

班の報告 / Progress Reports of Groups

情報班 / Information Technology Group

エネルギー班 / Energy Technology Group

医療班 / Medical Technology Group

超分子・自己組織班 / Supramolecules and Self-Assembly Group

ナノ物質・ナノデバイス班 / Nanomaterials and Nanodevices Group

量子理論・計算班 / Quantum Theory and Computation Group

情報班

井上修一郎, 中川活二, 伊藤彰義, 塚本新, 桑本剛, 羽柴秀臣

1. 研究目的

情報班では情報通信における安全性と情報記録の極限を迫る。量子情報グループでは量子力学を情報通信に応用し、究極の安全性をもつ量子暗号通信の高度化を行う。一方、情報記録グループでは超高密度高速記録の極限追求のための基盤研究を推進し、最終目標を実現する。

2. 今年度の目標と成果

(1) 量子情報グループ

(1-a) BBM92 量子暗号プロトコルによる量子鍵配送

BBM92 プロトコルが実装された量子鍵配送が成立するためには、量子もつれ光源が $\sim 70\%$ 以上の 2 光子干渉明瞭度を持たなくてはならない。今回開発した直交偏光量子もつれ光子対源の量子もつれ純度を示す 2 光子干渉明瞭度は、 99% (片側を偏光回転角 0 度に固定)および 83% (片側を偏光回転角 45 度に固定)であった。この直交偏光量子もつれ光子対による 10.5 km 分散シフトファイバー(DSF)伝送実験を実施し、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とした。

(1-b) 高量子効率光子数識別器の開発

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むことで量子効率の改善を行った。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。波長 1550 nm において、エネルギー分解能は 0.25 eV であり、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。

(1-c) フォトニッククリスタルおよびシリコンナノ細線導波路の作製

SOI基板上でTiを用いて波長 630 nm用フォトニック結晶パターンを作成に成功した。これを酸化させ TiO_2 フォトニック結晶を作成し、CdSe/ZnS 量子ドットを塗布した後、室温で波長 630 nm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。一方、電子線描画を用いた 150 nm 級微細加工技術を確認し、これを用い 400 nm 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。

(1-d) ルビジウム原子の D1 線に共鳴した偏光量子もつれ光子対の生成

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 $LiNbO_3$ (PPLN-WG) 結晶を用いた第 2 高調波発生を行った。結晶温度を $180^\circ C$ 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 周期分極反転 $KTiOPO_4$ (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生成を行った。現在、毎秒約 120000 個の光子の発生を確認できている。

(1-e) 表面プラズモン導波路およびカップラーの作製

表面プラズモンは電場増強効果やナノスケールの電子デバイスへの高効率結合などのため、量子情報通信への応用が期待されているが、光子から表面プラズモンへの変換効率が高いことや損失が低いことが要求される。今回、波長 1550 nm 用の表面プラズモン導波路の作製を行った。プラズモン導波路は金の極薄膜ストライプ(厚さ 15 nm, 幅 $5\sim 11$ μm , 長さ $1.9, 3.0, 4.9$ mm)をBCBポリマー(12.8 μm)で挟みこんだ構造である。幅 8 μm のプラズモン導波路は、結合効率 ~ 3 dB, 伝播損失 ~ 2 dB/mm を達成した。

(2) 情報記録グループ

(2-a) 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事を確認した。また、光誘起磁化応答を検討するうえで不可欠となる、GdFeCo 膜の角運動量補償現象に起因する実効的磁気回転比、実行的ダンピング定数の増大効果を確認した。TbFeCo 薄膜の作製も進めた。

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。

(2-b) 超短パルス光利用極時間磁化応答のスペクトロスコピック計測

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。

(2-c) ナノスケールの表面構造を有する記録媒体用テンプレート基板の作成

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。ナノ凹部を有するテンプレートには、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 SiO₂ 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。ナノ凸部を有するテンプレートには、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・作成を行い、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た。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が完了している。

(2-d) テンプレート基板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。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/inch² へと著しく増加した。

(2-e) 近接場光利用記録

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。粒子状媒体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。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、これを明らかにした。

また、基盤：量子理論・計算班の大貫准教授と月 2 回の定期的な検討会を重ね、協力して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. 今年度の成果の意義

(1) 量子情報グループ

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の長距離化に不可欠な量子リピーターを実現するための要素技術の開発を行った。成果 (1-a) では、光通信波長帯における世界最高速の単一光子検出器を用いて、世界最高レベルの量子もつ

れ光子対生成率と純度を実現した。一方、(1-b)の成果は通信波長帯における光子数識別器の量子効率としては世界最高レベルである。これらの成果をもとに来年度は都内の既設光ファイバ回線を利用したフィールド実験を行う予定である。

(2) 情報記録グループ

超高密度高速記録に重要な磁気光学感受率の大きな材料の検討、記録膜の基板技術、近接場利用法について着実に研究を進展した。成果(2-a)では、プロジェクト推進に重要な磁気光学感受率の大きな材料の基礎特性を明確にできた。また、(2-b)で必須装置の導入を進め、今後の研究推進への基盤を固めた。(2-c)、(2-d)では、高密度記録材料としてのナノテンプレート技術を進め、(2-e)では近接場光利用の円偏光利用への足がかりができた。

3. トピックス・共同研究

- 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。
- 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、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。
- 3-3 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、伊藤彰義と塚本新がそれぞれ独立に招待講演予定。
- 3-4 伊藤、塚本は、NDA の自己組織化ナノ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。ナノ微粒子記録媒体の熱造熱伝導解析に関し、伊藤、中川、塚本および基盤：量子理論・計算班の佐甲専任講師との共同執筆論文を発表した。また、中川は近接場光利用に関して基盤：量子理論・計算班の大貫准教授と定期的な検討会を継続している。
- 3-5 井上は単一 CdSe/ZnS 量子ドット試料の作成にあたり大月准教授と共同研究を行った。
- 3-6 井上は導波路を伝搬する表面プラズモンの超伝導ナノ細線への結合に関する計算機シミュレーションの方法について大貫准教授と議論を行った。

4. 主な業績

- (1) 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).
- (2) D. Fukuda, G. Fujii, T. Numata, A. Yoshizawa, H. Tsuchida, H. Fujino, H. Ishii, T. Itatani, S. Inoue and T. Zama, “Photon number resolving detection with high speed and high quantum efficiency”, *Metrologia*, vol. 46, pp. S288–S292 (2009).
- (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.*, **2009**, *103*, 117201-(pp. 1-4).
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 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.

