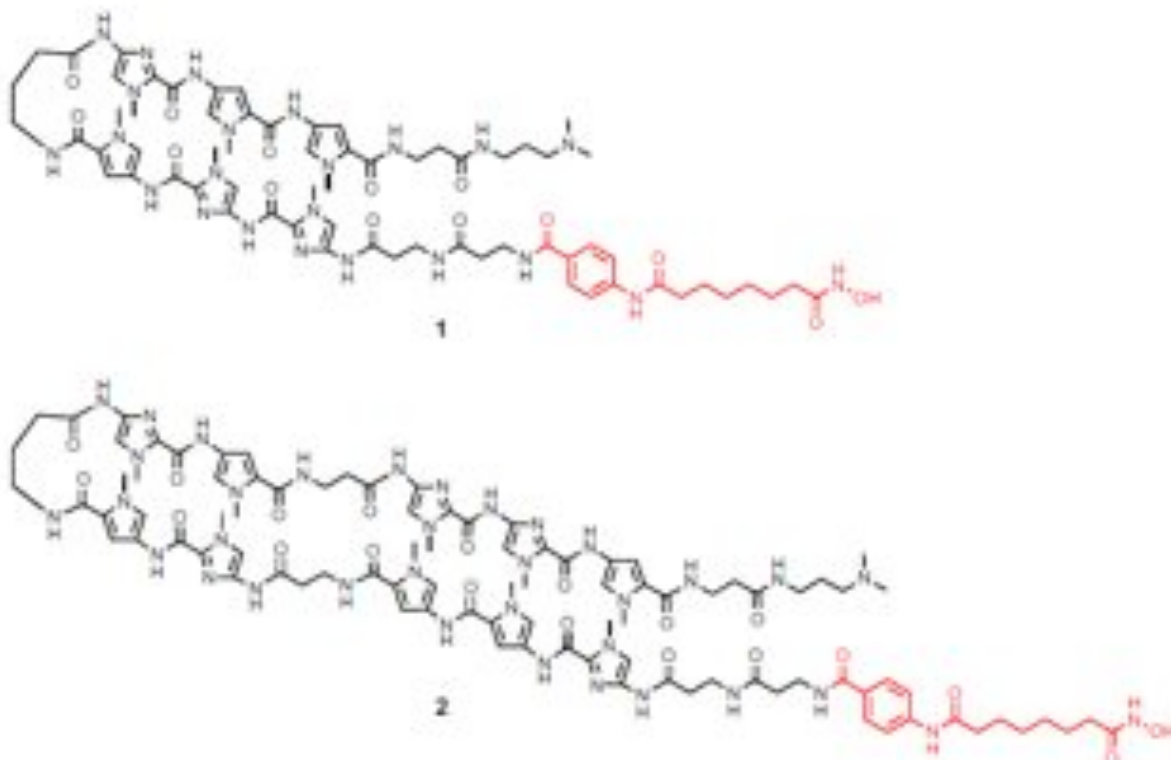


Figure 2. Chemical structures of PI polyamide-SAMs conjugates 1 and 2.

Tetrahedron Letters. 50:7288-7292 2009. BBRC 投稿準備中 特許 PCT/JP2009/62054

## (ウ) FRET 作用の応用により複数のポリアミドによるゲノム認識技術の開発

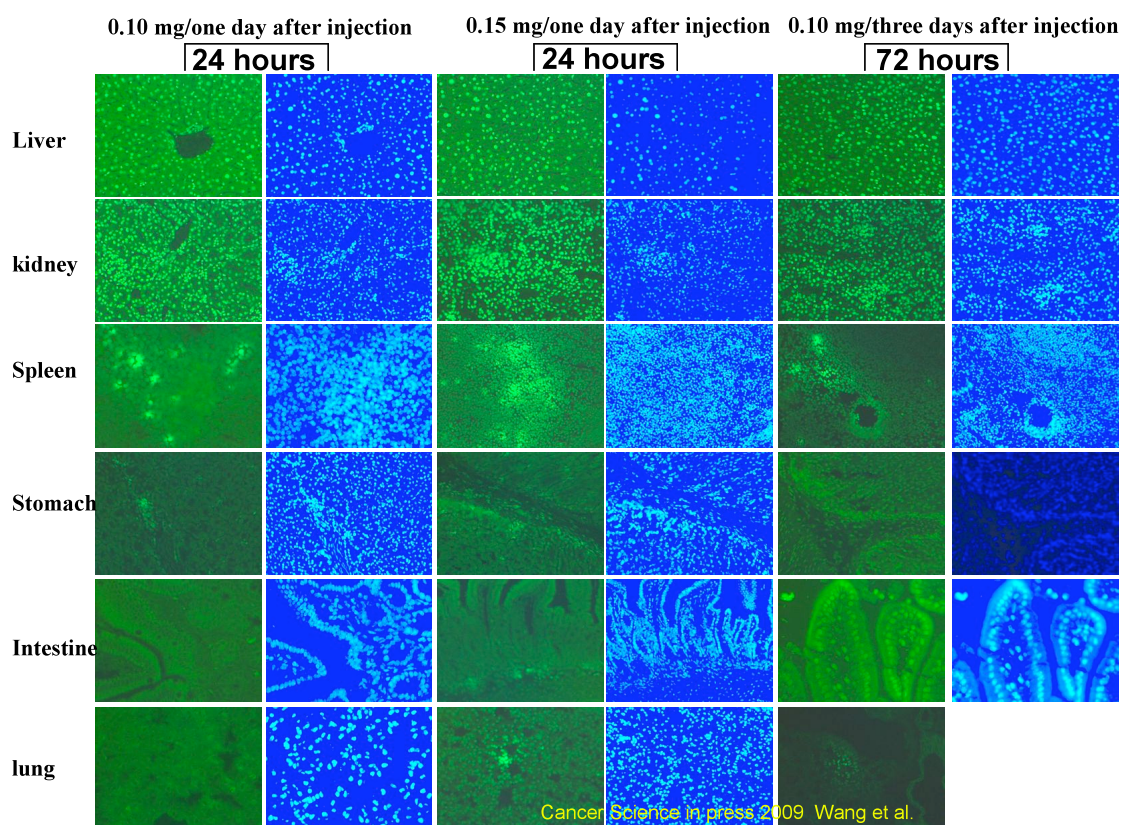
化合物が二つか三つ集まって初めて光る仕組みで癌を見つける技術を開発する。DNA 結合化合物は、認識配列が 8 塩基程度のため、ヒトゲノムでの一箇所だけを認識するように複数の化合物が同じ遺伝子を認識し、そこで初めて二つの化合物間でエネルギー伝達が起こる仕組みをつくり、光を発する技術を開発中である。

## (エ) 治療に結びつく可能性のある化合物における薬物動態・安全性の検討

化合物を創っても、人への安全性が確立しないと臨床には応用できない。実験哺乳動物における薬物動態を調べ、安全性を確認することで同じ哺乳類の人に应用できるかの判断材料とする。開発中の DNA 結合化合物は、未だに薬剤としての評価が行われていない化合物であり、その安全性と薬物動態の検討が必要である。現在までに動物レベルでの薬物動態 (吸収、分布、代謝、排泄) の特性と短期安全性が評価され、論文報告している。次頁図参照

Biopharm & Drug Dispos 30:81-9 2009. J Chromatogr B 877:1070-6 2009. Bio. Pharm. Bull. 32:921-7 2009. Molecular Therapy advanced online 2009. Cancer Science in press 2009. 特許 PCT/JP2009/066108 PCT/JP2009/057801

## In vivo Distribution of FITC-labeled-PI Polyamides in Mouse Organs



## 2. がん細胞の分子イメージング開発研究

がん遺伝子の増幅（ゲノムでのコピー数の増加）はがん細胞に頻繁に見られる癌細胞特異的な変化で正常細胞には通常見られない。がんゲノム上のこの変化を遺伝子の DNA を認識する化合物を利用して同定し、がん細胞を正常細胞から見分けるための蛍光試薬（がん細胞だけが光って見えるようにする検出試薬）を合成する。さらにこの試薬が、癌遺伝子の発現を抑制する（癌遺伝子が出てくるのを抑えることで癌の増殖を抑制する）ように工夫を加える。特に小児の固形腫瘍で最も頻度が高く、予後が不良な神経芽細胞腫では、MYCN という遺伝子が増幅している。神経芽細胞腫によっては、正常に比べ 100 倍以上増えているものがあり、増えているものは予後が不良である。これを最初の標的として基礎実験に取り組む。

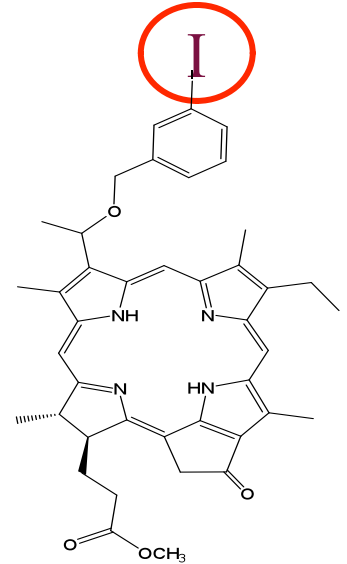
MYCN 遺伝子のプロモータ領域は遺伝子発現を調節する領域であり、神経芽細胞腫の MYCN 遺伝子増幅領域に含まれる。この領域に転写因子となる蛋白が DNA 配列を認識し結合する。この領域に結合する DNA 結合化合物を自動合成し、転写因子の結合を阻害すれば、MYCN 増幅神経芽細胞腫においても、MYCN 癌遺伝子の発現を抑制することが考えられる。実際に MYCN 遺伝子の転写因子 SP1 の結合部位を認識する PI ポリアミドを合成したところ、MYCN 遺伝子配列を認識することが確認され、神経芽細胞腫細胞株において MYCN 遺伝子の発現を抑制し、細胞増殖を抑制、さらに分化誘導マーカーの増加が確認された。このことは、PI ポリアミド化合物が神経芽細胞腫の治療にも有効である可能性を示すもので、腫瘍細胞を同定する診断のみならず治療効果も同時に期待されるものである。また乳癌、前立腺がんなどの増幅領域 Her2 に対する Her2 癌遺伝子発現抑制化合物も作成している。

The Journal of Antibiotics. 62:339-41 2009. 特許 PCT/JP2009/066111 第 25 回日本小児がん学会 プレジデンシャルシンポジウム 平成 21 年 11 月

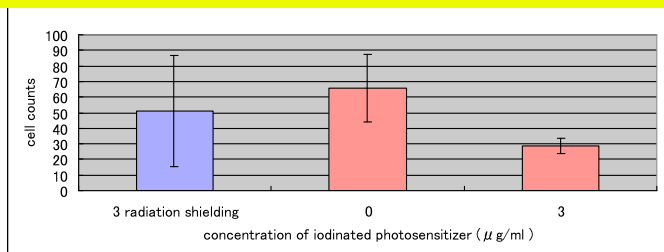
### 3. 新規放射線力学療法を開発

癌に対する光を利用した物理化学療法、光力学療法 PDT は、光感受性物質であるフォトフリン（ポルフィリン誘導体など）が、一定波長の光により励起され、細胞毒性を示す活性酸素を生み出すことおよびその化合物ががん細胞に取り込まれやすい性質を利用してがん細胞だけを死に至らせる治療法である。しかし、可視光領域の光は透過性が低く、表層性の癌には有効であるが、深部のがんや転移部位には効果を示さない。本研究では日本大学で開発した一定波長の単色のコヒーレント X 線を利用し、深部がん細胞に対する新規放射線力学療法を開発することを目的とする。

