

(様式1)

国際共同研究事業
国際化学研究協力事業
平成28年度実施計画書

平成28年3月1日

共同研究代表者

所属機関・部局 東京工業大学・資源化学研究所

職・氏名 教授・彌田^{いよだ}智一^{ともかず}

1. 研究課題名 (和文) 金属ナノ構造表面および配列体に近接した分子・高分子の電子構造・振動ダイナミクス

(英文) Electronic and Vibrational Dynamics of Molecules and Polymers in Close Proximity to Nanostructured Metal Surfaces and Arrays

2. 共同研究実施期間

平成26年9月1日 ~ 平成29年8月31日(3年0ヶ月)

(注) 本計画書は、受託機関を通して電子データにて提出してください。

5. 共同研究参加者

(1) 日本側参加者* (代表者を除く)

| 氏名 | 所属研究機関・職名 | 専門及び本研究における役割 |
|------------------|---------------|-----------------|
| ■ 彌田グループ | | |
| 長井 圭治 | 東京工業大学・准教授 | 有機半導体光触媒 |
| 三宮 工 | 東京工業大学・講師 | 材料物性、プラズモニクス |
| 山口 章久 | 東京工業大学・博士研究員 | 液体金属ナノ構造材料 |
| 三治 敬信 | 東京工業大学・博士研究員 | π 共役系高分子 |
| 河内 岳大 | 東京工業大学・博士研究員 | ナノ接合・機能性高分子 |
| 日比 裕理 | 東京工業大学・博士研究員 | リビング重合反応 |
| 野瀬 啓二 | 東京工業大学・博士研究員 | 高分子材料化学 |
| 野地 克哉 | 東京工業大学・修士課程学生 | ポリカルバゾール連鎖重縮合 |
| 藤原 太郎 | 東京工業大学・修士課程学生 | バイオテンプレート技術 |
| 田中 拓男 (新) | 理化学研究所・准主任研究員 | メタマテリアル、プラズモン物性 |
| ■ 藤井グループ | | |
| 藤井 正明 | 東京工業大学・教授 | レーザー分光・IR 測定 |
| 酒井 誠 | 岡山理科大学・教授 | 顕微分光システム |
| 渡瀬 五常 | 東京工業大学・修士課程学生 | 顕微レーザー分光 |
| ■ バツハグループ | | |
| Martin Vacha | 東京工業大学・教授 | 単分子計測・顕微蛍光解析 |
| 平田 修造 | 東京工業大学・助教 | 光化学、有機半導体 |
| Lukasz Bujak | 東京工業大学・博士研究員 | 単分子計測・顕微蛍光解析 |
| 成島 魁至 | 東京工業大学・博士課程学生 | 顕微蛍光分析 |
| 鈴木 啓章 (新) | 東京工業大学・修士課程学生 | 顕微蛍光分析 |

* 新規の共同研究で申請書から新たに参加者を追加する場合、または、継続の共同研究で前年度から新たに参加者を追加する場合は、追加する参加者に (新) のマークをつけてください。

(2) 米国側参加者* (代表者を含む)**

| 氏名 | 所属研究機関・職名 | 専門及び本研究における役割 |
|-----------------------|--|-----------------|
| ○Piotr Piotrowiak | Rutgers University・Professor | 分光測定・米国側代表者 |
| Laura Fabris | Rutgers University・Assistant Professor | 金属微粒子・ナノロッド作製 |
| Deirdre M. O' Carroll | Rutgers University・Assistant Professor | FETD・FDTD等の理論計算 |
| Zhang Gong | Rutgers University・PhD student | 色素分子配置 |
| BinXing Yu | Rutgers University・PhD student | 表面プラズモン理論計算 |

* 継続の共同研究で前年度から新たに参加者を追加する場合は、追加する参加者に (新) のマークをつけてください。

** 米国側代表者の氏名の前に、「○」のマークをつけてください。

6. 本年度実施計画の概要

※ 申請書の内容を踏まえて、日本語にて記入してください。

※ 経費との関連がわかるように具体的に記入してください。

(プログラム構想) 本研究は、金属プラズモニック構造基板に配置された分子・高分子・タンパク質のナノ金属増強電場下にある分子励起状態の電子・振動ダイナミクス of 解明を目的としている。日米(東工大と Rutgers 大)を跨ぐ多様な材料化学 3 グループと多様な高速分光計測 3 グループからなる国際連携チームを編成し、独自に開発してきた基盤技術を融合することにより本目的を達成する。光エネルギー変換、光触媒、および光エレクトロニクスに基盤となる周期的なナノ構造化金属や金属微粒子 アレイをプラズモニック構造基板とし、基板上に配置された分子の金属界面に形成する増強電場との相互作用に基づく特異な光学特性とそのダイナミクスの解明を実現するあたらしい材料設計と光学計測を確立する。

