

国際共同研究事業
国際化学研究協力事業
平成27年度実施報告書

平成28年4月7日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

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 智一

1. 事業名 国際共同研究事業国際化学研究協力事業
2. 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
3. 共同研究実施期間（全採用期間）
平成26年9月1日～平成29年8月31日（3年0ヶ月）
4. 研究参加者
(1) 日本側参加者 22名 (2) 米国側参加者 5名
5. 主要な物品購入状況（一品又は一組若しくは一式の価格が50万円以上のもの）

物品名	仕様 型・性能等	数量	単価(円)	金額(円)	設置研究機関名
360nm UV レーザー	(株) サンプラス・CW : 100mW	1	1,879,200	1,879,200	東京工業大学

備考：50万円以上の物品を購入等した場合のみ記入してください。

6. 人件費使用状況

氏名	金額	雇用期間	専門および本研究における役割
Lukasz Bujak (研究員)	2,154,962 円	平成 27 年 11 月 16 日～ 平成 28 年 10 月 31 日	単分子計測・顕微蛍光解析
間嶋 裕 (研究補助者)	493,002 円	平成 27 年 8 月 1 日～ 平成 27 年 12 月 31 日	二量体金粒子を用いた増強蛍光
野瀬啓二 (研究補助者)	557,935 円	平成 27 年 10 月 1 日～ 平成 28 年 2 月 29 日	π 共役系高分子の特性評価および合成

備考：研究者及び専門技術員・研究補助者を雇用した場合のみ記入してください。
雇用期間の欄の記入例：「平成 25 年 6 月 1 日～平成 27 年 5 月 31 日」

7. 渡航実施状況

(a) 日本側参加者（代表者を含む）の国内出張

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	生駒市	1月12～16日、5日間	奈良先端科学技術大学 他・第3回 ICC Meeting 参加	無
長井 圭治	横浜市	生駒市	1月12～15日、4日間	同上	無
VACHA MARTIN	東京都内	生駒市	同上	同上	有
山口 章久	横浜市	生駒市	1月12～16日、5日間	同上	無
河内 岳大	横浜市	生駒市	同上	同上	無
酒井 誠	横浜市	生駒市	同上	同上	有
三宮 工	横浜市	生駒市	同上	同上	有
間嶋 裕	横浜市	生駒市	1月12～14日、3日間	奈良先端科学技術大学・第3回 ICC Meeting 参加	有
渡瀬 五常	横浜市	生駒市	同上	同上	有
藤原 太郎	横浜市	生駒市	同上	同上	無

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

** 本経費使用予定の有無を記入すること

(b) 当該年度に米国を訪問した日本側参加者

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**
-------------	--------------	--------------	-------	-------------------	--------

間嶋 裕	横浜市	ニューアーク	4月1～5日、5日間	ラトガーズ大学・共同研究 打合せ、共同実験	有（年度またぎ）
彌田 智一	横浜市	ニューアーク	6月17～20日、4日間	ラトガーズ大学・第2回 ICC Meeting 参加	無
長井 圭治	横浜市	ニューアーク	6月17～21日、5日間	同上	無
三宮 工	横浜市	ニューアーク	6月15～20日、6日間	同上	有
藤井 正明	横浜市	ホノルル	12月14～22日、9日間	Hawaii Convention Center・ Pacifichem 2015 参加	有
酒井 誠	横浜市	ホノルル	12月14～22日、9日間	同上	有
渡瀬 五常	横浜市	ホノルル	12月14～20日、7日間	同上	有
VACHA MARTIN	東京都内	ホノルル	12月15～20日、6日間	同上	有
野地 克哉	横浜市	ニューアーク	11月28～2月26日、91日間	ラトガーズ大学・共同研究打 合せ、共同実験	有
藤井 正明	横浜市	ベンチュラ他	1月14～23日、10日間	Four Points Sheraton・ Gordon Research Conference 参加	有
長井 圭治	横浜市	ニューアーク	2月25日、1日間	ラトガーズ大学・共同研究打 合せ	無
藤井 正明	横浜市	サンディエゴ	3月12～18日、7日間	San Diego Convention Center・251 st ACS National Meeting 参加	有

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」

** 本経費使用予定の有無を記入すること

(c) 当該年度に米国以外の国を訪問した日本側参加者*

出張者 (氏名)	出発地 (都市名)	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10～19日、10日間」（現地到着日～現地出発日）

*** 本経費使用予定の有無を記入すること

(d) 当該年度に受入れた米国側参加者

出張者 (氏名)	用務先	旅行期間*	用 務
Mr. Binxing Yu (ラトガーズ大学)	東京工業大学 Vacha グループ	6月4日～8月12日、70日間	0' Carroll グループ作製の Au ナノ粒子/ π 共役系高分子/金薄膜からなるプラズモンポラリトン導波路デバイスの単一粒子光散乱と増強蛍光に関する博士課程学生による国際共同研究