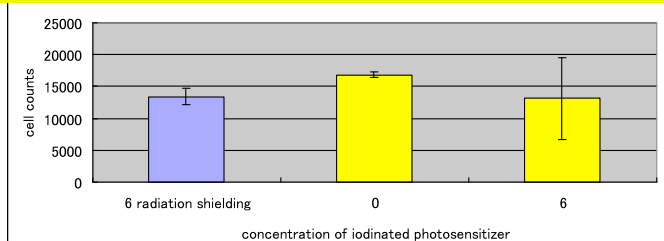
すなわち、クロロフィル誘導体化合物にヨウ素を添加した現在米国において癌画像診断薬として（臨床第一相試験で人での安全性が確認済み）臨床第二相試験を行っている化合物（右図）をがん細胞に投与後、化合物中のヨウ素原子の吸収端である 33 KeV の単波長 X 線をがん細胞に照射を行うことで、HeLa 子宮頸がん細胞や T24 膀胱がん細胞が増殖抑制を起こすことが確認された。これは、クロロフィル誘導体が癌特異的に集積することを考えると癌特異的な低線量 X 線照射による癌治療を可能にする。X 線は、可視光に比べ透過性に優れ、実質臓器中の癌細胞や転移・播種した深部のがん細胞に対しても効果を示すと考えられ、さらに単色波長を用いることで被曝線量が低く抑えられるため全身照射治療を繰り返しこなうことを可能にする新規治療法技術の開発の可能性を示すもので大変期待される。クロロフィル誘導体の腫瘍特異的な集積は、クロロフィル誘導体が LDL（Low-Density Lipoprotein）レセプターを解して取り込まれリンパ系を解して排出される性質を利用している。がん細胞では、低栄養状態によりエネルギー源を吞食するため LDL レセプターが増幅している。さらに増殖細胞塊である癌ではリンパ系が発達していない。このためクロロフィル誘導体は容易に吸収されるが、排泄は妨げられる。このメカニズムにより、クロロフィル誘導体は投与後 24 時間前後で癌特異的に集積する。



33.17Kev 単色X線1 時間照射66時間後のHela 生細胞



33.17Kev 単色X線1 時間照射72時間後の生T24細胞数



さらに、日本大学および宇都宮大学との共同研究で PDF に利用可能で活性酸素を光刺激により誘導するポルフィリン誘導体およびクロロフィル誘導体に対しヨウ素を付加した新規化合物も合成している。これらの化合物も、上記の図の化合物同様の性質を示すことが期待される。この化合物を利用し、同様に日本大学発（日本産）の化合物を利用したがん細胞に対する放射線力学療法実験を行う予定である。これらの化合物を利用し、より最適な放射線力学療法の開発実験に取り組む。



## 水素吸蔵合金の未知の物性と複合材料化

西宮伸幸

エネルギー班

### 1. 水素吸蔵合金からの光刺激水素放出

水素吸蔵合金が水素を吸蔵・放出する反応は可逆的であり、水素吸蔵時には発熱、放出時には吸熱が伴う。水素吸蔵合金を 1 つの成分と見なし、水素吸蔵合金と水素から成る系を 2 元系として扱くと、水素吸蔵合金が水素を吸蔵して固相が 2 相となったとき、系の自由度は 1 となるため、系の温度をある値に設定すると水素の平衡圧はある値に決まる。この温度と圧力の関係をうまく用いると、熱エネルギーを水素の圧力に変換するコンプレッサーを構築したり、アクチュエーターに応用したりすることができる。また、反応熱をうまく応用すると、冷却機やヒートポンプをつくることができる。水素貯蔵材料としての応用も含め、水素吸蔵合金の応用範囲は広い。

しかし、水素の吸蔵・放出と光との関係については、これまで研究報告されたことがない。筆者らは、以前、暗室に光電子増倍管を置き、水素吸蔵の際に光が放出される現象を確認したが、光は微弱で、合金数 mg を用いても毎秒数個の光子しか計測できなかった。今回は逆に水素吸蔵後の試料に紫外線 (g 線) を照射し、水素放出がどの程度おこるか、基本的な知見を得ることを目的とした。

試料をパイレックス管に採り、ターボ分子ポンプで水素分圧  $10^9$  Pa まで排気した後、紫外線を照射して放出される気体を四重極質量分析計で計測した。その結果、図 1 のように、ホウ水素化リチウムにおいて光刺激水素脱離が起ることが確かめられた。横軸の 0-5 分の間は水素分圧が単調に低下し、真空度が向上していく様子を表しているのに対し、5 分後に光照射を開始すると水素分圧が上昇する傾向が認められる。水素吸蔵合金の一種である  $\text{TiZrFe}_2$  を 10 mass % 添加すると水素の光放出が強められたことから、共存物質が何らかの促進作用を有することが分かる。

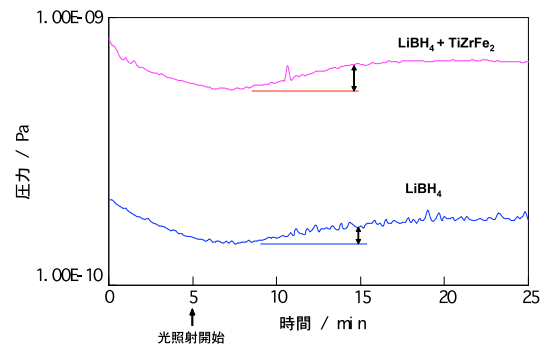


図 1. ホウ水素化リチウム  $\text{LiBH}_4$  の光照射による水素放出

$\text{TiZrFe}_2$  の一部が酸化されて光触媒である  $\text{TiO}_2$  が生成し、これが作用した可能性があると考え、 $\text{TiO}_2$  を 10 mass % 添加して同様の測定を行ったが、これは促進効果が無かった。しかし、 $\text{WO}_3$  を 10 mass % 添加した場合は、最大 4 倍の促進効果が認められた。

水素化マグネシウムおよび Mg-10%Ni 合金の水素化物の場合は、それぞれ単独では光刺激水素放出を起さなかった。ところが、これらのものに  $\text{TiO}_2$  を混合すると光刺激水素放出が起る。このほか、陽極酸化したアルミニウムが光触媒性を有することや、光刺激水素放出が直ちには起らない系でも、光刺激後の昇温によって水素が脱離する温度が低下することなどが認められている。

光刺激脱離が実用的な意味を持つかどうか、現段階では不明である。水素放出温度が高すぎて実用にならない材料に光を照射することによって水素放出温度を下げる事が出来るかどうか、探索を進めている。

### 2. 複合水素吸蔵合金によるバイオ水素の回収 (西宮伸幸・浅田泰男 共同研究)

水素吸蔵合金の一種である  $\text{ZrVFe}$  の表面をジメトキシジメチルシラン由来の膜で被覆し、耐水性を有しつつ空気中で水素を吸蔵できる複合材料を作製し、嫌気暗条件にあるスピルリナが産生する水素の回収を試みた。30 °C、4 日間の培養で 8.48 mL の水素が産生される培

養条件を用い、ZrVFe 1.87 g を容器内に置いて同様に培養すると、気相には同様に 8.64 mL の水素が産生された上、合金が 3.36 mL の水素を吸蔵した結果、合計量が 12.00 mL となり、水素産生量が 4 割増となった。

今後、水素選択透過膜で水素吸蔵合金を被覆する方向とあわせて、水素吸蔵合金を分散させた水素選択透過膜を開発し、バイオ水素の回収・利用を進めて行く。

## Unknown Characteristics of Hydrogen Occluding Alloys and Composite Materials Based upon Them

### 1. Photo-Stimulated Hydrogen Desorption from Hydrogen Occluding Alloys

Hydrogen absorbing and desorbing reactions are reversible, and exothermic and endothermic processes respectively follow. In a two component system consisting a hydrogen occluding alloy and hydrogen, the degree of freedom goes to 1 when a hydrogen-saturated phase and a hydride phase coexist in the solid phase. An equilibrium hydrogen pressure is thus automatically attained when the system is held at an arbitrary temperature. Using this relationship we can construct compressors, actuators and so on. In other words, hydrogen occluding alloys act as energy converters from heats to pressures. We can also make coolers, heat pumps and so on.

Although the hydrogen absorbing and desorbing reactions have many practical aspects, there are no reports on photo-emission or photo-stimulated phenomena that accompany the reactions. Since only a few photons were emitted on our earlier hydrogen absorbing experiments, photo-stimulated events, particularly photo-stimulated desorbing reactions were extensively studied in the present work.

Gaseous species desorbed on ultra-violet irradiation *in vacuo* were detected by a quadrupole mass spectrometer. Photo-stimulated desorption of hydrogen was clearly evidenced for lithium borohydride and was enhanced in the presence of a hydrogen occluding alloy, TiZrFe<sub>2</sub>. On a hypothesis that some natural oxide of the alloy would react as a photo-catalyst, titanium oxide was added to lithium borohydride, but no catalytic effects were detected. On the contrary, tungsten oxide strongly assisted the photo-stimulated hydrogen desorption from lithium borohydride, and the rise of the intensity of the  $m/e = 2$  signal was enhanced by a factor of 4.

Hydrides of magnesium and Mg-Ni alloys did not show the photo-stimulated desorption phenomena. However, titanium oxide had some catalytic activity and desorbed hydrogen was observed on irradiation of each of hydrides. Whether the hydrogen desorbing temperature can be lowered by irradiation is now under investigation.

### 2. Recovery of Bio-Hydrogen Using Composite Hydrogen Occluding Alloys

A water-resistant hydrogen occluding alloy was prepared through encapsulating ZrVFe powders by dimethoxydimethyl silane-derived gel. A colony of Spirulina that produced 8.48 mL of hydrogen at 30 °C for 4 days was comparatively cultivated in the presence of 1.87 g of ZrVFe. The quantity of hydrogen in the gas phase was 8.64 mL and that occluded in the alloy was 3.36 mL. The total amount of produced hydrogen was thus increased by 40 % and this suggested a preferable recovery of bio-hydrogen through hydrogen-permeable membranes.

2009 年以降の業績

論文

1. 西宮伸幸, “常温で使用可能な耐環境性水素透過膜の作製”, *化学工業*. **2009**, 60 (12), 935–940.

学会発表

1. 堀田一馬, 小嶋芳行, 遠山岳史, 西宮伸幸, “錯体系水素化物からの紫外光による水素放出”, 第 29 回水素エネルギー協会大会予稿集 **2009**, 151–154.