- (7) K. Yoshino, F. Chino, A. Tsukamoto and A. Itoh, "Coercivity of TbFeCo/FePt Grain Composite Films", *J. Magn. Soc. Jpn.* **2009**, 33, 212-215.
- (8) 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.

Information Technology Group

Shuichiro Inoue, Katsuji Nakagawa, Akiyoshi Itho, Arata Tsukamoto, Takeshi Kuwamoto
and Hideomi Hasiba

Ultimate communication security and information storage Our information group is trying to develop two ultimate technologies. One is the ultimate secure communication and another is the ultimate information storage.

Quantum information group has developed high-efficiency entangled photon-pair sources at 1550 nm, photon number resolving detectors with high quantum efficiency and high energy resolution at 1550 nm, 400 nm-wide Si waveguides, photonic crystals of Ti thin layer with square air gaps on a silicone on an insulator substrate, polarization-entangled photon pair sources resonant with a transition in rubidium atom, and surface plasmon-polariton waveguides and couplers. We will combine these technologies to realize quantum repeaters.

On the other hand, a high-speed recording and huge capacity for storage are extremely precious to our society. The phenomenon of a photo-induced magnetization applying a femto-second laser, which was revealed by our members, suggested a possibility to dramatically improve the high-speed recording of information technology. Besides, utilizing nano-technology fabrication for a near-field antenna and recording materials, huge capacity will be achieved. $Gd_x(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x}$ as a rare-earth transition metal alloy film was studied. Optical Parametric Amplifier (OPA), which is supported by the project, was installed to probe the phenomena from 0.5 to 5 eV in energy. Substrates with nano-structured surface were fabricated to improve a high density recording prospects in active collaboration with Supermolecules and Self-Assembly Group. We also analyzed the thermal inter-diffusion of patterned recording media with thermally assisted. The particle structure of the recording media is effective to enhance memory density for the thermally assisted recording. We began to study analyzing the field which was close to electrode when a circular polarized light was exposed for the purpose to effectively utilize the optical induced magnetization as high-speed recording in a local region.

Information Storage A high-speed recording and huge capacity for storage are extremely precious to our society. The phenomenon of a photo-induced magnetization applying a femto-second laser, which was revealed by our members[1], suggested a possibility to dramatically improve the high-speed recording of information technology. Besides, utilizing nano-technology fabrication for a near-field antenna and recording materials, huge capacity will be achieved.

1) Ultra Fast Information Recording To carry out a search for highly susceptible materials to the photo-induced magnetization, all-optical pump-probe system employing an amplified Ti:Sapphire laser was built. It was confirmed that the ultra-fast dynamic behavior was measurable and can extract the damping property by the system, as shown in Fig. 1. $Gd_x(Fe_{87.5}Co_{12.5})_{100-x}$ as a rare-earth transition metal alloy film was fabricated. Optical Parametric Amplifier (OPA), which is supported by the project, was installed to probe the phenomena from 0.5 to 5 eV in energy. Collaborated work with Radboud univ. was awarded in international conference MORIS2009.

2) Ultra High Density Recording Media Substrates with nano-structured surface were fabricated to improve a high density recording prospects in active collaboration with Supramolecules and Self-Assembly Group. A nano-structured substrate was fabricated by self-assemble phenomena of silica nano-particles, on which FePt particles fabricated. The results were presented as an invited talk in international conference MORIS2009. The magnetic characteristics of fabricated magnetic materials on the nano-structured substrate will be analyzed by the high sensitive magnetic force microscope which is supported by the project.

3) Thermally Assisted Recording We analyzed the thermal inter-diffusion of patterned recording media with thermally assisted recording as shown in Fig. 2, which was presented in an international conference and would be published. The particle structure of the recording media is effective to enhance memory density for the thermally assisted recording. The preparation for surface plasmon antenna is in progress for the recording a tiny magnetic domain on magnetic materials. We also begun to study analyzing the filed which was close to electrode when a circular polarized light was exposed for the purpose to effectively utilize the optical induced magnetization as high-speed recording in a local region.

Reference

[1] C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh, and Th. Rasing: Phys. Rev. Lett., **99**, 047601 (2007).

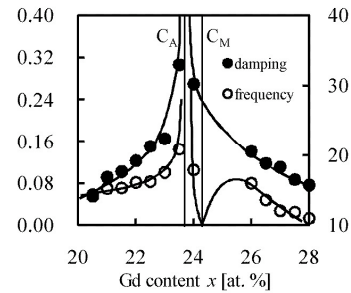


Fig. 1 Compositional dependence of damping parameter and precession frequency f .

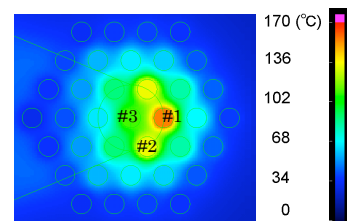


Fig. 2 An example of thermally analysis heated by a near field optical light.

エネルギー班

浅田泰男, 大月穰, 西宮伸幸, 橋本拓也, 松下祥子

太陽光エネルギーの利用に関して, それぞれの要素において将来性のある進展が見られ, 要素の組み合わせ, 他班との共同研究による新しい技術の芽も生まれた。

水の光分解による水素発生に関しては, 新しい作製法によって可能になった, ランタンをドープした酸化チタン薄膜によって, 水の光分解による水素発生 ($10 \mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-1}$) が認められた (ナノ物質・ナノデバイス班, 鈴木)。光合成細菌による水素発生において, 耐水性を付与した水素吸蔵合金に発生した水素を吸収させることで, 水素発生量を 40%増加させることができた。プロジェクトによる共同研究の成果である。

燃料電池材料に関して, 溶液合成法を採用することにより, これまで不可能だったナノスケールでの混合が実現可能になり, 従来物質より特性が優れた高強度インターコネクター材料, 高均質プロトン導電体, 高電気伝導性空気極材料を開発した。例えば, 空気極材料の $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ に関しては, 初めて Ni 含量の多い均一な材料を合成することができ, この材料で最も高い電気伝導率を示した。

フォトニック結晶による色素増感太陽電池の効率向上の機構を解明するために設計した, フルフォトニックバンドギャップ構造体の試作品を, 電子ビームリソグラフィ (ナノ物質・ナノデバイス班, 羽柴) によって作製した。