* 旅行期間の欄の記入例：「6月10～19日、10日間」（来日日～離日日）

8. 研究実施状況

※ 申請書の内容および当該年度実施計画書の「6. 本年度実施計画の概要」と対応させつつ、当該年度の研究の実施状況を簡潔に日本語にて記入してください。

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・振動ダイナミクスの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 27 年 4 月 24 日に、東京工業大学にて東工大彌田・Vacha・藤井 3 グループ参加の第 1 回 ICC チームミーティングを行い、各グループより研究進捗状況の報告および平成 27 年度の研究戦略について討議した。(Photo1, 2)

○平成 27 年 6 月 18 日には、ラトガーズ大学 Piotr Piotrowiak 研究室にて、第 2 回 ICC Meeting を開催し(参加者:Rutgers 大学側、Piotrowiak、Fabris、O' Caroll ほか学生 3 名;東工大側、彌田、長井、三宮)、研究報告およびチーム内共同研究のアサイメントを行った。(Photo3)

○平成 27 年 6 月～8 月には、Rutgers 大学 O' Caroll グループより BinXing Yu 氏が、東工大 Vacha グループに短期滞在し、金属ナノ粒子の表面プラズモン増強電場下の有機色素の単分子計測に関する博士課程学生による国際共同研究を行った。

○平成 27 年 9 月 23 日には、4 月に引き続き東京工業大学にて第 2 回 ICC チームミーティングを開催し、研究報告および今後の研究方針について討議した。

○平成 26 年度に実施した学生短期派遣(彌田グループより Fabris グループ、4 ヶ月)に続き、平成 27 年 11 月下旬より彌田グループ修士課程学生を、O' Caroll グループに短期派遣し、 π 共役系高分子薄膜を有する ISMI 導波路を用いた光学測定による表面プラズモンポラリトンの双極子配向依存性の検討を行った。

○平成 27 年 12 月に開催された Pacificchem2015 (ハワイ)にて、藤井と Piotrowiak が Chemical Imaging: Frontiers of Spatio-Temporal Resolution と題するシンポジウムを主催した。また、同会議にて、酒井、Vacha らが研究成果の発表を行い、会議中に Piotrowiak らと検討ミーティングを行い、情報交換および研究討議を行った。(Photo4)

○平成 28 年 1 月 13～15 日、奈良先端科学技術大学院大学にて、第 3 回 ICC Meeting を行い(参加者:Rutgers 大学側、Piotrowiak、Fabris、O' Caroll ; 東工大側、彌田、長井、三宮、山口、河内、Vacha、酒井、学生 3 名)、研究の経過報告およびディスカッションを行った。(Photo5, 6)

○以上の ICC 活動について、ホームページを開設し、随時更新を行った。

ホームページ : <http://ime.res.titech.ac.jp/GlobalExchange/icc.html>



Photo1



Photo2



Photo3



Photo4



Photo5



Photo6

【彌田グループ】

○6月より、本研究の共通サンプルとして、金属ナノドットアレイ基板およびナノロッドアレイ基板のサンプル提供を開始した。すでに、Piotrowiak グループ、0' Carol1 グループ、Vacha グループから次々と共同研究課題の提案とその仕様に応じた改善要望が寄せられ、フォローアップ研究と改善サンプルの送付を行っている。今後も規則性・量産性を向上させ、さらなる有効活用をはかる。

○彌田グループ修士学生の Fabris グループへの短期派遣でスタートした「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、派遣学生の修士論文研究として、Fabris グループとの共著論文に向けた検討を行った。

○彌田グループ修士学生の 0' Carol1 グループへの短期派遣で始まった 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検討を行った。

○平成 27 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、Piotrowiak 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)。今後は、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。

○業務委託手数料については、日本側 3 チームの事務局を彌田チームに設置し、事務員雇用の人件費に充当する予定であったが、経費の効率使用および事務員の新規採用を見送ったことなどから残額が発生したため、1,300,200 円を返還した。

【Vacha グループ】

○平成 27 年度は金属ナノ粒子の表面プラズモンと有機色素との相互作用を 1 粒子レベルで詳細に検討するために、幅広い蛍光性物質を対象にできる UV レーザー (360nm) を導入した。また、平成 27 年 11 月より、顕微蛍光分析・蛍光特性評価が専門の Dr. Lukasz Bujak 氏を雇用した。