## 金属及び半導体を用いた単一光子、単一電子ナノデバイス

羽柴秀臣

情報班, ナノ物質・ナノデバイス班

本研究では「単一光子、単一電子ナノデバイス」をキーワードに、高温動作型単一光子源、量子光通信を実現する微細光導波路回路、半導体フォトニック結晶による色素増感型太陽電池、2nm 分子ローターの電極操作、THz 帯単一光子検出器の五課題を追求する。これら課題の、半導体フォトニック結晶は文理学部松下祥子先生との共同研究、2nm 分子ローターの電極操作は理工学部大月穰先生との共同研究である。

### 1. フォトニック結晶中 CdSe/ZnS 量子ドットの単一光子源、シリコン微細導波路回路、色素増感型太陽電池及び THz 帯単一光子検出器用フォトニック結晶

#### 1.1 研究目的:

本研究は単一光子源、シリコン (Si) 微細導波路、単一光子測定素子を 1 基板上にパッケージ化させた、他に類を見ない室温動作光量子理論回路を実現する為に、次の 2 素子を探求する。1 つめの素子は高温動作型単一光子源である。この光源は Si 基板上に配置した CdSe/ZnS 半導体量子ドットからの単一光子発光(波長 ~630 nm)を用い、近傍に配置した酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)フォトニック結晶により発光を制御する事で、発光方向制御、発光効率の上昇、狭帯域化を可能とする[Fig. 1]。2 つめの素子はシリコン基板上的 Si 微細導波路(400nm 幅、300nm 高)により構成される光量子理論回路である[Fig. 2]。これら素子の組み合わせは光量子暗号素子の基礎となるばかりでなく、単一光子の新たな観測手段を与える重要なツールになる。また色素増感型太陽電池及び THz 帯単一光子検出器のアンテナ構造に使用するフォトニック結晶は、高温動作型単一光子源と同様の物である為、ここに共に報告する。

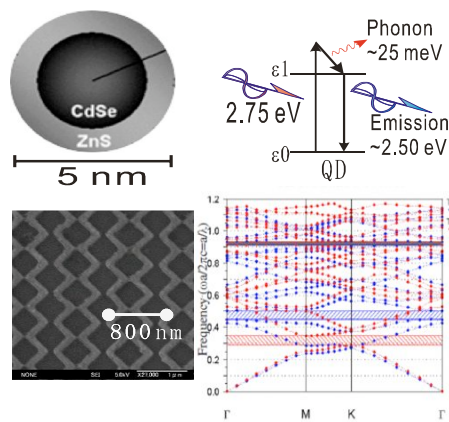


Fig. 1: CdSe/ZnS 量子ドットと発光プロセス (上). TiO<sub>2</sub> フォトニック結晶とバンド構造(下). 量子ドットは小さすぎるため見えない。

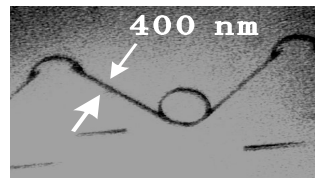
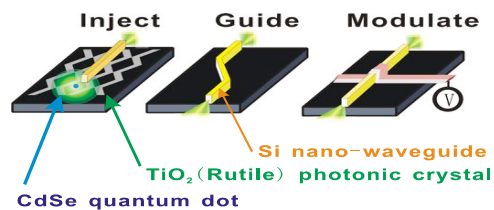


Fig. 2: 単一光子源と Si 導波路の概略図 (上). 作成した Si 導波路(400 nm width and 100 nm height) (下)

#### 1.2 平成21年度達成状況

- ・ SOI基板上でTiを用いて波長630nm用フォトニック結晶パターンの作成に成功した。これを酸化させCdSe/ZnS 量子ドットを塗布した後、室温で波長630nm近傍のフォトルミネセンスを測定し、フォトニック結晶の品質を評価した。
- ・電子線描画を用いた150nm級微細加工技術(ナノテクノロジー)を確立し、400nm幅のアルミニウムを用いたテスト用微細導波路のパターンを完成させた。この微細加工は他大学や他研究機関に伍する試料を作成する基礎となる。

#### 1.3 平成22年度計画

- ・ Si 微細導波路の作製行程の確立する。20 dB/cm の透過率を目標とする Si 微細導波路を作成し評価する。光源とのカップリングに用いる 80nm 幅の Si 微細導波路の作成に着手する。

・ フォトニック結晶の作成条件を完成させ、630nm 近傍のフルバンドギャップを CdSe/ZnS 量子ドットからの発光を用い観測する。Si 微細導波路への組み込みを検討する。

## 2. 分子ローターの電極操作

### 2.1 研究目的

本研究は、大月穰先生の分子ローターを電極による電界制御する事を目的とする。分子ローターは 2nm 程度の基盤分子とその上に載るヤジロベエ型分子からなり、これに 10nm~50 $\mu$ m のナノギャップ電極を取り付け積極的に方向を操作する[Fig. 3]。これにより光子による電磁界揺らぎ検出や分子の基本物性の探究するツールを得るだけでなく、ナノサイズ電界操作型有機分子メモリーや偏光子等、広範囲の応用が期待できる。

### 2.2 平成21年度達成状況

- ・ ガラス基板上に 50 $\mu$ m のナノギャップ Au 電極テスト試料の作成、液晶分子を使用した測定を完了[Fig. 3]。
- ・ 100MHz 帯測定系の構築。

### 2.3 平成22年度計画

- ・ 100nm のナノギャップ電極試料の作成と分子ローターの RC 測定
- ・ 同上の試料の偏光特性測定

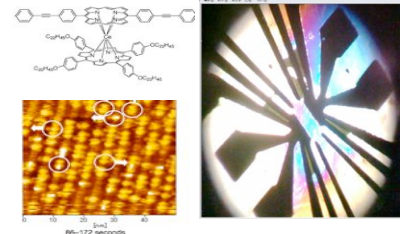


Fig. 3: 分子ローター概略図と STM 画像 (左). 液晶分子を乗せたテスト試料 (右). ガラス基盤上の Au 配線 (黒)

## 1. Directed Single Photon Emission from CdSe Quantum Dots by TiO<sub>2</sub> Photonic Crystals and Si Waveguides

### 1.1 Aims

An ideal single photon emitter as a fundamental device of optical communication applications is necessary to operate at room temperature, and to control of direction of photon emission by engineering the electromagnetic environment. Here we report our study of a single photon emitter using cadmium chalcogenide (CdSe) quantum dots (QDs) incorporated with two dimensional titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) phonic crystals (PCs) to meet the needs [Fig. 1]. Single photon emission from the QD follows emission process of a standard semiconductor quantum dot, and features room temperature operation, fixed wavelength determined by dot size and band-gap energy, and strong phonon coupling. Intensity of the emitted photons is modulated by photonic band gap of the two dimensional PCs to decrease or enhance intensities of the emission in directions, and to narrow line-width of an emission spectrum. We also studied fabrication technique of silicone waveguides to build up logical circuits incorporated with a single photon emitter on a same chip [Fig. 2].

### 1.2 Achievements in 2009 college year

- ・ We successfully developed concrete fabrication technique of 150 nm wide metal wires with e-beam lithography. This enables us to fabricate 400 nm-wide lines for Si waveguides. The fine line proves competitiveness of our fabrication technique against many other competitors.
- ・ PCs of Ti thin layer with square air gaps on a “silicone on an insulator” (SOI) substrate are successfully fabricated. The PC was then oxidized and spun with CdSe Quantum Dots in toluene. Photoluminescence of the sample does not show unidirectional band-gap around 630 nm of wavelength of light in plane direction of the PC.

### 1.3 Plan in 2010 college year or later

By brushing up the fabrication technique for Si waveguides with a new substrate having better definition of a Si layer on the top of a SiO<sub>2</sub> base, we aim that a Si waveguide has transmission of 20 dB/cm, and start to fabricate 80 nm wide Si waveguides. For PC, we will start to try different fabrication processes for better TiO<sub>2</sub> concentration and shape.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. S. Matsushita, O. Suavet, and H. Hashiba, "Full-photonic-bandgap structures for prospective dye-sensitized solar cells", *Electrochim. Acta*, Submitted (2009), <doi:10.1016/j.electacta.2009.11.105>

### 国際学会

1. H. Hashiba, V. Antonov, L. Kulik, A. Tzalenchuk, S. Komiyama, "Terahertz Photon Counting Detector", International Symposium on Nanoscale Transport and Technology 2008, PWe-20, 21 January 2009, Atsugi.

### 招待講演

1. S. Matsushita, H. Hashiba, C. Nishiyama, T. Yabuta, G. Kato, and R. Watanabe, "Dye-sensitized photonic-crystal electrodes", Hanyang University, 28 August (2009)

## ナノスケール混合を用いた新たな固体酸化物型燃料電池材料の開発および発電素子への応用

橋本拓也

ナノ物質・ナノデバイス班, エネルギー班

### 1. 研究目的・研究計画

「健やか未来の創造」のためには、化石燃料の燃焼や原子力による発電素子に代わる、環境に優しく高エネルギー変換効率を持つ素子の開発が必要不可欠である。固体酸化物型燃料電池(SOFC: Solid Oxide Fuel Cells)はクリーンかつ高エネルギー変換効率を持つエネルギー変換素子として注目されているが、作動温度が 800°C以上と高く材料の選択幅が狭い事、長期安定性・信頼性に問題があることが課題となっている。作動温度を 600°C程度に低減できれば、高変換効率を維持しつつ材料のコストダウンや信頼性向上が可能となるが、そのためには燃料電池を構成する固体電解質、電極材料、インターコネクター材料に新たな材料が必要である。本研究ではこれら新材料を探索し 600°C以下で作動する燃料電池の開発を目的とする。また将来の高電圧発生要求に応えるべく、積層(スタック)化に耐える高強度材料の開発も目的とする。

これまでに新材料が発見されていなかった理由としては、合成手法が酸化物や炭酸塩の粉末を混合したものを熱処理する固相反応法に偏っていたことが考えられる。固相反応法は簡便であるが、均質混合の実現は非常に難しく、多成分系や低温合成が必要な材料の作製には向かない。我々は燃料電池材料の合成方法を見直し、ナノスケールでの混合が実現できる溶液法を合成方法に採用、従来物質よりも特性が優れた材料の合成に成功した。具体例を以下に示す。

### 2. 高強度インターコネクター材料、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$ の合成

燃料電池は単独では 0.9V 程度の電圧しか取れないため、直列接続用の部品が必要となる。これはインターコネクターと呼ばれ、高温・各種ガス雰囲気下で安定であり電気伝導の高い材料が求められている。従来は  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  が使用されていたが、これは室温～燃料電池作動温度で体積収縮を伴う相転移があり、機械的安定性に問題を残していた。本研究では La サイトに Ca の他 Sr を二重置換した  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$  の液相法による合成に成功、本物質が高い強度を持ちながら相転移フリーであることを明らかにした。本研究成果は多成分化による新材料開発の一例であり、燃料電池実用化の一助となると考えられる。

### 3. 高均質プロトン導電体、 $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ の合成

600°C以下で作動する SOFC 用固体電解質として、プロトン導電体が注目されている。 $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  はその一つであるが、Y を Ce サイトに均一に固溶させることが非常に難しく、電気伝導特性や結晶構造解析結果が研究者間で一致しておらず、実用化できるか否かの判断もできない状態であった。本研究では組成安定性に優れる  $\text{CeO}_2$  を過酸化水素水を用いた新手法で溶液化することに成功、これを用いて溶液法により良好に組成を制御した  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  を合成することに成功した。また本試料は粉末混合および固相反応を用いて合成した試料よりも均質性に優れることを明らかにした。本研究は  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  に関するこれまでの論争を解決するとともに、本物質が SOFC 固体電解質として使用可能であるか否かの評価について、ようやくスタートラインに立たせたものと位置づけできる。