平成 28 年度は、発足後 1 年 6 ヶ月～2 年 6 ヶ月にあたる本国際共同研究の中核的成果を期待する時期である。具体的な研究計画を以下に記す。

【彌田グループ】

① 共通サンプル提供：

本国際共同研究チームの共通“お試し”サンプルとして、金属ナノドット・ロッドアレイ基板の規則性・量産性向上と個別対応を引き続き丁寧に行い、若手研究者や東工大グループ内も含めた共同研究の促進をはかる。現時点で、Vacha グループより銀ナノドットアレイ基板、0' Carroll グループよりシリカナノロッドアレイ基板などの依頼がある。

② Fabris グループとの共同研究：

彌田グループ修士学生の Fabris グループへの留学(2015.12-2016.4)で始まった「金ナノ粒子ダイマーの連結部位のホットスポット蛍光増強」に関する共同研究は、彌田グループで再実験の後、表面増強ラマン散乱(SERS)による金ナノ粒子二量化過程の追跡が容易な ethynyl 基をもつ連結分子を加え、系統的なデータ取得を完了したので、データ解析を通じて平成 28 年度早期に共著論文を発表する予定である。

③ 0' Carroll グループとの共同研究：

彌田グループ修士学生の 0' Carroll グループへの留学(2015.11-2016.2)で始まった π 共役系高分子を活性層とする ISMI 導波路の角度依存光学測定による表面プラズモンポラリトン(SPP)モードに関する予備的知見に基づき、主鎖方向およびその直交方向に遷移双極子モーメントをもつ π 共役系高分子の配向解析・制御と SPP カップリングについて共同研究を継続する。得られた予備データの解析、彌田グループで貢献できる導波路内の配向解析など学生の再留学も視野に、共同研究を進める。

④ 金ナノロッド付設透過ナノチャンネルデバイスの作製：

金ナノロッドアレイ基板の作製プロセスにおいて、ブロックコポリマーテンプレート膜に包埋された金ナノロッドアレイを基板から剥離、自立膜化させることができる。これは、金ナノロッド周囲に円筒状ポリエチレンオキシドドメインが透過チャンネルとして機能する。透過物質を蛍光や SERS 追跡できるスマートメンブレンとして、Vacha グループの単分子蛍光イメージングを用いた共同研究を進める。さらには、ナノリアクターとしての膜内物質変換のその場 SERS 追跡システムについても検討する。

⑤ 分子傾斜構造を導入したナノ構造化金属プラズモニック基板の特性評価：

平成 27, 28 年度に、彌田グループが作製したレドックス活性傾斜構造分子について、Piotrowaik グループが溶液内光誘起電子移動について、分子傾斜構造に起因する特異な電子輸送を明らかにした(共著論文投稿中)。平成 28 年度は、この分子傾斜構造をナノ構造化金属プラズモニック基板上に構築し、分子配列に基づいた表面プラズモンの変調を目指す。

【Vacha グループ】

⑥ Förster エネルギー移動のプラズモン増強：

単一粒子暗視野イメージングと単分子蛍光分光を用いて、金ナノロッドに結合したドナー・アクセプター色素間の Förster エネルギー移動について、プラズモン増強場の効果を検討する。金ナノロッドに対する入射レーザー偏光面を調整により、長軸遷移プラズモンの選択的励起を行う。すでに予備実験とシミュレーションより、 10^2 程度のエネルギー移動のプラズモン増強を確認している。Fabris グループ作製の金ナノスターなど微細構造をもつ金ナノ粒子を対象に、0' Carroll グループの理論シミュレーションによる共同研究を行う。

⑦金ナノ粒子表面増強電場の超解像マッピング：

アンサンブル測定では解析困難な、Fabris グループ作製の微細構造をもつ複雑な金ナノ構造体近傍の表面局在プラズモンの増強場マッピングを超解像レベルで検討する。基板上の金ナノ構造先端に拡散する色素分子の蛍光増強を注意深く時空間追跡する。表面局在プラズモンの近傍色素の蛍光強度は増強されるので、その増強領域の超解像解析を行う。原理的には、数十 nm 解像度で増強場マッピングが可能である。

⑧蛍光アップコンバージョンのプラズモン増強：

三重項-三重項消滅による蛍光アップコンバージョンにおいて、金あるいは銀ナノ構造の表面局在プラズモンは、ドナー分子の吸収増強、ドナー分子からアクセプター分子への三重項エネルギー移動効率の向上、アクセプター分子からのアップコンバージョン蛍光の増強が期待される。上記⑥⑦の結果は、蛍光アップコンバージョンの各要素過程のプラズモン増強効果を含んでいる。これを明らかにするために、彌田グループ作製の基板上の規則配列金属ナノ構造およびナノ粒子配列に、DNA 二重らせんを結合させ、アクセプター分子の領域選択的インターカレーションを利用した対象分子-表面の距離制御を精密に行う。また、単一粒子顕微分光スペクトルを用い、銀ナノワイヤメッシュ構造に搭載した蛍光アップコンバージョン材料の蛍光特性評価を行う。