○0' Carol1 グループ作製の Au ナノ粒子/ π 共役系高分子/金薄膜からなるプラズモンポラリトン導波路デバイスの単一粒子光散乱と増強蛍光の研究に着手した。特に、短期滞在した Binxing Yu (0' Carol1 グループ博士課程学生) は、 π 共役蛍光分子からの増強蛍光の観測に成功し、それが搭載した金ナノ粒子によるプラズモンモードによる増強電場によるものと証明し、現在データ解析と論文作成を行っている。

【藤井グループ】

○本研究にて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する評価法の確立を目的として、彌田グループ作製の本共同研究共通サンプルの金ナノロッドアレイ基板表面にフェニルアセチレン分子を自己組織化させた Au-C \equiv C-Ph 基板を対象に、振動和周波光検出超解像赤外イメージングを行い、金表面に配位したアセチレン分子の分子配向に関する予備データを得た。H28 年度は偏光依存性測定を適用し、分子配向に関する詳細な情報を得るとともに、フェニルアセチレンに様々な置換基を導入した Au-C \equiv C-X 自己組織化基板に対して同様の測定を行い、分子配向における置換基効果についての知見を得る。彌田グループが進める分子グリッド配線技術の表面開始・表面停止重合の根幹となる知見を期待している。

○彌田グループのバイオテンプレート技術に用いるらせん形状藻類スピルリナの超薄切片を作製し振動和周波光検出超解像赤外イメージング法を検討した。光合成色素の強力な蛍光バックグラウンドが障害となったが、金ナノ粒子添加など蛍光消光処理の検討を続けている。

9. 研究発表（平成 年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計（ 6 ）件 うち査読付論文 計（ 5 ）件

相手国研究代表者との共著の有無*	著者名	論文標題			
	Akihisa Yamaguchi, Yu Mashima, Tomokazu Iyoda	Reversible size control of liquid metal nanoparticles under ultrasonication			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Angew. Chem. Int. Ed.	有	54	2015	12809-12813
	著者名	論文標題			
	Hideaki Komiyama, Tomokazu Iyoda, Takanobu Sanji	Metal nanodot arrays fabricated via seed-mediated electroless plating with block copolymer thin film scaffolding			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Nanotechnology	有	26	2015	395302
	著者名	論文標題			
	Takehiro Kawauchi, Yuki Oguchi, Keiji Nagai, Tomokazu Iyoda	Conical gradient junctions of dendritic viologen arrays on electrodes			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Scientific Reports	有	5	2015	11122
	著者名	論文標題			
	M. Miyazaki, R. Ohara, K. Daigoku, K. Hashimoto, J. R. Woodward, C. Dedonder, C. Jouvét, and M. Fujii	Electron-Proton Decoupling in Excited State Hydrogen Atom Transfer in the Gas Phase			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	Angew. Chem. Int. Ed.	有	54	2015	15089-15093
	著者名	論文標題			
	酒井誠, 藤井正明	赤外超解像顕微鏡法			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	高分子	無	64	2015	588-589
	著者名	論文標題			
	酒井誠	赤外顕微鏡によるがん細胞の生体反応計測技術			
	雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
	光学	有	38	2015	344-349

〔学会発表〕 計（ 20 ）件 うち招待講演 計（ 9 ）件

発表者名	発表標題		
Masaaki Fujii	Vibrational spectroscopy on partial peptides SIVSF of adrenaline receptor		
学会等名	発表年月日	発表場所	
251 st American Chemical Society National Meeting	2016年3月14日	San Diego, CA, USA	
発表者名	発表標題		
Masaaki Fujii (招待講演)	Picosecond Time-Resolved IR/NIR Spectroscopy on Intra-Cluster Structural Dynamics		
学会等名	発表年月日	発表場所	
Molecular & Ionic Clusters on Gordon Research Conference	2016年1月18日	Ventura, CA, USA	
発表者名	発表標題		
Y. Watase, K. Ushio, M. Fujii, and M. Sakai	Orientation-sensitive IR imaging of feather β -keratins by a VSFG-detected IR super-resolution microscopy		
学会等名	発表年月日	発表場所	
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	2015年12月16日	Honolulu, Hawaii, USA	
発表者名	発表標題		
M. Fujii and M. Sakai (招待講演)	Vibrational imaging by two-color infrared microscope		
学会等名	発表年月日	発表場所	