### 4. 新空気極材料、 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ の合成

600°C以下に SOFC 作動温度を低下させるためには、電気伝導やイオン電導が高く固体電解質材料との反応性が低い空気極材料が必要となる。現在は  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  系が使用されているが、本物質は化学的活性が高いアルカリ土類金属である Sr を含むため、長期安定性に懸念が残っていた。 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  は空気極代替材料として注目されており、 $x=0.6$  以下の試料で

は Ni 組成が多くなると電気伝導が高くなることが報告されているが、0.6 以上では不純物が発生し電気伝導低下を招くと報告されていた。本研究では Ni の酸化不足を不純物発生の原因と予測、Ni の多い組成では単相試料合成には低温合成が必要であると熱力学計算より考察した。さらに合成温度を低温化するとカチオン拡散速度が低下、長い拡散長が必要な固相反応法では単相試料合成が難しいと予想されたために、液相での合成法を試みた。その結果、液相法を用いた低温合成により全率固溶した  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  の合成に成功した。また Ni 組成を多くすると電気伝導率が向上するが、化学的に安定である温度が低下すること、しかしながら空気極材料としては  $x=0.8$  程度まで Ni 組成を向上した材料が使用可能であることを明らかにした。本結果は新たな空気極材料の提案となっており、SOFC の作動温度低温化に大きく貢献するものと考えられる。

## 5. 今後の予定

以上のように本年度はナノスケール混合を用いた合成手法の採用により、新たな SOFC 材料の合成に成功した。来年度からはこれらの材料を積層化して実際に小型 SOFC を立ち上げ、低温作動を目指す予定である。

### Development and Application of New Materials for Solid Oxide Fuel Cells Employing Nano-scale Mixing Method

Takuya Hashimoto

Nanomaterial and Nanodevice Group, Energy Group

#### 1. Purpose of This Study

For development of new solid oxide fuel cells (SOFC) with high voltage operating below 600 °C, development of new materials and their applications are investigated in this study. In order to develop new materials, which are composed of multi elements or require low temperature process for preparation, preparation method employing liquid phase mixing, which can be regarded as nano-scale mixing, has been examined. At present, promising materials listed below have been discovered.

#### 2. $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$ -new material for interconnector

By using mixing in liquid phase, uniform  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$  with no structural phase transition and high sintering property has been successfully prepared. Since  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{CrO}_3$  possesses high electrical conductivity and chemical stability at high temperature under various gas atmospheres, it can be suitable as a material for interconnector of SOFC.

#### 3. $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ -proton conducting material for electrolyte of SOFC

The  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  with uniform Y distribution can be successfully prepared via liquid phase mixing. The crystal structure and proton conducting property of  $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ , consensus of which has not been developed, have been established.

#### 4. $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ -new cathode material for SOFC

Solid solution of  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  for whole range of Ni content could be successfully prepared employing mixing in liquid phase. Since  $\text{LaFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$  showed the highest electrical conductivity and relative high chemical stability, it was proposed as new superior cathode material for SOFC.

#### 5. Future Plan

Development of SOFC employing new materials discovered in this study is planned. The target of operating temperature is below 600 °C.

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. A. Aoto, N. Hasumi, A. Kikuchi, Y. Sasaki, F. Fujishiro, T. Hashimoto, "Development of Superior Preparation Process for Highly Functional and Homogeneous Cerium Containing Oxides.-Analysis of Solid State Reaction Process and Development of New Process via Liquid Phase." *Proc. Inst. Natural Sci., Nihon Univ.*, **45** (2010) in press.
2. T. Ohzeki, S. Hasegawa, M. Shimizu, T. Hashimoto, "Analysis of Phase Transition Behavior of BaCeO<sub>3</sub> with Thermal Analysis and High Temperature X-ray Diffraction." *Solid State Ionics*, **180**, (2009) 1034-1039.

### 学会発表

1. 青砥彬光、菊地あゆみ、蓮實直樹、清水美沙、橋本拓也「液相法を用いた高均質プロトン導電体の合成」第 48 回セラミックス基礎科学討論会、2010 年 1 月 13 日、沖縄
2. 長谷川真也、清水美沙、大関雄史、橋本拓也「液相法および固相法による Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CeO<sub>3</sub> の合成—合成方法の相転移・熱膨張挙動への影響」第 48 回セラミックス基礎科学討論会、2010 年 1 月 13 日、沖縄
3. 宮下えりな、大関雄史、橋本拓也「ペッチーニ法によるカソード材料 LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の単相試料合成」第 18 回 SOFC 研究発表会、2009 年 12 月 17 日、東京
4. 大関雄史、宮下えりな、橋本拓也「LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の結晶構造および磁気・構造相転移挙動の解析」第 35 回固体イオニクス討論会、2009 年 12 月 9 日、大阪
5. 清水美沙、青砥彬光、橋本拓也「BaCe<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> の液相法による合成および相転移の解析」第 35 回固体イオニクス討論会、2009 年 12 月 7 日、大阪
6. 大関雄史、橋本拓也「LaNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の磁気・構造相転移挙動の解析」2009 年電気化学秋季大会、2009 年 9 月 11 日、東京
7. 清水美沙、青砥彬光、長谷川真也、大関雄史、橋本拓也「水素イオン導電体 BaCe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>(M=Y, Yb, Nd)の相転移の解析」日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16 日、愛媛
8. 青砥彬光、清水美沙、蓮實直樹、菊地あゆみ、橋本拓也「液相法による高均質性プロトン導電性酸化物の作製」日本セラミックス協会第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 16 日、愛媛



1. ゲノム化学に基づく PI ポリアミドの創薬開発
2. 原発性アルドステロン症の分子イメージング開発

福田 昇、池田友紀博、永瀬浩喜  
医療班

【目的】

- 1) 医療班における癌の分子イメージング開発研究における、ゲノム化学に基づく PI ポリアミドは新規遺伝子制御薬、遺伝子プローブとしての実用化の為、長期的薬物動態、副作用および特異性を検証する。
- 2) 高血圧症のなかに、原発性アルドステロン症が 6 %程度含まれているが、CT などの画像診断では発見が難しい。本研究では、分子イメージングを用いた原発性アルドステロン症の診断法の開発を目的とする。

【研究計画】

2. 1. PI ポリアミドの創薬開発

薬物動態：FITC ラベルしたラット TGF- $\beta$ 1 の PI ポリアミドをラットに全身投与し、心血管腎臓での取り込みを検証する。

毒性安全性試験：大量投与安全性試験として PI ポリアミドを静脈内に大量単回投与し、致死量を決定、組織学的検査を行う。反復投与毒性試験では、大量の PI ポリアミドをマウスに投与し、体重、摂餌量、飲水量、血液化学的検査、尿検査、組織学的検査を検討する。

2. 原発性アルドステロン症の分子イメージング開発アンチセンス PNA を用いた分子イメージングに関する研究プロトコール

マウス副腎皮質腫瘍由来細胞である Y1 細胞においては CYP11B2 の発現が認められ、ACTH 刺激により発現が増強される。CYP11B2 に対する antisense PNA は、CYP11B2 mRNA が発現した Y1 細胞に長期間とどまることが予想され、antisense PNA に化学修飾をしておくことにより CYP11B2 mRNA 発現細胞を画像化することができる。

ヒトの原発性アルドステロン症に対する画像診断を考えた場合、正常副腎はデキサメサゾン投与により ACTH を抑制することで（あるいはアンジオテンシン II type1 受容体拮抗薬併用により RAA 系も抑制することで）CYP11B2 mRNA の発現が低下することが予想されるが、ACTH-cortisol 系や RAA 系とは独立した副腎腺腫もしくは副腎過形成では CYP11B2 mRNA の発現が低下しないことが予想される。antisense PNA を用いれば、この差異を検出、画像化することが可能であると考えられる。

アンチセンス PNA は DNA に類似した構造をもつペプチドで、DNA や RNA の核酸に塩基配列特異的にハイブリッド出来る。dsDNA には triple helix 構造を呈し、1 本鎖 RNA にはアンチセンス DNA と同様、相補的に結合する。核酸分解酵素に影響されず安定であるが、細胞膜を



また、CYP11B2 mRNA 発現の有無により wash out の過程に差異があるかどうか、Y1 細胞とマウス正常細胞との間で比較検討する。

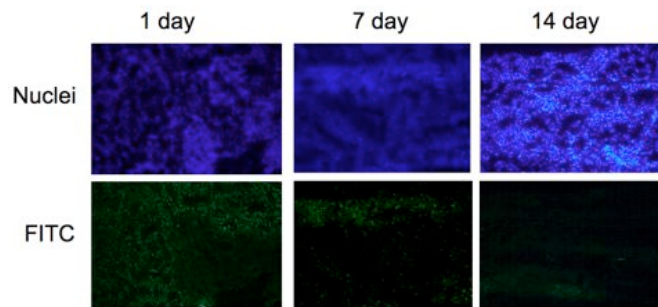
以上、培養細胞での検討の後、in vivo での検討へ移る。

## 【結果】

### 1. ゲノム化学に基づく PI ポリアミドの創薬開発

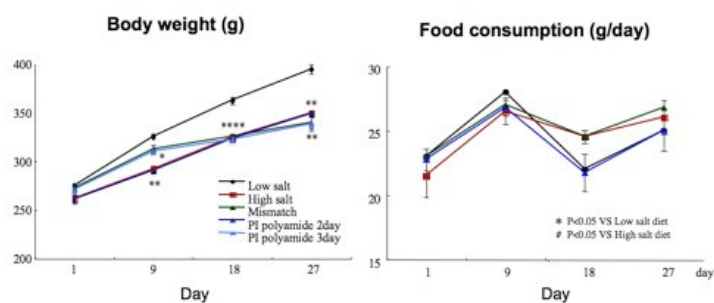
#### 1) PI ポリアミドの細胞(in vitro)および臓器(in vivo)での薬物動態

培養メサンジウム細胞で PI ポリアミドはベクターなしに全ての細胞、特に核に 96 時間まで結合していた。In vivo ではラットに PI ポリアミドを静脈より投与し7日後まで腎臓では尿細管、糸球体の核に取り込みが見られる。大動脈では内皮や平滑筋層に取り込みが観察され、PI ポリアミドは強力かつ長期の核への結合が認められた(図)。肝臓、肺にも取り込みが見られたが、心臓、脳には取り込みが認められなかった。



#### 2) TGF- $\beta$ 1 の PI ポリアミドの腎障害ラットへの全身投与による効果

1) TGF- $\beta$  1 の PI ポリアミドの副作用を検討するためラット腎障害への4週間にわたる長期作用を検討したところ、血圧や尿量に影響せず、また体重や摂餌量に影響せず、副作用を認めなかった(図)。



#### 3) TGF- $\beta$ 1 の PI ポリアミドの特異性の検証

Dhal 食塩感受性ラットに腎皮質、腎皮質の傷害が強い 28 日目、腎髄質を慎重に貫流分離し、Total RNA を注出し、cRNA に変換し、このサンプルを DNA アレイ(GeneChip)を行った。非特異結合に結合するアレイをコントロールとした。TGF- $\beta$  1 の PI ポリアミドを投与すると TGF- $\beta$  1 は 54%抑制されそれ以上に抑制された増殖因