【藤井グループ】

⑨金ナノロッドアレイ表面 SAM 膜の分子配向評価

彌田グループが作製した金ナノロッドアレイ基板上の Au-C≡C-X 結合による自己組織化単分子膜の振動和周波光検出超解像赤外分光イメージングを行い、偏光依存性測定から基板局所部分における自己組織化単分子膜の分子配向性について検討する。

⑩金属強結合分子励起状態ダイナミックスの解明

彌田グループおよび Fabris, O'Carroll グループが作成したプラズモニック構造基板-分子・高分子システムに対して、Piotrowiak グループがフェムト秒顕微蛍光計測により基板局所部分における電子ダイナミックスの観察を担当し、藤井グループが高感度赤外超解像顕微鏡測定により振動ダイナミックスの観察を担当する。両者の結果を比較検討することによって、強結合分子励起状態ダイナミックスの詳細な解明を押し進める。

上記の研究計画に加えて、東工大チームの若手研究者主導による共同研究の提案があり、東工大チームとして積極的に支援推進する。

⑪光応答分子を用いたナノプラズモニック光スイッチ作製とSTEM-CLによるダイナミックスの観察 三宮工（彌田グループ）、平田修造（Vachaグループ）、酒井誠（藤井グループ）

上記の研究を具体的に推進するため、これまでに購入した装置（ソースメータ、UVレーザー等）の維持費や既存の計測装置・顕微鏡類・偏光入射角度依存測定付属装置等のアクセサリ類、アップグレード費・修理費を「消耗品費」「その他」に計上した。

平成28年度は、本研究の中核的成果を期待する時期でもあり、彌田、藤井グループでは、それぞれ関連分野の学会にて研究成果発表を行うために「国内旅費」を計上した。

平成27年度には、日本にて東京工業大学主催のICC Meetingを開催し、日米両グループのメンバーが集結し、研究の経過報告および情報交換を行い、成果発表に向けた今後の研究方針について議論した。平成28年度には、11月頃Rutgers大学チーム主催のICC meetingを米国で開催する予定で、日本側参加者が出席予定のため「外国旅費」を計上した。

また、平成26年度より実施している学生短期派遣（彌田グループよりFabrisグループへ4ヶ月（上記③）およびO'Carrollグループへ3ヶ月（上記④））に続き、若手スタッフや学生の短期派遣を通じた国際共同研究の推進を継続する。6月にはVachaグループにPiotrowiakグループより研究員の短期受入を検討している。12月頃には、彌田グループよりRutgers大学に修士課程学生を短期派遣し、導波路内の配向解析などを推進する予定のため「外国旅費」を計上した。

また平成27年度に引き続き、Vachaグループでは顕微蛍光分析・蛍光特性評価が専門のDr. Lukasz Bujak氏を雇用し、彌田グループでは分子傾斜構造を導入したナノ構造化金属プラズモニック基板の特性評価を行う研究補助員（RA）の雇用を引き続き検討する。

日本側3チームの事務局を彌田チームに設置しているため、業務委託手数料を事務員雇用などに充てる予定である。

7. 本年度経費総額* 16,500 千円* 研究経費と業務委託手数料の合計を記入して下さい。

(単位：千円)

| 研究経費 | | | | | | | 業務委託 手数料 |
|-------|-------|------|-------|-------------|-----------|-------------------------------------|-------------|
| 設備備品費 | 消耗品費 | 旅費等 | | 人件費・ 謝金等 | その他経 費 | 外国旅 費・人件 費・謝金 等に係る 消費税* | |
| | | 国内旅費 | 外国旅費 | | | | |
| 0 | 4,000 | 400 | 5,600 | 4,500 | 500 | 本学にて 別途負担 | 1,500 |

* 外国旅費・人件費・謝金等に係る消費税を本経費から支出しない場合は、その理由等を「外国旅費・人件費・謝金等に係る消費税」欄に記入してください。

* 委託費の上限は申請額に基づき、次のとおりとします。

- ・平成 23 年度以前の採択課題・・・2,000 万円/年（うち事務委託手数料は、研究経費に対し 10%以内）
- ・平成 24 年度以降の採択課題・・・研究経費 1,500 万円/年に、研究経費に対し 10%以内の事務委託手数料を加えた額

| 翌年度所要見込額 | 翌々年度所要見込額 | 3 年度後所要見込額 | 左の欄は該当する場合のみ記入してください。 (単位：千円) |
|----------|-----------|------------|----------------------------------|
| 3,300 | | | |