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	2015年12月16日	Honolulu, Hawaii, USA
発表者名	発表標題	
Makoto Sakai (招待講演)	Observation of molecular orientation of human hair α -keratin fibers by a VSFG detected IR super-resolution microscopy	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	2015年12月15日	Honolulu, Hawaii, USA
発表者名	発表標題	
Martin Vacha (招待講演)	Molecular-level study and control of conformation and photophysics in conjugated molecular complexes	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015)	2015年12月16日	Honolulu, Hawaii, USA
発表者名	発表標題	
Tomokazu Iyoda (招待講演)	Nano/micro scale materials templated from block copolymers, algae, and proteins	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 16th Ries-Hokudai International Symposium "JUTSU"	2015年11月10日	Sapporo, Japan
発表者名	発表標題	
彌田智一 (招待講演)	Molecular Grid Wiring toward Molecular Circuitry	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME2015)	2015年10月21日	Yokohama, Japan
発表者名	発表標題	
彌田智一 (招待講演)	Playing 3D Templates in Nano/Micro Scales - Block Copolymer, Algae, Diatom, and Protein -	
学会等名	発表年月日	発表場所
iCeMS International Symposium Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter	2015年9月25日	Kyoto, Japan
発表者名	発表標題	
渡瀬五常、牛尾公平、藤井正明、酒井誠	赤外超解像顕微鏡法による羽毛 β -ケラチンの分子配向イメージング	
学会等名	発表年月日	発表場所
第9回分子科学討論会	2015年9月19日	東京工業大学大岡山キャンパス, 大岡山
発表者名	発表標題	
牛尾公平、渡瀬五常、藤井正明、酒井誠	VSFG検出赤外超解像顕微鏡法による毛髪 α -ケラチンの分子配向イメージング-各振動モードにおける偏光依存性の測定-	
学会等名	発表年月日	発表場所
第9回分子科学討論会	2015年9月19日	東京工業大学大岡山キャンパス, 大岡山
発表者名	発表標題	
河内岳大、小口有希、長井圭治、彌田智一	金電極上にレドックス活性分子を傾斜配列した自己組織化膜の作製	
学会等名	発表年月日	発表場所
第64回高分子討論会	2015年9月16日	東北大学, 仙台市
発表者名	発表標題	
彌田智一、山口章久、八木優子、虎島史歩、鎌田香織、込山英秋、三治敬信	分子回路工学をめざした分子グリッド配線技術	
学会等名	発表年月日	発表場所
第64回高分子討論会	2015年9月15日	東北大学, 仙台市
発表者名	発表標題	

山口章久、込山英秋、八木優子、彌田智一、三治敬信	高分子重合グリッド配線の表面増強ラマン分光による評価		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第64回高分子討論会	2015年9月15日	東北大学, 仙台市	
発表者名	発表標題		
八木優子、込山英秋、山口章久、彌田智一、三治敬信	ブロックコポリマーテンプレート法により作製した金ナノロッドアレイの光学特性		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第64回高分子討論会	2015年9月15日	東北大学, 仙台市	
発表者名	発表標題		
渡瀬五常、牛尾公平、藤井正明、酒井誠	Orientation-sensitive IR imaging of feather β -keratins by a VSFG-detected IR super-resolution micro-spectroscopy		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第53回生物物理学会年会	2015年9月15日	金沢大学角間キャンパス, 金沢	
発表者名	発表標題		
牛尾公平、渡瀬五常、藤井正明、酒井誠	Orientation-sensitive IR super-resolution imaging of human hair α -keratins -Polarization dependency measurements-		
学会等名	発表年月日	発表場所	
第53回生物物理学会年会	2015年9月14日	金沢大学角間キャンパス, 金沢	
発表者名	発表標題		
Tomokazu Iyoda (招待講演)	Playing Templates in Nano/Micro Scales:Block Copolymer and Coiled Algae		
学会等名	発表年月日	発表場所	
The Netherlands 3rd Core to Core Program Conference / 4th imec Handai International Symposium	2015年6月29日	Eindhoven, the Netherlands	
発表者名	発表標題		
渡瀬五常、牛尾公平、藤井正明、酒井誠	VSFG検出赤外超解像顕微鏡法を用いた羽毛 β -ケラチンの赤外分光イメージング～Amide I バンドの偏光依存性測定～		
学会等名	発表年月日	発表場所	
平成27年度日本分光学会年次講演会	2015年6月1日	東京工業大学大岡山キャンパス, 大岡山	
発表者名	発表標題		
彌田智一 (招待講演)	かたちの機能を創るテンプレート材料化学 ～高分子ナノ相分離とバイオテンプレート技術～		
学会等名	発表年月日	発表場所	
ナノファンクショナルマテリアルシンポジウム	2015年5月13日	岡山大学, 岡山市	

【図書】 計 (0) 件

相手国研究代表者との共著の有無*	著者名	出版社		
	書名	発行年	総ページ数	

*相手国研究代表者との共著がある場合は○、相手国研究代表者との共著であり論文内に事業名を明記している場合は◎と記入した上で、明記されている箇所(頁、巻頭、巻末等)を記入。

*足りない場合は適宜行を追加して下さい。