子は 160 分の 12 であり、内訳はアクチビン、フォリスタチンなどの TGF-β 1 関連であり、細胞外基質は 108 分の 12 が抑制され全て TGF-β 1 関連であり、PI ポリアミドの特異性が検証された。

## 2. 原発性アルドステロン症の分子イメージング開発

### 1) Y1 細胞の培養・刺激条件の決定とアルドステロン濃度測定

アルドステロン産生量(pg/mL)

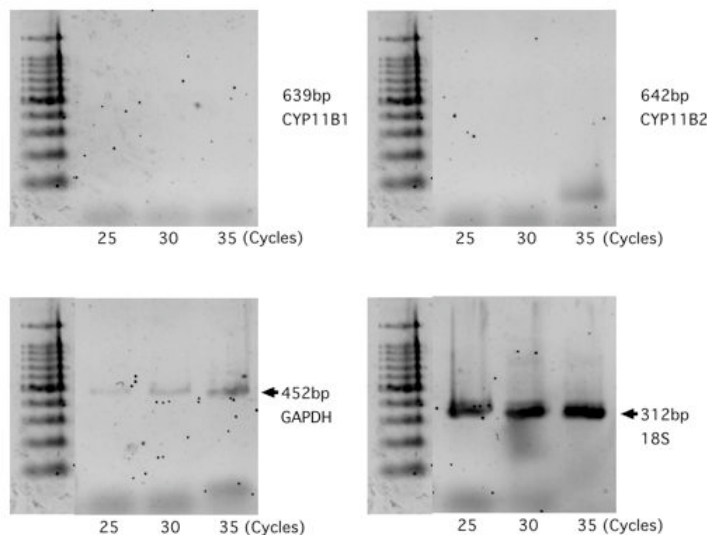
		ACTH (M)					
		(-)	10 <sup>-9</sup>	5x10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-8</sup>	5x10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-7</sup>
DOC (μg)	5	1390	1830	1960	1200	1220	2220
	10	3040	3080	3310	3090	3460	3820
	50	18600	18700	17600	21400	18400	17900
	100	45200	48000	43100	52300	43700	51200

Y1 細胞を 24well プレートに 5x10<sup>4</sup>cells/well の濃度で inoculation し、ACTH 48 時間刺激後、DOC を添加し、24 時間培養した。

アルドステロン産生量に ACTH 依存性は認められず、DOC の添加量に依存して増加した。今回の測定範囲では、Y1 細胞の細胞数に比して DOC の添加量が少なすぎるため、アルドステロン産生量が DOC の添加量に依存する結果になったと考えられる。しかし一方で、アルドステロン濃度はアッセイ系の測定範囲を大きく超えているため、DOC の添加量を増やすのではなく、Y1 細胞の細胞数を極力少なくして培養を開始することとする。

## 2. PCR 条件の決定と mRNA 発現の測定

### 2. PCR 条件の決定と mRNA 発現の測定



94°C 5min, (94°C 30sec, 70°C 30sec, 72°C 30sec) x 40cycles, 72°C 7min

### 【今後の予定】

#### 1. ゲノム化学に基づく PI ポリアミドの創薬開発

TGF- $\beta$ 1 の PI ポリアミドをエマルジョン化を行い、薬物動態解析を行ない、モデリング&シミュレーションの方法により至適投与量、投与間隔を推定、検証する。ヒト TGF- $\beta$ 1 の PI ポリアミドの安全性試験、毒性試験を行う。前臨床での薬理効果を検討し、同時に製薬会社と共同開発を行い第 1 相臨床試験を目指す。

## 2. 原発性アルドステロン症の分子イメージング開発

現在、antisense PNA の Y1 細胞への効率的な導入方法を検討中である。

導入方法を決定した上で、これまで検討してきた条件で mRNA 発現測定とアルドステロン濃度測定を行い、antisense PNA が CYP11B2 mRNA に特異的に結合していることを確認する。

それとともに、FITC ラベル antisense PNA の Y1 細胞内への取り込みを con-focal 顕微鏡で経時的に観察することにより、CYP11B2 mRNA 発現細胞の画像化を行う。

これらのことが in vivo での検討でも実証できれば、原発性アルドステロン症の分子イメージングが確立できると考えられる。

## 量子論の基礎的な側面の研究

藤川和男 (RA 梅津光一郎)

量子理論・計算班

### 1. 量子力学における幾何学的な位相の研究

時間に依存するハミルトニアンに従う量子力学系は、断熱近似では「幾何学的な位相」と呼ばれる特別な位相を出すことが知られていた。この現象を、より一般の断熱近似を用いない場合にも拡張できることを藤川は以前に指摘していたが、最近その応用として、摩擦がある系における幾何学的な位相の分析を行った。このような分析は、将来的にも幾何学的な位相を現実の量子情報の分析の素子として考えるときには必須になるものである。

また、このような幾何学的な位相のこれまでの藤川の研究の集大成したものを、**Asia-Pacific Center for Theoretical Physics の Bulletin** に解説記事として書いた。

1. K. Fujikawa and M-G. Hu, "Geometric Phase of a Two-Level System in a Dissipative Environment", Phys. Rev. A 79 (2009) 052107.
2. K. Fujikawa, "Geometric phases and hidden gauge symmetry", to be published in the Bulletin of Asia-Pacific Center for Theoretical Physics (APCTP).

### 2. 連続変数の系におけるエンタングルメントの判定条件

電磁場を量子情報の分析に応用するときには、スピン等と比していわゆる連続的な変数を扱うことになる。この場合のエンタングルメントの判定条件は、過去において多くの人たちにより議論されていたが、本当に定量的な証明というものはなかった。藤川は最近、この判定条件の厳密な解析的な解の構成に成功した。また、不確定性関係に基づき、過去に知られていた様々な判定条件の相互関連 (すなわち、どのような判定条件がより強い条件を与えるか) を解明した。

1. K. Fujikawa, "Analytic solution of the separability criterion for continuous variable systems", Phys. Rev. A 79 (2009) 032334.
2. K. Fujikawa, "Separability criteria for continuous-variable systems", Phys. Rev. A 80 (2009) 012315.

### 3. 不確定性関係の非常に小さい確率での明白な破れ (RA の梅津光一郎との共同研究)

不確定性関係は量子論の基礎にある重要な性質であるが、交換しない変数の"同時測定"という困難な問題のため、まだ本当に明確な定式化といったものは存在しない。また、重力波の測定と関係して、"標準的な量子測定限界"という重要な問題においても、多くの互いに矛盾する主張が多く研究者により過去に行われてきた。藤川およびその RA の梅津は最近、この問題の解決の方策として不確定性原理の破れを議論するとき量子的な確率という概念を持ち込むことを提案した。すなわち、起こる確率が非常に小さいような位相空間の狭い領域に測定値を制限した場合には、不確定性関係は明確に破れてもよいという主張である。この観点から見れば、過去における不確定性関係の分析は確率 1 で起こる事象に限定されていたことになる。このことを分かりやすくするために、詳細な数値分析を梅津を中心に遂行し、先日の板橋での研究発表会でも梅津がポスター発表を行った。また以下の論文を現在投稿中である。

1. K. Fujikawa and K. Umetsu, "Clear evasion of the uncertainty relation with very small

probability: Numerical illustration”

4. 日本語での解説等：

1. 藤川和男、“ゲージ場とその量子論”、「ゲージ理論の発展」(サイエンス社、2009 年 7 月)17 ページ。
2. 藤川和男、“非可換ゲージ場の量子論”、「ゲージ理論の発展」(サイエンス社、2009 年 7 月)53 ページ。
3. 藤川和男、“素粒子物理学”、ブルーバックス「新物理学事典」(講談社、2009 年 6 月) 1—75 ページ(共著)。
4. 藤川和男、“シュレーディンガー方程式;; つきない謎”、「数理科学」2009 年 6 月号 19 ページ(サイエンス社)。
5. 藤川和男、“特異なる発想”、「科学」2009 年 1 月号 81 ページ(岩波書店)。

5. RA 梅津光一郎の研究

5-a. トンネル効果とブラックホールからの輻射

ブラックホールは物を吸い込むものとして定義されるが、小さい確率ではあるが物質を放射することが理論的に知られている。この放射の機構(あるいは説明)としていろいろのメカニズムが知られているが、梅津はトンネル効果に基づく説明を研究した。この結果は同君の今年度末に提出される博士論文の重要な内容として使用される。また、一応のサマリーとして以下のプリプリントを公表しており、この要約は正式な論文として学術雑誌に投稿する予定である。

K. Umetsu, Hawking radiation from Kerr-Newman black hole and tunneling mechanism,  
e-Print: [arXiv:0907.1420](https://arxiv.org/abs/0907.1420) [hep-th]

5-b. エルミートな動径運動量演算子と WKB 近似

空間の次元を 3 次元のみならず他の次元に選んだシュレーディンガー方程式とその WKB 近似はいろいろと応用があり重要である。この問題を極座標で書いたときには、動径方向の運動量演算子をどう選ぶかという点では任意性がある。過去における扱いは、エルミートでない演算子が用いられてきた。この問題の経路積分による扱いにおいて、エルミート演算子の重要性が藤川により指摘されたが、通常の演算子形式での WKB 近似でも、エルミートな演算子が簡潔な定式化を与えることが梅津により指摘された。この結果も近日中に論文としてまとめられる予定である。

## 自己集積・自己組織化現象を利用したデバイス作製の試み

松下祥子

超分子・自己組織班, エネルギー班

### 1. 研究目的

本研究では、自己集積・自己組織化現象による光・量子融合領域の未踏科学開拓と新規技術創出を目的とし、三つのテーマを行っている。具体的には1) フォトニック結晶による色素増感型太陽電池効率向上の解明 (超分子・自己組織班, エネルギー班)、2) 微粒子自己集積体による光学・分析デバイス作製 (超分子・自己組織班)、3) 油水界面における自発的張力変動の現象解明 (超分子・自己組織班) である。

### 2. 研究計画

#### 1) フォトニック結晶による色素増感型太陽電池効率向上の解明

平成 20 年度に当グループにより発見された酸化チタン-電解液フルフォトニックバンドギャップ構造体の電子ビームリソグラフィーによる作製を試みる (量化研 羽柴秀臣先生との共同研究)。また、過去に当グループにより示された自己集積型フォトニック結晶による太陽電池の効率向上の原因を、各種粒径のインバースオパール各種電気化学測定により追求する。

#### 2) 微粒子自己集積体による光学・生物デバイス作製

自己集積により球状微粒子が層状に配列した構造体を酸素プラズマエッチング等で加工し、メタマテリアルや単細胞分析への応用を試みる。

#### 3) 油水界面における自発的張力変動の現象解明

カチオン性界面活性剤を含む水相にアニオン性イオンを含む水滴を滴下すると自発運動する現象において、当グループでは、クロロベンゼン添加により運動が活性化することを見出している。本年度はこの活性化現象の解明を、界面張力測定ならびに溶解度測定により行う (理工学部 伊掛先生との共同研究)。