Energy Technology Group

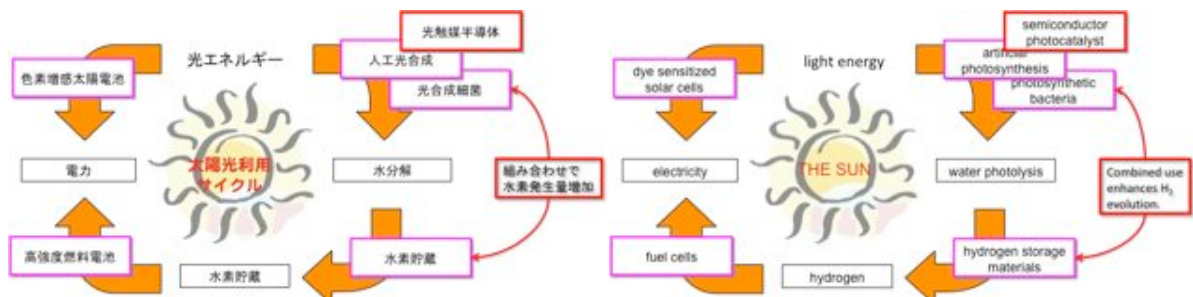
Yasuo Asada, Joe Otsuki, Nobuyuki Nishimiya, Takuya Hashimoto, and Sachiko Matsushita

For the use of solar light energy, an encouraging progress is being made on each aspect. In addition, new development is being made with combinations of respective aspects and collaboration with other groups.

Hydrogen evolution was observed at a high rate of $10 \mu\text{L h}^{-1} \text{cm}^{-1}$ with a highly lanthanum-doped titanium dioxide film, which was made possible by a new fabrication procedure (Suzuki, Nanomaterials and Nanodevices Group). For hydrogen evolution by photosynthetic bacteria, the amount of evolved hydrogen increased by 40% by using a water-proof hydrogen storage material. This is a nice example of collaboration through the project.

For materials for fuel cells, newly employed solution-phase synthesis has made it possible to mix ingredients at the nanoscale, which in turn produced better quality materials than conventional ones, which includes high-strength interconnector materials, highly homogeneous proton conducting materials, and highly conductive air electrode materials. For the air electrode material, the highest conductivity for $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ was recorded owing to the homogeneous mixing at nanoscale.

A prototype of a nanostructure designed to have a full photonic band gap was prepared with electron beam lithography (Hashiba, Nanomaterials and Nanodevices Group) in the aim of revealing the mechanism behind high efficiencies of dye-sensitized solar cells with photonic crystal structures.



医療班

高橋元一郎, 高橋悟, 越永従道, 松本宜明, 福田昇, 加野浩一郎, 永瀬浩喜

目的： 医療班では、物理・化学・情報工学といった基礎研究を癌の治療に役立てることを目的に以下の4つのテーマで研究を進めています。

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（越永・福田・永瀬・松本・大月・上野・渡部・諏訪・青木・王・木村・中井）

このテーマは、薬剤候補となる化学物質を作り出す最初のステップとなる研究です。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しています。以下4つの観点から化合物合成に取り組んでおります。

(ア) DNA 認識有機化合物による癌治療薬、診断薬候補の探索

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います。

(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ています。

(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します。

(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、安全でないと仕えません。薬の動きを調べ、安全性を確認します。

今年度、進展したこと、達成したこと、その意義：

ア) 標的となる遺伝子を見つけるため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。

Nature 458:505-8 2009. Genomics 93:130-9 2009. J Hum Genet 54:450-6 2009. Molec Carcin 投稿中。

イ) DNA 結合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に取り組んでいます。ヒストン修飾阻害剤との複合体、ピロール基への付加技術を開発。

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

ウ) 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、そこで初めて光を発する技術を開発中です。

エ) 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を検討している。動物レベルでの動態・短期安全性が確認されている。

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

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（永瀬・高橋

（元）・照井・草深・高橋（悟）・松本・福田・加野・木村・Rajeev・王・信末・池田・川島・植草・矢野・石橋・小島・青山・大月・渡部・諏訪・中井）協和発酵キリン

がん遺伝子の増幅（がん進行へのアクセラとなる遺伝子が増えること）や癌抑制遺伝子の欠失（がん進行へのブレーキとなる遺伝子が無くなること）はがん細胞に特異的で正常細胞には見られない変化です。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）を合成します。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）ように工夫を加えています。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 という遺伝子が正常に比べ 100 倍以上増えているものがあり、これを最初の標的として基礎実験に取り組んでいます。

今年度、進展したこと、達成したこと、その意義：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、神経芽細胞腫で増幅しています。この領域に DNA 結合化合物を自動合成、複数の化合物で 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し、MYCN 遺伝子配列を認識することが確認されました。また乳癌などの増幅領域 Her2 に対する Her2 癌遺伝子発現抑制化合物も作成しました。

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

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（高橋（元）・石橋・益子・高橋（悟）・照井・草深・越永・斉藤・永瀬・松本・福田・加野・五十嵐・木村・王・Rajeeve・信末・川島・植草・矢野・青山・大月・渡部・諏訪・中井）（佐藤・新富・早川・田中 {量科研}・大庭 {宇都宮大学}）Ravindra Pandey（Roswell Park Cancer Institute）

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プリン（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す。しかし、光のとどく表層性の癌には有効ですが、深部のがんや転移部位には効きません。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します。

今年度、進展したこと、達成したこと、その意義：現在、癌画像診断薬として臨床第二相試験中（人での安全性が確認済み）の化合物をがん細胞に投与後、化合物中の原子の吸収端を用いた単波長放射線照射を行うことで、がん細胞が増殖抑制を起こすことが確認されています。これは、X 線撮影程度の被爆で体の奥に潜む癌細胞を一網打尽にする治療法の開発の可能性を示すもので大変期待されています。また、日本大学発の放射線力学療法用の新規化合物も合成され、同様の実験に取り組んでいます。

4. 遺伝子発現増加を PNA（ペプチド核酸）化合物で認識する診断技術の開発（福田・池田・高橋（悟）・平野・永瀬）

ペプチド核酸（PNA : Peptide Nucleic Acid）は主鎖にペプチド構造を保持した、DNA や RNA に似た構造を持つ分子で、DNA や RNA を配列特異的に認識します。この化合物を用いることで、発現した遺伝子の RNA を認識することが出来ます。疾患に特異的な遺伝子発現はよく知られている現象で、我々は遺伝子発現による疾患診断法の開発を目的としています。最初に、高血圧の原因で比較的頻度が高く診断が困難な原発性アルドステロン症が副腎皮質腫瘍由来であることに着目し、同疾患で発現する CYP11B2 に対する PNA を合成し検討します。

