

I 金属・半導体ナノ粒子の合成と物性

Preparation and Characterization of Nanoparticles

佐藤井一・八尾浩史・田島裕之

Sato, S., Yao, H., Tajima, H.

物質のサイズがナノメートルの大きさになると、その電子状態に変化が起こるため、種々の物性が変化する。このサイズ効果がどのように発現され、物質の形状や化学種に対してどのように依存するのかを調べるため、金属（金・銀など）や無機半導体（シリコン・ゲルマニウムなど）を主な対象としてナノメートルサイズの粒子を作成する様々な技術を開発している。また電気物性や光学物性の観点から各種サイズ効果を詳細に解明すると共に高機能化を目指し、来たるべきナノサイズ素子時代の一翼を担うべく徹視的な物質系の基礎研究を行っている。

II ナノ粒子組織体・分散系の物性

A Study on Nanoparticle Assemblies and Dispersions

佐藤井一・八尾浩史

Sato, S., Yao, H.

微小な金属ナノ粒子や半導体粒子を水や有機溶媒に分散すると、液体の種類や粒子の表面状態に応じて分離沈降したり、均一に分散したり、特別な条件下ではナノ粒子結晶（超格子）を生成すると共に、その組織化・分散化の状態に応じてコロイド分散液の色調が変化する。更には、場合によっては光や熱、電場をトリガーにして粒子集合形態が1次元、2次元、3次元へと変化する。このような粒子系の集合構造の変化の原因とその物性を光学的、電氣的、磁氣的な手段を駆使して研究している。特に、ナノ粒子が分散している溶媒の電解質濃度や温度、蒸発速度などを調節しながら気液界面や固体基板上でナノ粒子を一様膜、あるいは2次元超構造体、3次元粒子結晶体に集合させる方法を開発している。

III 有機ナノ・メゾスコピック超分子構造

Nano/Mesoscopic Supramolecular Structures of Organic Aggregates

八尾浩史

Yao, H.

ある種の有機 π 電子系機能色素分子は、自己組織的に規則正しい分子配列を持つ高次会合体（J

会合体・H 会合体) を形成し、その分子間相互作用・電子状態の非局在化を反映した特徴的な分光特性を示すと共に、メゾスコピックサイズの超分子構造を取る。また、積極的なボトムアップの手法によって色素分子をナノ構造化すれば、バルク状態とは異なった相互作用に起因した新たな光学特性（特に発光特性）の発現・サイズ効果も期待できる。我々は、有機分子の高次会合体やそのナノ粒子が有する特徴的なモルフォロジー・超分子的構造・分子配列、更にはそれらと光学機能との相関について、様々なマイクロスコピックな手法（顕微蛍光/偏光観察・原子間力顕微鏡・光散乱・電子顕微鏡など）を駆使して研究を行っている。

IV 不斉ナノ物質の機能性に関する研究

Physicochemical Properties of Chiral Nanomaterials

八尾浩史

Yao, H.

キラルな有機分子で表面保護された金属ナノクラスターの不斉光学応答は、表面配位子と量子サイズ効果が発現する領域にある金属コアの双方の影響を受けるため、通常のもとは著しく異なっている。我々は、金属ナノクラスターのキラル化学の確立とその基礎学理の解明・展開を柱として、立体化学的に系統性を持ったキラル配位子を用いての光学活性金属ナノクラスターの精密合成・表面変換・不斉誘導・電子状態解明を目指し、種々の顕微鏡法や分光法を駆使して研究を行っている。これらの研究は、ナノからサブナノ領域における新しいキラル化学・制御手法を提供するものであると考えている。

V 光 CELIV 法に関する研究

Studies on Photo-CELIV measurements

田島裕之・佐藤井一

Tajima, H., Sato, S.