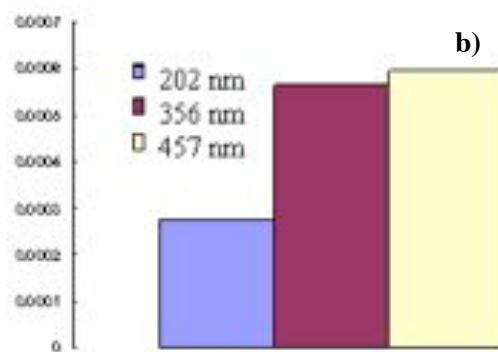
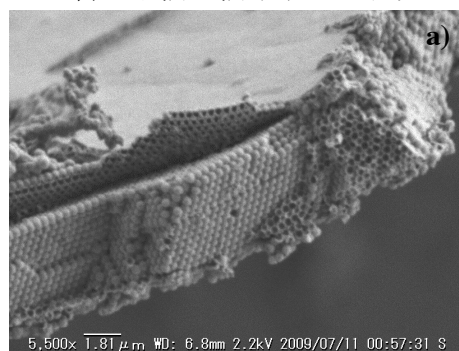
### 3. 今年度の進捗

#### 1) フォトニック結晶による色素増感型太陽電池効率向上の解明

吸着色素量を考慮した光電変換効率測定より、使用色素の発光を抑制する 457 nm 周期の酸化チタンインバースオパールにおいて、色素 1 mol あたりの光電変換効率が高い値を示した

(Fig. 1)。これは、色素内の励起電子が発光に使用されずに効率よく酸化チタン半導体側へ移動している可能性を示唆する。しかしながらこのインバースオパールにおいては、拡散抵抗の値が電極特性における最も大きい要因であること、ならびに検討した 3 種の粒径の中では 457 nm のインバースオパールがもっとも低い抵抗値を持つことも明らかとなった。今後は色素内の励起電子寿命測定とあわせ、検討を行っていく。

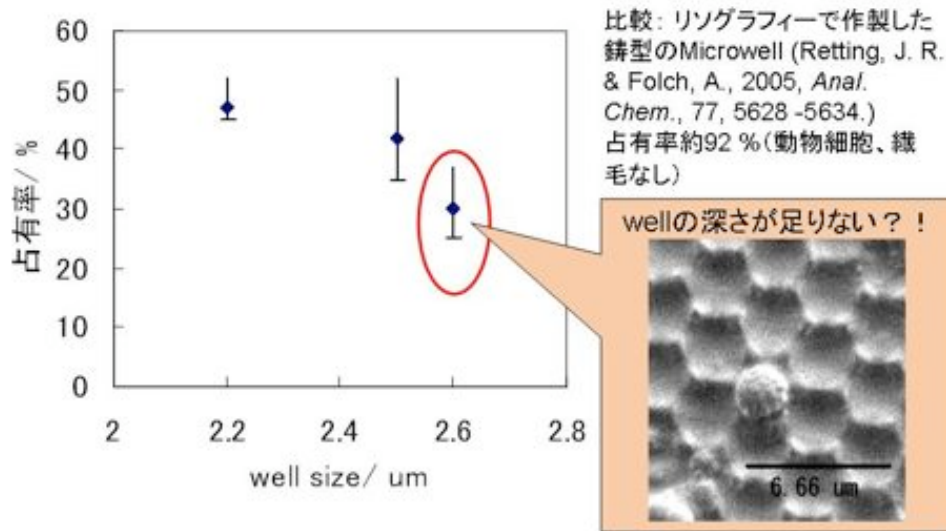
なお今年度は本テーマに関し、韓国 Hanyang



各粒径における色素 1 mol あたりの光電変換効率 [%/mol]

Fig. 1. 作製された周期 457 nm の酸化チタンインバースオパールの電子顕微鏡像 (a)ならびに、各粒径における色素 1 mol あたりの光電変換効率 (b)。





**Fig. 2.** 自己集積により作製されたマイクロウェルアレイの電子顕微鏡像ならびに単細胞分析後の捕集結果。

大学から講演依頼をいただいたほか、国際学会発表 2 件、国内学会発表 2 件を行った。一般講演発表はいずれも本学の学生によるものであり、特に Washington で行われたアメリカ化学会で当研究室修士課程学生が 2 件の口頭発表を行ったことは、本研究への注目度ならびに教育的意義を示唆するものである。また本テーマに関しては、量子化学研究所 羽柴先生との共著論文が *Electrochimica Acta* にアクセプト済みである。

### 2) 微粒子自己集積体による光学・生物デバイス作製

微粒子自己集積体の生物学的応用の取り掛かりとして、自己集積による単細胞分析テンプレートの作製を行った。Fig. 2 は自己集積で作製されたマイクロウェルアレイによる単細胞分析結果である。現段階ではリソグラフィーで作製されたマイクロウェルアレイ上の単細胞の占有率には及ばないが、自己集積的作製手法の最適化により占有率向上が見込める。本テーマは東京大学池内先生との共同研究であり、国内学会口頭発表 1 件を行った。こちらも本学学生が自ら発表したものであり、研究による教育的意義を十分に示唆する。本自己集積に関しては 3 件の依頼講演を行った。

### 3) 油水界面における自発的張力変動の現象解明

理工学部伊掛先生のグループとの綿密な共同研究ならびにディスカッションにより、クロロベンゼンによる活性化に対しモデルを提唱することが出来た。本テーマに関しては国際学会発表 2 件、国内学会発表 2 件を本学修士課程学生ならびに学部生が行う予定であり、研究による教育的意義を十分に示唆する。

## Self-assembly and Self-organization from the viewpoint of Device-fabrication Methods Sachiko Matsushita (CHS, Nihon Univ.)

Three subjects related with self-assembly and self-organization were studied with perspective of the developments of unexplored scientific fields and new technology: 1) Dye-sensitized photonic crystal electrodes (Fig. 1), 2) Fabrication of optical and diagnostic devices via self-assembly (Fig. 2), and 3) Elucidation of mechanism of spontaneous tension change at oil/water interface. These researches were the collaboration with the Institute of Quantum Science and College of Science and Technology, Nihon University (One collaborated paper was accepted in *Electrochimica Acta*). Five presentations at domestic societies and 4 presentations at international societies were carried out by bachelor students and master-course students in our university (including 2 international oral presentations at American Chemical Society, Washington, USA).

## 2009 年以降の業績

### 論文

1. “Full Photonic Band Gap of TiO<sub>2</sub> Photonic Crystals Filled with Electrolyte for Prospective Dye-Sensitized Solar-Cell Application,” Sachiko Matsushita, Ondine Suavet, and Hideomi Hashiba, *Electrochimica Acta*, *in press*.
2. “Electric current generation by camphor boats,” Yohei Shibuya and Sachiko Matsushita, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **2009**, 504, 27 – 34.
3. “Induced-Current Generated System Using the Chemomechanical Transduction at the Nitrobenzene/Water Interface”, Sachiko Matsushita\*, Kaori Yoshida, Tetsuya Sato, and Yoshihiro Suga, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 110-111.
4. “Calculation of photonic energy bands of TiO<sub>2</sub> hollow spherical arrays,” Amandine Buffaz, Eri Oikawa, Takuya Hashimoto, and Sachiko Matsushita, *J. Nanosci. Nanotech.* **2009**, 9, 185-189.

### 著書・総説

#### ・研究者として

1. 松下祥子「自己組織化ハンドブック」一項分、分担執筆、(株式会社エヌ・ティー・エス) (2009) .
2. 松下祥子「第3版 現代界面コロイド化学の基礎」(丸善株式会社) 一節分(2009)

#### ・教育者として

3. 松下祥子「科学者カガクに憂う」化学、2009年8月号, p.11 (化学同人)

### 招待講演

#### ・研究者として

1. 松下祥子、「球状微粒子集積による光機能の発現」日本学術振興会 分子ナノテクノロジー第174委員会第31回研究会、中央大学、平成21年12月8日
2. 松下祥子「微粒子の自己集積を利用した光学デバイス作製」、第13回ナノデバイス研究会、東京工業大学、平成21年11月20日
3. 松下祥子 “Dye-sensitized photonic-crystal electrodes” Aug. 28, 2009 (Center for Next Generation Dye-sensitized Solar Cells, Hanyang Univ.)
4. 松下祥子「非平衡現象をデバイス化～新しい省エネルギー技術を目指して～」松下祥子、科学技術振興調整費女性研究者支援モデル育成 「キャリアウェイ・ユニバーサル化日大モデル」事業 第11回男女共同参画・WLB意識改革講演会、日本大学理工学部、平成21年6月20日

#### ・教育者として

5. 松下祥子、平成21年度エンカレッジセミナーin静岡、静岡大学、平成21年11月12日
6. 「新米ママ、実験系研究室を運営する」、松下祥子、京都大学、平成21年11月6日
7. 「研究計画調書を見比べて思うこと」松下祥子、日本大学工学部研究費獲得戦略講演会、日本大学工学部、平成21年9月25日
8. 「研究計画調書を見比べて思うこと」松下祥子、日本大学研究費獲得戦略講演会、日本大学歯学部、平成21年7月15日

#### 外部取得研究費

1. 松下祥子、平成 21-23 年度 科学研究費補助金若手B 課題番号 2170024 「自発的界面張力変動が生じる物質の特定および本現象の解明」初年度 182 万円、22 年度 80 万円、23 年度、100 万円(予定)

#### 国際学会発表（一般）

1. Chie Nishiyama, George Kato, and Sachiko Matsushita, “Comparison of the Electrochemical Impedance of Dye-Sensitized Inverse-Opal Electrodes Prepared by Various Liquid-Phase Methods,” Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)
2. Kaori Yoshida, Yohei Shibuya, and Sachiko Matsushita, “Spontaneous Interface-tension change at nitrobenzene, chlorobenzene/water interface,” Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)
3. Takuro Unno, Kaori Yoshida, and Sachiko Matsushita, “Spontaneous interface-tension change depended on the liquid-phases temperatures,” Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)
4. Ryota Watanabe, Ondine Suavet, Hideomi Hashiba, Takashi Isoshima, and Sachiko Matsushita, “Full photonic band gap of TiO<sub>2</sub> photonic crystals filled with electrolyte in the perspective of dye-sensitized solar cells application”, Fall 2009 American Chemical Society, Washington, USA (Aug. 16-20, 2009)

#### 国内学会発表（一般）

1. 吉田芳、澁谷洋平、海野拓郎、松下祥子「ニトロベンゼン/クロロベンゼンの組成混合比による油水面張力変動の活性化」第 90 春季年会、近畿大学、2010 年 3 月 25-29 日、発表予定
2. 橋本麻希、松下祥子「微粒子自己集積体を利用したメタマテリアルの作製」第 90 春季年会、近畿大学、2010 年 3 月 25-29 日、発表予定
3. 澁谷 洋平、吉田 芳、海野 拓郎、松下 祥子「油水面におけるニトロベンゼン/クロロベンゼン混合比による特異的な挙動」第 19 回非線形反応と協同現象研究会、横国大、2010 年 1 月 9-10 日、発表予定
4. 野上哲平、高野恭平、河井妙保、奥村彰規、池内昌彦、松下祥子「自己集積を応用した単細胞分析システムの構築」第 62 回コロイドおよび界面科学討論会、岡山理科大、2009 年 9 月 17-19 日
5. 藪田喬士、松下祥子「色素増感型太陽電池への応用を念頭にした、コアシェル型微粒子による自己集積型フォトニック結晶のバンド特性」第 62 回コロイドおよび界面科学討論会、岡山理科大、2009 年 9 月 17-19 日
6. 加藤丈滋、西山智慧、松下祥子「酸化チタンインバースオパールを導入した色素増感型太陽電池の粒径による特性変化」2009 年電気化学秋季大会、東京農工大学、2009 年 9 月 10-11 日
7. 松下祥子、上村啓太、高木俊秀、宮崎英樹「コロイド結晶膜の共鳴的光回折の検証」第 34 回光学シンポジウム、東京大学、2009 年 7 月 2-3 日