今年度、進展したこと、達成したこと、その意義：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 の発現および実験条件の検討中です。DNA 結合化合物による診断治療は上記 1 から 3 で行っていますが RNA を標的とすることは同化合物ではできません。PNA 化合物はこの点を補うことが出来る可能性を有し、今後期待される研究です。

班としての活動 ポリアミドミーティング 月 1-2 回、研究発表会を行っています。

Medical Technology Group

Motoichiro Takahashi, Satoru Takahashi, Shigemichi Kosinaga, Yoshiaki Matsumoto, Noboru Fukuda, Koichiro Kano and Hiroki Nagase

Molecular Therapy against Cancer

1. Development of Molecules for Cancer Diagnosis and Therapy

Our understanding of functional genetic research associated with cancer therapy used to be based almost entirely on the analysis of random combinations of either multiple- or single-targeted post-transcriptional products. Recent advances in developing a therapeutic strategy against cancer, however, have allowed us to target a specific gene or multiple genes using an antibody and RNAi strategy. It may also be possible to establish another designable multi-targeted approach in a tumor-specific manner by means of pre-transcriptional targets, such as the double-stranded genomic DNA using nucleic acid binding chemicals. The object of this research is, therefore, to develop and evaluate a novel target DNA recognition approach using Pyrrole-Imidazole (PI) polyamide molecules or its conjugates for safe administration, diagnosis and therapy in cancer patients.

2. DNA Binding Molecules for Amplified Oncogene Detection and Silencing

The automatic PI polyamide synthesis system has been established and is providing PI polyamides identifying and down-regulating the target amplified oncogenes for cancer diagnosis and therapy, respectively. For instance, we developed PI polyamide recognizing MYCN gene promoter, where MYCN expression enhancer binding sites are located and frequently amplified in unfavorable neuroblastomas. The molecules successfully downregulate MYCN expression and induce growth inhibition in neuroblastoma cells. Molecules may also visualize MYCN amplified neuroblastoma cells using the PI polyamide conjugated with a fluorescent dye.

3. Development of a Novel Radiation Dynamic Therapy against Cancer Cells in Internal Organs

Photodynamic therapy is a non-invasive therapy injecting a photosensitive drug to the patient, which sensitizes cells to the effects of light and tends to stay specifically in cancer cells. A beam of laser light is then focused on the tumor which kills the cancer cells. The therapeutic approach limits to cancers located on skin or surface of a limited internal organs. Since PDT drug tends to stay only in cancer cells, PDT drug can be used for cancer cell imaging. A PDT chemical, which is under clinical phase II trials as a cancer cell imaging agent, has been tested for radiation induced non-invasive cancer PDT therapy in internal or metastatic cancer cells. A mono-wave length coherent X-ray has induced cell growth inhibition in PDT drug treated cancer cells. This is a promising approach for patients with a metastatic progressive cancer.

4. Peptide Nucleic Acid Molecules for Over-expressed Genes for Disease Diagnosis and Therapy

Peptide Nucleic Acid (PNA) molecule is a nucleic acid analog in which the sugar phosphate backbone of natural nucleic acid has been replaced by a synthetic peptide backbone. PNA molecules have been considered as promising anti-gene and antisense agents for gene silencing and as stable drug delivery molecules for molecular therapy. We will try using this molecule for detection of disease specific mRNA expression and developing a new strategy for differential diagnosis of disease. We focused on primary aldosteronism, which is a curable cause of hypertension and a condition usually caused by adrenal tumors or hyperplasia. We try determining adrenal tumor cells which should express a disease specific CYP11B2 mRNA by using PNA molecules.

Publications: Nature 458:505-8 2009. Genomics 93:130-9 2009. J Hum Genet 54:450-6 2009. Tetrahedron Letters. 50:7288-7292 2009. Biopharm & Drug Dispos 30:81-9 2009. J Chromatogr B 877:1070-6 2009. Bio. Pharm Bull 32:921-7 2009. The Journal of Antibiotics. 62:339-41 2009. Molecular Therapy advance online 2009. Cancer Science in press 2009.

超分子・自己組織班

伊掛浩輝, 伊藤彰義, 大月穰, 塚本新, 松下祥子

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、基盤課題として、「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」をテーマに、社会が持続的に発展をする上で欠かせない重要なテーマについて検討し、さらには本プロジェクトのアウトプットである三本の柱の「情報」、「エネルギー」、「医療」班と連携を密に、超分子・自己組織班独自の新規マテリアルの創製を目指すことにある。以下に各グループの活動内容を列記する。

2. 各グループの研究活動報告

・伊藤・塚本グループ

超高密度記録に関する急激な発展により、1 Tbit/inch² 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/inch² 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。この目的を達成するため、

- 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。

この中で、平成 21 年度は、「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。

・大月グループ

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。具体的には、

- 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
- 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
- 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について検討している。

平成 21 年度は、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について検討し、我々のグループが世界に先駆け、走査トンネル顕微鏡でダブルデッカー錯体の回転を「見る」ことに成功した。

また、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、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、水素生成反応に必要な電子移動

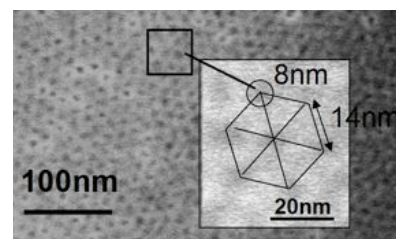
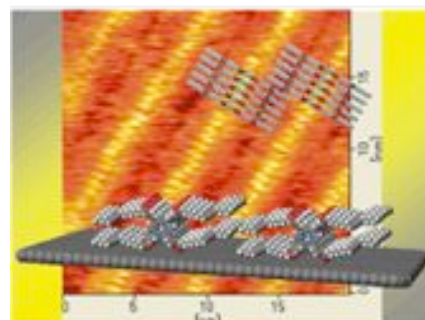


Fig. SEM image of NDA (Nano Dent Array) surface.