* 委託費の上限は申請額に基づき、次のとおりとします。

- ・平成 23 年度以前の採択課題・・・2,000 万円/年（うち事務委託手数料は、研究経費に対し 10%以内）
- ・平成 24 年度以降の採択課題・・・研究経費 1,500 万円/年に、研究経費に対し 10%以内の事務委託手数料を加えた額

| 研究計画全体必要額 | 2 年度目以降の場合は、前年度までの執行済額も含めて記載してください。 (単位：千円) |
|-----------|--|
| 48,199.8 | |

* 研究計画全体必要額の上限は申請書記載の額とします。

8. 設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、その他経費

| | 細目 | 金額 (単位：千円) | 積算内訳 |
|---------|-----------|---------------|----------------------------|
| 設備備品費 | なし | 0 | |
| | 計 | 0 | |
| 消耗品費 | 試薬・研究材料 | 2,000 | @50×40 式 |
| | レンズ類 | 1,000 | @200×5 式 |
| | 顕微鏡アクセサリ類 | 1,000 | @100×10 式 |
| | 計 | 4,000 | |
| 人件費・謝金等 | 博士研究員雇用 | 3,500 | @500×7ヶ月×一人 (Lukasz Bujak) |
| | 研究補助員雇用 | 1,000 | @100×10ヶ月×一人 (RA：未定) |
| | 計 | 4,500 | |
| その他経費 | 装置修理費 | 500 | @500×1 式 |
| | 計 | 500 | |

備考：

- ① 細目は設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、その他経費（「通信費（切手・電話等）」「運搬費」「印刷費」等（手引 8-8 参照）の別に記入してください。
- ② 設備備品費、消耗品費、人件費・謝金等、については、「積算内訳」の欄に品名または人物名、単価および数量を明記してください。

9. 交流計画

(a) 日本側参加者（代表者を含む）の国内出張計画

| 出張者 (氏名) | 出発地 (都市名) | 用務先 (都市名) | 旅行期間* | 用 務 (用務先・用務内容) | 経費負担** |
|-------------|--------------|--------------|-------------|---------------------|--------|
| 彌田 智一 | 横浜市 | 神戸市 | 5月頃、 3日間 | 神戸市・高分子年次大会成 果発表 | 有 |
| 野地 克哉 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 藤井 正明 | 横浜市 | 神戸市 | 9月頃、 3日間 | 神戸市・分子構造討論会成 果発表 | 有 |
| 酒井 誠 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 渡瀬 五常 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |

* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

** 本経費使用予定の有無を記入すること

(b) 日本側参加者（代表者を含む）の米国への渡航計画

| 出張者 (氏名) | 出発地 | 用務先 (都市名) | 旅行期間* | 用 務 (用務先・用務内容) | 経費負担** |
|--------------|-----|-----------------|---------------|--|--------|
| 彌田 智一 | 横浜市 | 米国（ニュー ーアーク） | 11月頃、 5日間 | ラトガーズ大学・ Rutgers 大チーム主催の ICC meeting に参加 | 有 |
| 長井 圭治 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 三宮 工 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 河内 岳大 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 田中 拓男 | 和光市 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 藤井 正明 | 横浜市 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 酒井 誠 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 渡瀬 五常 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| Martin Vacha | 東京都 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 平田 修造 | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| Lukasz Bujak | 同上 | 同上 | 同上 | 同上 | 有 |
| 藤原 太郎 | 横浜市 | 米国（ニュー ーアーク） | 12月頃、 3ヶ月間 | ラトガーズ大学・ 短期共同研究 | 有 |

* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

** 本経費使用予定の有無を記入すること

(c) 日本側参加者（代表者を含む）の米国以外の国への渡航計画*

| 出張者 (氏名) | 出発地 | 用務先 (国名・都 市名) | 旅行期間** | 用 務 (用務先・用務内容) | 経費負担*** |
|-------------|-----|---------------------|--------|-------------------|---------|
| なし | | | | | |

* 外国出張の渡航先は原則として、米国のみを渡航先とします。ただし、当該共同研究の研究成果発表を目的とする学会等への出席や、フィールドワーク等で当該第三国へ行くことが必須である研究上の理由がある場合に限り、米国以外の国を訪問することは可能です。

** 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」

*** 本経費使用予定の有無を記入すること

(d) 米国側研究者の来日計画

| 出張者 (氏名) | 用務先 | 旅行期間* | 用 務 (用務先・用務内容) |
|-----------------------|--------|--------------|-------------------------------|
| Rutgers 大学研究員 (未定) | 東京工業大学 | 6月頃、 約3週間 | Martin Vacha 研究室・共同研究打合せおよび実験 |

* 旅行期間の欄の記入例：「6月頃、10日間」