## 高速液体クロマトグラフによるピロールイミダゾールポリアミドおよび光線力学治療化合物の 分析方法の最適化と体内動態モデリング

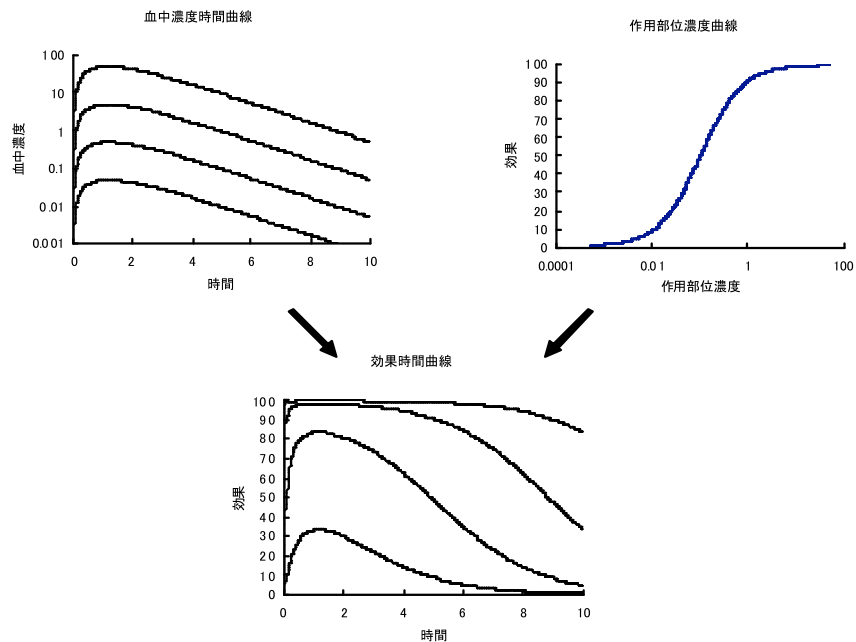
松本宜明, 青山隆彦  
医療班

### 1. 研究目的

癌ゲノムにおける特異的な遺伝子増幅領域を利用した診断および治療化合物および光線力学療法とコヒーレント X 線照射技術の融合による新たな治療化合物の生体成分中からの濃度測定と体内動態モデリングを目的とする。

### 2. 研究計画

癌ゲノム特異的増幅領域に対するポリアミド化合物の薬物動態試験のための体内動態測定方法の確立とモデル構築を行う。さらに、光線力学療法および放射線増感作用を有する物質および新規腫瘍標的放射線力学療法化合物の生体成分中濃度測定方法の確立と体内動態モデル構築を行う。投与後の体内の薬物の動きを知ること、すなわち薬物動態を明確に把握することは治療効果を大きく左右し重要なことである。まず、これらの化合物の体内で動きの指標となる血液（血漿）中濃度の測定方法を確立する必要がある。いずれの化合物も分子量が 1000 以上で、過去のデータベースの情報量は著しく少ない。そこで測定方法を確立する。次に効果の面から効率のよい投与計画を行うために、薬物動態/薬効解析の手法に基づいて、下図のように薬物動態と効果を統合したモデルを構築して、効果のシミュレーションを行う。効果の時間推移を明確にすることが治療へ応用する必須要件となる。



### 3. 今年度の経過

研究室では様々な分子量の大きな化合物 (1000 以上) の定量法の確立を試みている。ピロールイミダゾールポリアミド (MW, 1000-1700) の体内動態解析を行うために、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による血漿中ピロールイミダゾールポリアミド濃度測定法を確立した。HPLC は、島津の LC-20A シリーズを用い、カラムは逆相の Luna 5u C18(2) 100A(phenomenex) (4.60 mm × 150 mm, 5 μm) を用いた。移動相は 0.1% 酢酸とアセトニトリルのグラジエント溶出とした。カラム温度は 40°C とした。測定波長は 310 nm とした。血漿はメタノールで除タンパク処理を行った。除タンパク処理時に内標準物質の 10 mM フェナセチンを加えて測定した。これらの方法によりピロールイミダゾールポリアミドの分子量の大きな化合物の血中濃度推移が明らかとなり、薬物動態/薬効解析が進むと考えられる。光線力学療法化合物として、まず市販の Photofrin を用いて HPLC(UV)法を試みている。測定方法の開発と同時にモデリング&シミュレーションを行い、適正な薬物動態モデル、薬効モデルを探索している。さらに LCMSMS システムによる測定法の検討も行っている。

#### Optimization and Validation of High-Performance Liquid Chromatographic Assay with UV Detection for Determination of Pyrrole-Imidazole Polyamides and Tumour-localizing Photosensitizing Compounds in Plasma

Yoshiaki Matsumoto, Takahiko Aoyama  
College of Pharmacy  
Medical Group

A sensitive and specific high-performance liquid chromatographic (HPLC) assay was developed for the quantification of Pyrrole-Imidazole polyamides in rat plasma and for application to a pharmacokinetic/pharmacodynamic modeling. Pyrrole-Imidazole polyamides were analyzed using a Shimadzu LC-20A HPLC system (Tokyo Japan) with a reverse-phase Luna 5u C18(2) 100A (phenomenex) (4.60 mm × 150 mm, 5 μm) column maintained at 40 °C. The mobile phase solvent A was 0.1% acetic acid and the solvent B was acetonitrile (0 to 10 min, A: 100 to 20%, B: 0 to 80% linear gradient; 10 to 15 min, A: 20%, B; 80%). Detection wavelength was set at 310 nm. Methanol was used for deproteinization of rat plasma with 10 mM phenacetin. 10 mM phenacetin was used as internal standard substance. The newly HPLC assay was developed as internal standard method. A tumour-localizing photosensitizing compounds were analyzed using a Shimadzu LC-20A HPLC system. This developed HPLC assay for determining the concentration of plasma these compounds were found to be simple, sensitive and specific. The assay was successfully applied to a pharmacokinetic/pharmacodynamic modeling.

2009 年以降の業績

論文

1. Yao EH, Fukuda N, Ueno T, Matsuda H, Nagase H, Matsumoto Y, Sugiyama H, Matsumoto K. A Pyrrole-Imidazole polyamide targeting TGF-β1 inhibited restenosis and preserved endothelialization in the injured artery. Cardiovascular Research Mar 1;81(4):797-804 2009.
2. Fukasawa A, Aoyama T, Nagashima T, Fukuda N, Ueno T, Sugiyama H, Nagase H, Matsumoto Y. Pharmacokinetics of pyrrole-imidazole polyamides after intravenous administration in rat. Biopharmaceutics & Drug Disposition Mar;30(2):81-9 2009.
3. Nagashima T, Aoyama T, Fukasawa A, Watabe S, Fukuda N, Ueno T, Sugiyama H, Nagase H, Matsumoto Y. Determination of pyrrole-imidazole polyamide in rat plasma by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 877(11-12):1070-6 2009.
4. Nagashima T, Aoyama T, Yokoe T, Fukasawa A, Fukuda N, Ueno T, Sugiyama H, Nagase H, Matsumoto Y. Pharmacokinetic modeling and prediction of plasma pyrrole-imidazole polyamide concentration in rats using simultaneous urinary excretion data. Biol. Pharm. Bull. 32(5):921-7. May; 2009.
5. Ueno T, Fukuda N, Tsunemi A, Yao EH, Matsuda H, Tahira K, Matsumoto T, Matsumoto K, Matsumoto Y, Nagase H, Sugiyama H, Sawamura T. A novel gene silencer, pyrrole-imidazole polyamide targeting human lectin-like oxidized low-density lipoprotein receptor-1 gene improves endothelial cell function. J Hypertens. Mar;27(3):508-16 2009.

学会発表

液体クロマトグラフィー/タンデムマスマスペクトロメトリーによる生体試料中ピロロールイダゾールポリアミド濃度測定法の確立

五十嵐文、渡部智之、亀井伴紀、長嶋崇、深澤亜季子、青山隆彦、上野高浩、福田昇、永瀬浩喜、松本宜明

第 19 回日本医療薬学会 長崎 10 月 25 日 2009 年

## 金属の酸化物・水素化物のナノ粒子の紫外光誘起現象の解明と デバイスへの応用：ナノ物質の光制御

望月章介

ナノ物質・ナノデバイス班

### 1. 研究目的と研究経過

我々はこれまでに、多くの金属酸化物の固体結晶やナノ粒子が室温にて紫外レーザー光の下で雰囲気交換 ( $O_2$  gas  $\rightleftharpoons$  vacuum) に伴って可逆なフォトルミネッセンス変化現象を示し、かつこの現象がメモリー性を有することも見つけた。この室温で起こる現象は試料表面での酸素欠損構造の生成・消滅に伴われた光子場での酸素の会合遊離・解離吸着として解釈される。この種の紫外レーザー光誘起現象は金属水素化物と水素との間でも起こり得る可能性があると考えられ、本プロジェクトでは金属の酸化物・水素化物のナノ粒子及び固体を用いて

①光による酸素(水素)の吸蔵・放出過程の制御

②新しいカラーフォトメモリー物質の探索

③新規光機能性物質の探索

を光物性物理学の立場より研究することを当初の目的とした。

今年度はこれまでに酸化セリウム  $CeO_2$  とこれをベースとした酸素吸蔵物質として知られている  $CeO_2$ - $ZrO_2$  固溶体を対象にして、これらの物質の固体、薄膜、ナノ粒子等について、光学的性質と紫外レーザー光に誘起された酸素放出・吸蔵現象及びフォトメモリー現象等の実験的研究を行い、これら物質のフォトルミネッセンス特性を明らかにした。これによって上記研究目的①及び②の為の基礎固めがされた。この研究結果の一部は3篇の論文として発表した。また、新規の長残光性高輝度白色発光物質を探索すべく  $NiO$ ,  $ZrO_2$ ,  $NiO$ - $ZrO_2$  系固溶体のフォトルミネッセンス特性と紫外レーザー光誘起現象を研究し、これら物質のフォトルミネッセンスの基本特性を明らかにした。これによって上記研究目的③及び②の為の基礎固めがされた。この研究成果の一部は、1篇の論文として発表した。

### 2. Summary: UV-light-induced phenomena of the metal-oxide and metal hydride nanoparticles and their applications to device materials

For the present research project, we planed to control optically the oxygen (hydrogen) storage and release with metal oxides (metal hydrides) nanoparticles. Also, we planed to find new color-photomemory material. On these research subjects, we studied the photoluminescence properties of oxygen storage materials ( $CeO_2$  and  $CeO_2$ -based solid solutions) and new highly-photoluminescent material ( $NiO$ - $ZrO_2$  solid solutions) in 2009 as follows.