が効率よく起こる。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。また、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。

最後に、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。医療班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。

・松下グループ

松下グループでは、自己組織化によって作製される化合物を用いて、色素増感型太陽電池の効率向上を目指している。

平成 21 年度は、太陽電池の効率向上に必要な、入射光を閉じ込めるコアシェル型コロイド結晶を計算により発見し学会で報告し、また、電気化学インピーダンス測定により、発光閉じ込めによる効率向上に関して、フォトニック結晶の光抑制効果が寄与する可能性があることを明らかにした。

これらの研究成果は、国内外において注目されており、平成 21 年度では、依頼講演が 4 件あり、うち 1 件は、日本学術振興会 分子ナノテクノロジー第 174 委員会第 31 回研究会からで、また 1 件は韓国ハニャン大学からの依頼であった。その他、国際学会 4 件、国内学会 4 件は学部 4 年生並びに修士 2 年生によるものであり、本学学生への教育効果が非常に大きいことが窺える。

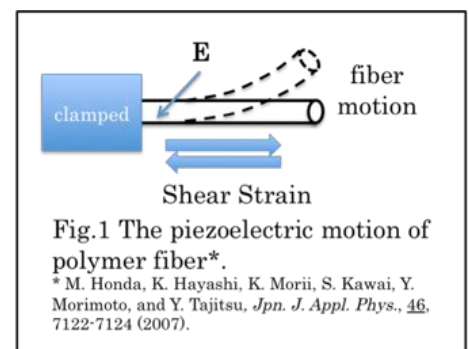
班内の研究交流として、本年度は、油水界面における自発的張力変動の現象解明について伊掛グループとの綿密な共同研究並びにディスカッションを行った。松下グループで発見したクロロベンゼンによる自発変動の活性化に対しモデルを提唱することができ、本テーマに関しては国際学会発表 2 件、国内学会発表 2 件を本学修士課程大学院生と学部生が行う予定であり、研究活動による教育的意義を十分に図ることができるものとする。

・伊掛グループ

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、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。

PLLA 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、高次構造で、かつ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。

平成 21 年度では、低環境負荷材料の創製を見据え、デンプンなどの微生物分解によって得られる 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 の合成を試み、目的とする PLLA の合成に成功した。



Supramolecules and Self-Assembly Group

Hiroki Ikake, Akiyoshi Itoh, Joe Otsuki, Arata Tsukamoto, and Sachiko Matsushita

The goal of the supramolecules and self-assembly group is to develop advanced technologies on nanomaterials and nanostructures and to supply these technologies to the application-oriented groups, *i.e.*, the information, energy, and medical groups, thus strongly promoting networking among these groups on diverse fields.

ナノ物質・ナノデバイス班

鈴木薫, 高野良紀, 浅井朋彦, 岩田展幸, 羽柴秀臣, 橋本拓也, 望月章介, 茶園茂

研究紹介

1. 研究目的

ナノ物質系として、「超分子」、「フォトニック結晶」、「高分子配列」、「生体分子モーター」、「二次元層状物質」、「ナノカーボン」、「広バンドギャップ半導体」、「ヘテロ構造半導体」、「量子ドット」、「金属接合単分子」等を対象として、化学合成、自己組織化、ナノ構造転写、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、物性計測実験と量子力学理論によるモデル構築、計算とが一体となって光・量子物性を解明する。このナノ物質系と光・量子融合領域の科学的解明を共通基盤として、本研究の重点課題として推進する。情報、エネルギー、医療に利用するための、機能材料、計測法、理論、シミュレーション法を開発する。さらに、新規フォトニック材料、高温超伝導材料、光ガス（酸素、水素）貯蔵／放出材料、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。

2. 研究計画

ナノ物質： ①電子回折、放射光X線回折による高温・各種ガス下での精密結晶構造解析を実施し、微小な結晶構造の変化や相転移が電気特性や磁気特性に与える影響を解明し、【エネルギー班】の高強度燃料電池材料を中心とした材料の高機能化のための構造制御の指針を明らかにする。②超伝導体が見つかった、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を作成し、元素置換や電子ドーピングによってより高い超伝導転移温度を目指し、超伝導発現機構を解明する。この物質群について物質構造、電子構造、機能の相関を解明する。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。③金属酸化物ナノ粒子における紫外光に誘起された欠陥生成・価数変化を伴った酸素の解離吸着・会合脱離現象を光学的手法によって解明し、光制御酸素貯蔵・放出デバイスを開発する。

ナノデバイス： 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、カーボンナノチューブやナノロッドを平面や立体的に配線する技術を確認する。②主要なナノ構造形成技術として利用されるプラズマについて、分光トモグラフィ法によるプラズマの空間構造の瞬時定量可視化を実現し、プラズマ生成・制御法を確認する。③磁化プラズマにおける量子光学現象を実証し【量子理論・計算班】と協力して、量子光学の未解決問題を解明する。④ヘテロ構造半導体を用いた半導体または超伝導半導体量子ドットを組み込んだ THz 帯光プラズマ励起量子ビットデバイスを開発し、【情報班】の量子情報デバイスに応用する。⑤近接場光技術、単一光子検出技術をもつ【情報班】とも協力し、究極のナノデバイスである生体分子モーターが一方向だけに運動する機構を一分子ナノ計測技術で解明する。

3. 研究の進展と達成度及び意義

鈴木らの成果：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(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 のヘビードーピング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ー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。

高野の成果：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次々に見出されてきており、現在では鉄系超伝導体として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。高野は、このような物質群において、 LaOFeAs と同一の結晶構造を持つ $\text{La}_{1-x}\text{OFeP}$ および $(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F})\text{FeAs}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}$) に着目した。2006 年に LaOFeP の T_c は約 4 K であると報告されたが、その後の研究では、 LaOFeP 自身の T_c に 0 から 7K 程度とばらつきがみられていた。そこで、その原因を明らかにするために、キャリア密度に最も大きな影響を与えると考えられる La の欠損した試料を作成し、その効果について調べた。その結果、これまでに報告されている T_c のばらつきは、試料の非化学量論性によるものであることがわかった。また、 $(\text{SrF})\text{FeAs}$ 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て超伝導になると考えられている。高野の作製した $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F})\text{FeAs}$ の T_c は 26K であり、従来報告されている値に比べて若干低かったが、超伝導応用に対して重要な上部臨界磁場の評価を行った。その結果、 T_c における上部臨界磁場の温度勾配 (dH_{c2}/dT) は -1.4T/K であり、0K における上部臨界磁場は約 26T という非常に高い外挿値を得た。さらに、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F})\text{FeAs}$ に関しては、 $(\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{F})\text{FeAs}$ が約 30K で超伝導を示すことを見出した。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。