光 CELIV 法は、サンドイッチ型接合デバイスに光照射で光キャリアを生成し、生じたキャリアを電場で抽出するという実験手法である。この実験は、解析法、実験手法を含めて世界的に注目されているが、われわれは極低温での実験を通して、基礎的な解析手法を確立した。現在この実験手法を有機薄膜太陽電池に適用し、励起子挙動の解明を目指した研究を進めている。

VI 有機薄膜デバイスの磁場効果に関する研究

Studies on magnetic field effects in organic thin film devices

田島裕之・佐藤井一

有機薄膜デバイスの磁場効果は、有機スピントロニクスとして世界的に注目されている現象である。この現象は、交換相互作用がゼロに近い電荷移動励起子、ポーラロン対における一重項-三重項転換速度が磁場に依存すること、に起因するとされている。この現象を解明すべく、磁場中における CELIV 法の実験を行っている。

VII 変移電流法を用いた電荷注入障壁に関する研究

Studies on charge injection barrier using displacing current measurement technique

田島裕之・佐藤井一

Tajima, H., Sato, S.

有機薄膜の電荷注入障壁の決定は、これまで光電子分光あるいは逆光電子分光を用いて行われてきたが、実デバイスを用いて電荷注入障壁を決定する手法を考案した。この手法は、LUMO への電子注入と HOMO へのホール注入の両方を調べることができることに加えて、装置自体も簡易で応用範囲が広いという特色がある。この手法を発展させるために、各種試料に対する実験を行っている。

VIII 有機伝導体および強相関電子系に関する研究

Studies on Organic Conductors and Strongly Correlated Electron System

田島裕之

Tajima, H.

鉄フタロシアニン分子は、分子が持つ4回対称性のために、軌道磁気モーメントの消失が起こっていないという特異的な性質を持つ分子である。この分子からなる有機伝導体においては、巨大負磁気抵抗、自発磁化、異方的磁化率など、各種の異常な磁気電導特性を示す。この物質の物性を調べるための各種実験を現在展開中である。

発表論文 List of Publications

- I-1 S. Sato (招待講演) : Group IV semiconductor nanocolloids produced by bandgap-controlled etching: Influence of quantum size effect on the etching and optical properties, EMN Meeting on Quantum Technology/ Energy Materials Nanotechnology, Abstract Book pp.36-37 [Cover page 掲載] (北京、2015. 4)
- I-2 S. Sato, T. Dobashi, S. Matsuda : Mercaptosuccinic acid modified silicon particle inks:

- Production, structural and electrical characterization, *Chem. Eng. J.* **268** (2015) 356–361
- I-3 田中一生・佐藤井一・田島裕之：チオール保護シリコンナノ粒子の表面エステル化、Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路、2015. 12)
- I-4 名古屋渉・佐藤井一・田島裕之：溶液処理で作製した多孔質シリコン膜の電氣的性質、Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路、2015. 12)
- II-1 P. Ruello, A. Ayouch, G. Vaudel, T. Pezeril, N. Delorme, S. Sato, K. Kimura, V. E. Gusev : Ultrafast acousto-plasmonics in gold nanoparticle superlattices, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 174304 [6 pages]
- III-1 福井千晃・八尾浩史： π -Conjugated poly(p-phenylene) polyelectrolyte nanoparticles: Synthesis and spectroscopic characterization, Asian Conference on Colloid and Interface Science 2015 (ACCSI2015) (長崎、2015. 11)
- III-2 福井千晃・八尾浩史：ポリイオン会合に基づく π 共役高分子ポリ(*p*-フェニレン)ナノ粒子の作製:発光特性とそのサイズ効果、Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路、2015. 12)
- III-3 八尾浩史 (依頼講演) 光機能性有機ナノ粒子 -- イオン会合法・強発光化・サイズ依存性 --、大阪市大理学部談話会セミナー (大阪、2015. 5)
- III-4 Hiroshi Yao, Chiaki Fukui : π -Conjugated Polymer Nanoparticles synthesized by Nanoagglomeration via Polyion Association, 9th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2015) (Bordeaux、2015. 9)
- III-5 Hiroshi Yao, Tomohito Funada : Size-Dependent Rigidity of Ion-based Organic Nanoparticles manifested by Enhanced Fluorescence of Malachite Green Nanoparticles、14th Conference on Methods and Applications in Fluorescence (MAF-14) (Würzburg、2015. 9)
- III-6 C. Fukui, H. Yao : Fluorescent π -Conjugated Polymer Nanoparticles: A New Synthetic Approach based on Nano-Agglomeration via Polyion Association, *J. Mater. Res.* (Focus Issue: Soft Nanomaterials), **30** (2015) 10–18
- III-7 T. Funada, T. Hirose, N. Tamai, H. Yao : Organic Nanoparticles of Malachite Green with Enhanced Far-Red Emission: Size-Dependence of Particle Rigidity, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 11006–11013
- IV-1 白津太助・八尾浩史：Azobenzene-thiol-protected Ag Nanoparticles: Synthesis, Surface Photoisomerization and Related Optical/Magneto-optical Properties、Asian Conference on Colloid and Interface Science 2015 (ACCSI2015) (長崎、2015. 11)
- IV-2 白津太助・八尾浩史：チオレート保護金属ナノ粒子の磁気光学応答・表面マグネトプラズモン、Cat-on-Cat 新規表面反応研究センターシンポジウム 2015 (姫路、2015. 12)
- IV-3 八尾浩史：表面保護二元金属ナノクラスターの合金構造の解明と不斉光学応答、分子・物質合成プラットフォーム 平成 26 年度シンポジウム (名古屋、2015)

- IV-4 八尾浩史 (招待講演) : 表面保護金属ナノクラスターのキラル機能 : 合成・構造・不斉光学応答とそのメカニズム、シンポジウム モレキュラー・キラリティー2015 (早稲田、2015.6)
- IV-5 Hiroshi Yao (招待講演) : Chiral Ligand-Protected Bimetallic Nanoclusters: How does the Metal Core Configuration Influence the Nanocluster's Chiroptical Responses?、アメリカ材料学会 2015 MRS Spring Meeting & Exhibit (Symposium PP) (San Francisco、2015.4)
- IV-6 Hiroshi Yao : Chiral Ligand-Protected Bimetallic Nanoclusters: How does the Metal Core Configuration Influence the Nanocluster's Chiroptical Responses?、*MRS Proceedings* (Gold-Based Materials and Applications), **1802** (2015) mrss15-212548
- IV-7 Ryota Ueno, Hiroshi Yao : Influence of Surface Protonation-Deprotonation Stimuli on the Chiroptical Responses of (*R*)-/(*S*)-Mercaptosuccinic Acid-Protected Gold Nanoclusters, *Chem. Lett.*, **44** (2015) 171–173
- IV-8 H. Ito (昭和大), K. Hasegawa (マイテック), Y. Hasegawa (マイテック), T. Nishimaki (琉球大), K. Hosomichi (昭和大), S. Kimura (昭和大), M. Ooba (昭和大), H. Yao, M. Onimaru (昭和大), I. Inoue (遺伝研), H. Inoue (昭和大) : Silver Nanoscale Hexagonal Column Chips for Detecting Cell-Free DNA and Circulating Nucleosomes in Cancer Patients., *Sci. Rep.*, **5** (2015) 10455
- IV-9 Hiroshi Yao, Yuki Ishikawa : Finite Size Effects on Magneto-Optical Responses of Chemically Modified Fe₃O₄ Nanoparticles studied by MCD Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 13224–13230
- V-1 「光 CELIV 法によるトラップ密度解析」; 田島裕之、有機エレクトロニクス材料研究会 (J O E M)、H27 年 12 月 11 日、東京理科大学森戸記念館 (招待講演)
- V-2 "Fabrication and characteristic evaluation of organic solar cells with dipole layer"; Y. Mori, Y. Nishioka, and H. Tajima, The 5th Short-term Student Exchange Program, 兵庫県立先端科学技術支援センター (2015、8 月、ポスター発表)
- V-3 「ZnPc と C60 を用いた有機薄膜太陽電池の光 CELIV 測定」; 森雄一・西岡友輔・佐藤井一・田島裕之、Cat-on Cat Symposium (2015、12 月) (じばさんビル、ポスター発表)
- V-4 「ZnPc/C₆₀ バルクヘテロ接合の低温光 CELIV 測定」; 森雄一・西岡友輔・佐藤井一・田島裕之、物理学会、仙台 (2016、3 月)、(東北学院大学、口頭発表)
- VI-1 "Special Issue: 5th Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors"; Guest Editor H. Tajima, *Synthetic Metals*, Vol. 208
- VI-2 "Spin relaxation mechanism in a highly doped organic polymer film"; M. Kimata, D. Nozaki, Y. Niimi, H. Tajima, Y. Otani, *Phys. Rev. B*, **91**, 224422 (2015). (DOI: 10.1103/PhysRevB.91.224422) (6 pages)
- VI-3 "Magnetophotocurrent Associated with Excited States in Organic Compound: An approach using photo-CELIV Measurements", H. Tajima, H27 年 5 月 24 日 ~ 平成 27 年 5 月 28 日, ブラジル物理学会, Foz do Iguaçu, ブラジル連邦共和国 (招待講演)
- VI-4 "Photo-CELIV experiments under Magnetic Field"; H. Tajima, *Pacificchem*, H27 年 12 月 15-20, Honolulu, Hawaii, USA (招待講演)