The photoluminescence properties of different pristine  $CeO_2$  specimens (bulk crystal, film and nanocrystals) have been firstly studied at different temperatures between 7 K and room temperature. The photo-induced luminescence spectral change has been observed at room temperature for the first time. The phenomenon observed in a vacuum is explained as a photo-induced associative detachment

of O<sub>2</sub> on the specimen surface, while that observed in O<sub>2</sub> gas is explained as a photo-induced dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on the specimen surface. The photoreduction is accompanied both by a valence number change of cerium ions (Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>) and by oxygen defect formation. Such reversible photo-induced phenomena of CeO<sub>2</sub> can be applied to light control of the oxygen-storage and oxygen-release processes at metal oxide surfaces. The photoluminescence and photo-induced effect have been also investigated for oxygen storage material (x)CeO<sub>2</sub>(1-x)ZrO<sub>2</sub>. The observed photoluminescence properties and ultra-violet-laser-light-induced spectral change are explained in terms of both the oxygen defects arising from the deviation from stoichiometry and photo-induced oxygen defects.

The photoluminescence properties of pristine NiO and pristine ZrO<sub>2</sub> have been clarified in detail for bulk, ceramics and nanocrystal specimens.

### 3. 2009 年以降の研究業績

#### 論文

1. S. Mochizuki and T. Saito, "Intrinsic and defect-related luminescence of NiO", *Physica B* **404** (2009) 4850-4853.
2. S. Mochizuki, F. Fujishiro and S. Kano, "Photo-induced spectral change in CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-based solid solution at room temperature" *Physica B* **404** (2009) 4858-4861.
3. S. Mochizuki and F. Fujishiro, "The photoluminescence properties and reversible photo-induced spectral change of CeO<sub>2</sub> bulk, film and nanocrystals" *physica status solidi (b)* **246** (2009) 2320-2328.
4. F. Fujishiro and S. Mochizuki, "Reversible photo-induced spectral change and defect creation in ZrO<sub>2</sub>" *physica status solidi (c)* **6** (2009) 354-357.



## 方形誘電体を中間層に持つフォトニックバンドギャップ構造による電磁波の散乱

山崎恆樹  
量子理論・計算班

### ○研究の背景

近年、微細加工技術の発展により、屈折率分布をかなり広範囲に制御できるようになって来たため、不均質媒質（フォトニック結晶、ファイバグレーティング、メタマテリアルなど）を利用した光デバイス回路設計が最近注目されている。特にフォトニックバンドギャップ構造は、光閉じ込めや、光導波路としての光回路素子、またメタマテリアルは人工的な負屈折の周期構造にマイクロ波帯へのフィルタ素子に利用できるため、光デバイス構造の伝搬特性を精度よく解析することが重要になっている。従来、フォトニック構造の散乱問題と伝搬問題を同じアルゴリズムで解析することは困難であった。また光デバイス構造内の誘電率が負屈折媒質の問題では、時間領域差分法（FDTD 法）では解析できない難点があった。

著者は、従来困難であった問題に対しても、解析精度のよい新しい解析法（フーリエ級数展開法と多層分割法）を開発した。

### ○研究の目的

本研究の目的は、著者が開発した負屈折媒質の問題を含む不均質媒質での解法を用いて、フォトニックナノ構造・メタマテリアル構造の基本特性を解析し、この基本特性から実用化モデルでの設計を得ることを目的としている。

### ○研究計画

本年度の研究計画は、中空導波路内に方形誘電体を設けたフォトニックバンドギャップ構造による散乱問題を高精度に解析し、中空層の方形誘電体によりフォトニックナノ構造での散乱特性に及ぼす影響を検討する。

### ○本年度の成果

本研究では、図 1 のように、中間層に方形誘電体をもつ多層誘電体グレーティングの散乱問題をフーリエ級数展開法と多層分割法によって解析した。

数値解析では、入射波の偏波、方形誘電体の誘電率を変化した場合の入射角特性と周波数特性から周波数選択デバイスやスイッチングデバイスの基礎特性を得た。

具体的に図 2 は入射特性で、方形誘電体の誘電率を変化した時の、入射角  $\theta_0$  に対する 0 次の電力透過係数  $|T_0|^2$  である。(a) が TM 波、(b) が TE 波である。同様に図 3 は周波数特性である。図 2 は TM 波では  $\theta_0 \cong 9^\circ$  ( $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 3$ )、TE 波では  $\theta_0 \cong 26^\circ$  ( $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 2$ ) でスイッチング作用が得られることがわかる。また図 3 より、TM 波では低周波領域 ( $0.58 < \lambda / p < 0.66$  ( $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 2, 3$ )) と高周波領域 ( $1.2 < \lambda / p < 1.3$  ( $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 2, 3$ )) の 2 か所でスイッチング作用が得られることがわかる。TE 波の場合には、低周波領域 ( $0.53 < \lambda / p < 0.55$  ( $\epsilon_3 / \epsilon_0 = 2, 3$ )) でスイッチング作用が得られる。

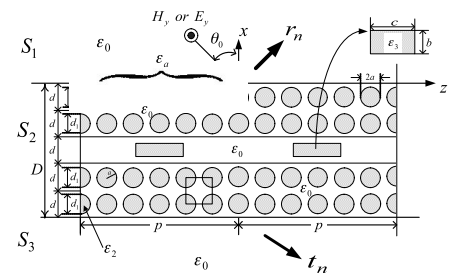


図 1 中間層に方形誘電体を持つ多層誘電体グレーティングの構造と座標系

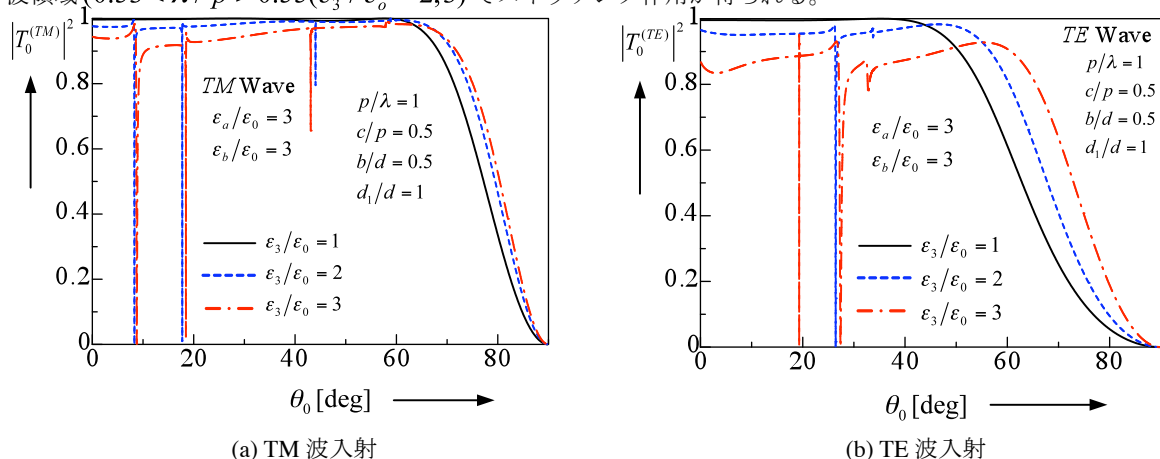


図 2 入射角特性

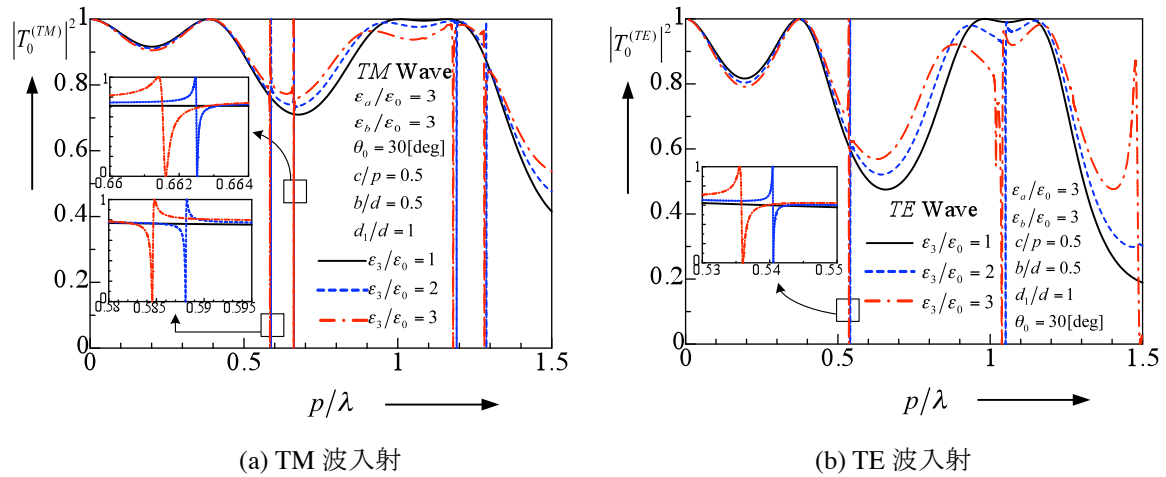


図 3 周波数特性

## ○2009 年の業績

### 論文：

(1)R. Ozaki, T. Yamasaki, and T. Hinata ; “Scattering of Electromagnetic Waves by Dielectric Gratings with Dielectric Rectangular Cylinders Sandwiched between Two Multilayeres”, IEEJ Trans. Fundamentals and Materials, Vol.129-A, No.10, pp.718-724, 2009.

### 国際会議：

- (1)T. Yamasaki, R. Ozaki, and T. Hinata ; “Scattering of Electromagnetic Waves by Slanted Dielectric Gratings Loaded with Two Adjacent Perfectly Conducting Strips”, PIERS in Beijing, CHINA, 23-27 March, 2009.
- (2)R. Ozaki, T. Yamasaki, and T. Hinata ; “Scattering of Electromagnetic Waves by Dielectric Gratings with Dielectric Rectangular Cylinders Sandwiched between Two Multilayeres”PIERS in Moscow, RUSSIA, 18-21 August, 2009.
- (3)T.Yamasaki, R.Ozaki. and T.Hinata ; “Scattering of Electromagnetic Waves by Inhomogeneous Dielectric Gratings with Perfectly Conducting Strips”, PIERS in Moscow, RUSSIA, 18-21 August, 2009.2009.

### 研究会・全国大会：

- (1)尾崎，山崎，日向；“方形誘電体を中間層に持つ多層誘電体グレーティングによる電磁波の散乱”，電子情報通信学会総合大会講演論文集，C-1-36，2009.
- (2)山崎，山口，尾崎；“交互にストリップ導体を装荷した傾斜型誘電体グレーティングによる電磁波の散乱”，電気学会全国大会講演論文集，1-023，2009.
- (3)尾崎，山崎，日向；“多層誘電体グレーティングによる電磁波の散乱-中間層に方形誘電体を持つ場合-”，電子情報通信学会ソサイエティ大会講演論文集，C-1-22，2009.
- (4)山崎，尾崎，日向；2つの平行なストリップ導体を装荷した不均質誘電体グレーティングによる電磁波の散乱，電子情報通信学会技術研究報告，MW2009-45，pp.81-86，2009.
- (5)尾崎，山崎，日向；“中間層に欠陥構造を持つ多層誘電体グレーティングによる電磁波の散乱”，電気学会電磁界理論研究会資料，EMT-09-120，pp.109-114，2009.
- (6)山崎，尾崎，日向；“平行なストリップ導体を装荷した不均質誘電体グレーティングによる電磁波の散乱”，電気学会電磁界理論研究会資料，EMT-09-121，pp.115-120，2009.