浅井の成果：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 系薄膜の生成などに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、放電領域より加速・射出されることを特徴とし、プラズマを容易に超音速に加速することが可能であり、プラズマ生成部と反応炉を分離することで、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、上記成膜法について、カナダ・Plasmionique 社との間で商業化の検討を開始した。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。今年度は真空紫外分光器の導入を終え、VUV 領域における分光計測と、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、また閉じた閉じ込め配位を有することから、プラズマ温度を上昇させることによる EUV 光源などへの応用が期待されている。今年度、RMF アンテナ中に磁気回路を形成することによるプラズマの生成効率の向上を実現し、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)。

岩田の成果：i) 石英基板上の Co/Mo 触媒を用いて、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。特定のカイラリティを選択成長させるために、自由電子レーザーを成長中に照射した。Raman 散乱スペクトルより、特に 800nm、1400nm の FEL 照射が効果的であった。照射しない場合、金属、半導体、両者の SWNT が混在して成長し、15 種類のカイラル指数の可能性を示唆していた。800nm-FEL では、(14, 0), (10, 6), (9, 7), (11, 4), (10, 5) の 5 種類、1400nm-

FEL では、(14, 0), (10, 6), (9, 7) の 3 種類で、すべて半導体的性質を持つ SWNT が成長した。FEL 照射のカイラリティ制御の可能性を示す結果となった。ii) 金電極(ソース・ドレイン電極)をスパッタした SiO₂/Si 基板を、溶媒にトルエンを用いた C₆₀ 飽和溶液に、浸漬し 1mm/s の速度でディッピング成膜した。あらかじめ、基板表面と金電極表面をそれぞれ、親水処理、疎水処理し、C60 結晶成長を制御した。基板(親水性)、金電極(疎水性)の場合、長さ約 100 nm の針状 C60 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 C₆₀ 粒子が金電極上にも成長した。一方、基板(疎水性)、金電極(親水性)の場合、基板表面上で C₆₀ の析出量が大幅に減少したが、金電極上では、粒子と針状の C₆₀ が析出し、NL-C₆₀ の一つが金電極間を架橋した。表面処理した基板にディッピングするだけで、非常に簡単に針状 C₆₀ 結晶をソース・ドレイン電極間に架橋させることができた。iii) Cr2O3 は電気磁気効果を示す物質であり、Cr スピン配列を電界によって制御できる。積層した強磁性金属のスピン配列を、界面での磁気的交換相互作用を通して、電界によって制御するために、Cr2O3 のエピタキシャル膜を作製した。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 Cr₂O₃ 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。iv) パルスレーザー堆積(PLD)装置を用いて LaFeO₃/CaFeO₃ 超格子を作製した。作製した超格子は CaFeO₃(CFO)を 7units、LaFeO₃(LFO)を 7units 交互に成膜し、それを 14 回繰り返した ((CFO)₇(LFO)₇)₁₄ である。RHEED 像、XRD 回折、逆格子マッピングにより、2 次元平坦性を示す結晶性の良い超格子構造が成長したことを確認した。SrTiO₃(STO) (103) 周辺の逆格子マッピングより、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。一方、STO(113)周辺の逆格子マッピングより、CFO[100]、CFO[010] // STO[110] の 2 種類の配向関係が存在し、twin が成長していることがわかった。CFO の twin は 4 層成膜後から成長し酸素欠損を伴う CaFeO_{2.5} が原因であることは、CFO 単層膜の成膜結果よりわかっている。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。

羽柴の成果：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：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ッセンスを測定し、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。2. 分子ローターの電極操作：ガラス基板上に 50nm 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。100MHz 帯測定系の構築。

橋本の成果：「健やか未来の創造」のため、環境に優しく高エネルギー変換効率を持つ固体酸化物型燃料電池素子を 600°C 以下で作動させることに挑戦する。このために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した。本年度は従来物質よりも特性が優れた材料の合成に成功した。具体例としては高強度インターコネクター材料である La_{1-x-y}Ca_xSr_yCrO₃、均質な水素イオン導電体 BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ}、高電気伝導度を持つ LaFe_{1-x}Ni_xO₃ の合成に成功した。次年度はこれらを使用した燃料電池の作製を試みる。

望月の成果：今年度はこれまでに酸化セリウム CeO₂ 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 CeO₂-ZrO₂ 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, ZrO₂, NiO-ZrO₂ 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。

茶圓の成果：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。

以上のように各々の研究成果は今年度の研究目的を概ね達成する結果を得ている。次年度からはこれらの研究成果を組み合わせ、新規な応用やデバイス化に向けた研究を推進する。

4. アピール・トピックス

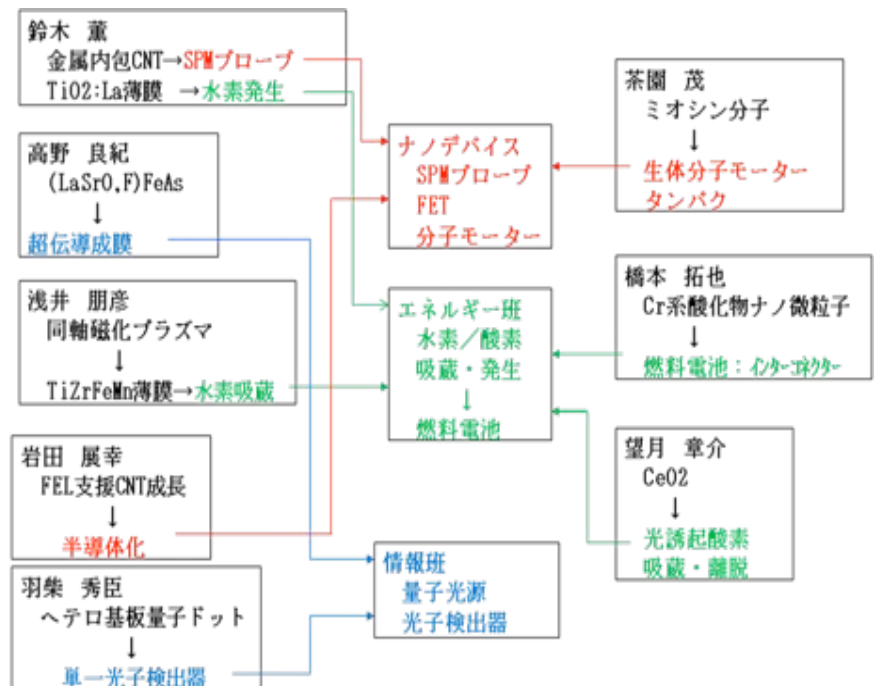
- 1) 浅井が磁化同軸ガンを応用した成膜法を開発し、カナダ・Plasmionique 社との間で商業化の検討中である。
- 2) 浅井が無力配位プラズモイド合体を応用した短波長光源の開発を行い、国内優先件主張出願、2009 年 7 月「磁化同軸プラズマガンによる小型極端紫外光源」を出願した。
- 3) 高村絢子が 2009 年放電学会年次大会優秀ポスター発表賞を「フレッシュプラズマジェットの発生とバイオメンブレン重合への応用」において受賞した。

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鈴木が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、羽柴や【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、鈴木が成膜した可視光照射型水素発生触媒膜と組み合わせる。また、望月が開発した光誘起酸素吸蔵・離脱材料や橋本が開発した Cr 系酸化物ナノ微粒子をインターコネクターとして燃料電池デバイスへの応用を目指す。

③ 鈴木が開発した金属内包カーボンナノチューブや岩田が開発したカイラリティ制御半導体/導体カーボンナノチューブをセンサーや電界効果トランジスタなどへデバイス化する。茶圓のバイオモーターとの融合を探索する。



Nanomaterials and Nonodevices Group

Kaoru Suzuki, Yoshiki Takano, Tomohiko Asai, Nobuyuki Iwata, Hideomi Hashiba,
Takuya Hashimoto, Shigeru Chaen and Shosuke Mochizuki

1. Summary

This group aims at fabrication of nanomaterials and nanodevices for high functional applications such as electric circuits, biosensor, superconductors, EUV light source, field effect transistor, quantum dot terahertz single photon detector, solid oxide fuel cells, new photo-memory, and bio-nanomotor by using fundamental techniques of nano-process, fabrication of nano-materials, analysis of nano-level structure and analysis by nano-technique.

2. Achievement

Prof. K. Suzuki : 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 TiO₂ target. It was measured to yield about $10 \mu\text{l/h} \cdot \text{cm}^2$ hydrogen gas from TiO:La(70 at%) film under visible light (Xe lamp, AM1.5, 100 mW/cm^2) irradiation.

Prof. Y. Takano: Since the discovery of high T_c superconductivity in $(\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ in 2008, many researches on the iron-based superconductors have been carried out. Before this second superconductivity fever, it was reported that $(\text{LaO})\text{FeP}$ became superconducting at about 4 K. However, several research groups reported different T_c in $(\text{LaO})\text{FeP}$. Thus, the electrical properties of $(\text{LaO})\text{FeP}$ is still controversial. Takano has considered that the stoichiometry of the sample is important to determine the electrical properties. Then, he has prepared single phase samples of $\text{La}_{1-x}\text{OFeP}$ using the special heat treatment and measured their structural, electrical and magnetic properties. These results indicated that the off-stoichiometry in $(\text{LaO})\text{FeP}$ is the origin of the scattering of T_c . Takano has succeeded to prepare almost single phase samples of $(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F})\text{FeAs}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}$). The superconducting transition temperature T_c of $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F})\text{FeAs}$ is 26.1 K. The value of the temperature derivative of the upper critical magnetic field (dH_{c2}/dT) at T_c is -1.4 T/K and the estimated value of H_{c2} at 0 K becomes 26 T. Takano has firstly succeeded to prepare superconducting $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F})\text{FeAs}$. The superconducting transition temperature T_c of $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F})\text{FeAs}$ are about 30 K. The evaluation of its superconducting properties is under progress.

F.T. Lec. T. Asai : 1. Development of high-speed film deposition technique by magnetized coaxial plasma gun; MCPG has been applied for new metallic thin 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 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 force-free equilibrium called “spheromak” in the conductive metallic chamber. Counter injection of spheromaks is followed by magnetic reconnection event which heats the plasma itself by dissipation of magnetic energy into plasma energy. This new technique for light source has been tested by vacuum UV spectroscopy and possibility for 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 of light source and reaction chamber. High efficiency technology by the application of magnetic circuit has been developed and patent application has been prepared. (Collaboration with Dr. M. Inomoto, University of Tokyo)

F.T. Lec. N. Iwata is studying : i) The SWNTs were grown by alcohol chemical vapor deposition (ACVD) method on quartz substrate with Co/Mo catalysts. In order to grow SWNTs with specific chirality, free electron laser (FEL) was irradiated during growth. From the results of Raman spectra, the irradiation of 800nm and 1400 nm FEL was effective. Possible chiral indices, that included both of metallic and semiconducting SWNTs growth, of approximately 15 without FEL irradiation was reduced to 5, which was semiconducting (14,0), (10,6), (9,7), (11,4), (10,5) indices in the case of 800 nm-FEL, and to 3, which was also semiconducting (14,0), (10,6), (9,7) indices in the case of 1400 nm-FEL. Those results revealed that the FEL irradiation was effective method to control chirality of SWNTs. ii) Gold (source and drain electrodes) sputtered SiO₂/Si substrate was dipped with a speed of 1mm/s from C60 saturated toluene solution. In advance of the dipping, the surface of the substrate and Au electrodes was treated into hydrophilic or hydrophobic. Needle like C60 crystal grew on substrate along the dipping direction, and C60 particle grew on Au electrode with the treatment of hydrophilic substrate and hydrophobic Au electrode. In the case of hydrophobic substrate and hydrophilic Au, needle like C60 crystal bridged the gap between Au electrodes. A combination of surface treatment and simple dipping technique achieve the growth of the bridged needle like C60 crystal between Au electrodes. iii) A ferromagnetic domain can be controlled by a spin direction of Cr ion at the interface in ferromagnetic metal / Cr₂O₃ multilayer. Considering a magnetoelectric effect of Cr₂O₃, the ferromagnetic domain is controllable by a electric field applied to the Cr₂O₃. Single crystal Cr₂O₃ thin film is required for the ferromagnetic domain controllability. From the results of XRD, SPM, RHEED, Cr₂O₃ thin films epitaxially grew on r-, a-, c-cut sapphire substrate. iv) LaFeO₃(LFO)/CaFeO₃(CFO) superlattice was grown by pulsed laser deposition (PLD) method. The superlattice was alternate growth of 7 units of CFO and LFO, and that was repeated for 14 times. From the results of RHEED, XRD, reciprocal space mapping (RSM), superlattice was grown with good quality and two-dimensional smooth surface. The RSM around STO(103) showed that in-plane lattice of the superlattice was compressed to fit to that of substrate. The appearance of satellite peaks indicated that the superlattice was also formed. From the results of RSM around STO(113), CFO grew with twin with the relationship of CFO[100], CFO[010] // STO[110]. The twin started to grow after 4 layer growth, which was confirmed by RHEED and XRD in the CFO monolayer. The full width at half maximum of 0.07° at (002) Bragg reflection of superlattice revealed a good quality growth of the film.

Assis. H. Hashiba: Directed Single Photon Emission from CdSe Quantum Dots by TiO₂ Photonic Crystals and Si Waveguides is studying. 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.

Prof. T. Hashimoto : For development of new solid oxide fuel cells (SOFC) operated below 600 °C, development of new materials is investigated in this study. In order to develop new materials, preparation method employing liquid phase mixing, which can be regarded as nano-scale mixing, has been examined. At present, promising materials such as La_{1-x-y}Ca_xSr_yCrO₃ with mechanical high strength, uniform BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} and high electrical conducting LaFe_{1-x}Ni_xO₃ have been discovered.

Prof. S. Mochizuki : The photoluminescence properties of different pristine CeO₂ 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 O₂ on the specimen surface, while that observed in O₂ gas is explained as a photo-induced dissociative adsorption of O₂ on the specimen surface. The photoreduction is accompanied both by a valence number change of cerium ions (Ce⁴⁺→Ce³⁺) and by oxygen defect formation. Such reversible photo-induced phenomena of CeO₂ 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)CeO₂(1-x)ZrO₂. 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 ZrO₂ have been clarified in detail for bulk, ceramics and nanocrystal specimens.

Prof. S. Chaen : 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-bleaching resistant properties.

量子理論・計算班

石田浩, 大貫進一郎, 佐甲徳栄, 藤川和男, 山崎恒樹

量子理論・計算班では、ナノ物質と光との相互作用を量子理論および大規模計算に基づいて解明することを主題としており、(i) 様々な形状・大きさのナノ物質が様々な波長・パルス幅を持つレーザー光と相互作用をする複雑な物理化学的状況を、適切な理論モデルを構築して記述すること、(ii) 第一原理量子計算やマルチスケール電磁シミュレーション等の大規模計算を用いて、光とナノ物質の相互作用の結果起こる特徴的な現象を解明すること、そして、(iii) 実験グループとの協調によって、量子情報処理や量子通信のためのナノデバイスの原理の基礎付けを行うことを目的としている。具体的には、大貫グループと山崎グループはナノ物質が存在する条件下での電磁波の振る舞いを解析し、佐甲グループは少数自由度の量子系のエネルギー構造と電磁応答を調べ、石田グループは大自由度系の電子物性を明らかにする。そして藤川グループは量子論の基礎原理を掘り下げることにより、量子デバイスの基礎付けを行う。

本年度の各グループの成果は以下の通りである。

大貫グループ

平面電磁パルスが微小金属球に入射した場合について、数値逆ラプラス変換法を用いてプラズモンモードの過渡解析を行った。提案手法は、計算精度の制御が容易で、信頼性の高い数値計算が可能である。数値解と厳密解との比較を行い、両者が計算精度の範囲で完全に一致することを確認した。また、超高速並列演算性能が注目されている Cell Broadband Engine(Cell/B.E.)と 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、一般的に利用される CPU での計算に比べて、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。さらに、散乱体が端点を有する場合に超高精度な電磁界解析が可能なモード解析法を開発し、本手法は計算精度の予測が可能であり、必要とする精度で誤差を制御できることが示された。

山崎グループ

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、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。

佐甲グループ

人工原子におけるエネルギー準位構造を統一的に理解することを目的として、同一軌道配置における状態間のエネルギー順序を規定するフントの規則について、これが成り立つメカニズムを解明した。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。

石田グループ

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 クラスターを用いた。計算結果から、強相関ヘテロ構造の電子構造においては、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。

藤川グループ

電磁場を量子情報の分析に応用する際には、スピン等と比していわゆる連続的な変数を扱うことが必要になる。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研究がなされてきたが、本当に定量的な証明というものは存在しなかった。藤川は最近この問題に取り組み、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を解明した。不確定性関係は量子論の基礎とな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はなされていない。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。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。この主張に基づいてモデル系について詳細な数値分析を行うことによつて、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が明らかとなった。

班としての活動

セミナーの開催

量子理論・計算班では今年度、外部から研究者を招聘し以下のセミナーを開催した。

講演者：齋藤 結花 博士 (大阪大学工学研究科フロンティア研究センター)

題目：近接場ラマン分光：最近の話題

期日：平成 21 年 7 月 1 日(水) 16 時 40 分より

場所：日本大学理工学部 駿河台校舎 1 号館 131 室

講演者：板倉 隆二 博士 (日本原子力研究開発機構 レーザー物質制御グループ)

題目：高強度レーザー場中の化学反応

期日：平成 21 年 11 月 16 日(月) 16 時 40 分より

場所：日本大学理工学部 駿河台校舎 1 号館 CST ホール

共同研究および研究打ち合わせ

大貫-山崎：高精度電磁界解析法の開発: S. Ohnuki, R. Ohsawa, and T. Yamasaki, “EM Scattering from Rectangular Cylinders with Various Wedge Cavities and Bumps,” IEICE Trans. Electron. (in press).; S. Ohnuki, T. Mochizuki, and T. Yamasaki, “Error Prediction of the Point Matching Method for EM scattering from a Conducting Rectangular Cylinder,” IEEEJ Trans., vol. 129, no. 10, 2009.

大貫-中川(情報班)：微小金属球におけるプラズモンモードの過渡解析ナノアンテナの設計・製作: H22 科研費申請; 平成 21 年度に実施した勉強会：20 回 (4/9, 4/14, 4/21, 4/28, 5/12, 5/19, 5/26, 6/2, 6/13, 6/30, 7/23, 8/4, 8/28, 9/5, 9/29, 10/14, 11/10, 12/3, 12/16, 12/24)

大貫-伊藤(情報班)：光直接制御の実証・記録媒体の製作: H22 科研費申請

大貫-塚本(情報班)：光直接制御の実証: H22 科研費申請

大貫-大月(超分子・自己組織班)：ナノ電極の電界分布の解析: H22 科研費申請

Quantum Theory and Computation Group

Hiroshi Ishida, Shinichiro Ohnuki, Tokuei Sako, Kazuo Fujikawa and Tsuneki Yamasaki