- VI-5 "Magnetic field effects of organic photovoltaic cells"; Y. Nishioka, Y. Mori, S. Sato and H. Tajima, The 5th Short-term Student Exchange Program, 兵庫県立先端科学技術支援センター (2015、8月、ポスター), (ポスター賞受賞)
- VI-6 「有機薄膜太陽電池の磁場効果」; 西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之、第9回分子科学討論会 (2015、9月) (東京工業大学 大岡山キャンパス、口頭発表)
- VI-7 「有機薄膜太陽電池の磁場効果」; 西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之、Cat-on Cat Symposium (2015、12月) (じばさんビル、ポスター発表)
- VI-8 「有機薄膜太陽電池の磁場効果 II」; 西岡友輔・植田博昭・安川直人・森雄一・佐藤井一・田島裕之、物理学会、仙台 (2016、3月)、(東北学院大学、口頭発表)
- VI-9 「有機薄膜太陽電池の磁場効果」; 安川直人・上田博昭・西岡友輔・森雄一・佐藤井一・田島裕之、日本化学会、京都 (2016、3月)、(同志社大学、口頭発表)
- VII-1 "Determination of charge injection barrier using the displacement current measurement technique"; H. Tajima, F. Miyao, M. Mizukoshi, S. Sato, Org. Electronics, 34 (2016) 193-199, (DOI: 10.1016/j.orgel.2016.04.029)
- VII-2 「有機半導体薄膜内におけるキャリア分布の空間的可視化」; 宮尾文啓・田島裕之・佐藤井一、第9回分子科学討論会 (2015、9月) (東京工業大学 大岡山キャンパス、口頭発表)
- VIII-1 "Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor $\text{TPP}[\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ "; M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, M. Matsuda, T. Inabe, H. Tajima, N. Hanasaki, J. Phys. Soc. Jpn., 85 (2016), 024713, (DOI: 10.7566/JPSJ.85.024713). (9 pages)
- VIII-2 "Crystal growth and characterization of Mg_2Si for IR-detectors and thermoelectric applications"; H. Udonon, H. Tajima, M. Uchikoshi, and M. Itakura, Jpn. J. Appl. Phys. 54, 07JB06 (2015). (DOI: 10.7567/JJAP.54.07JB06) (11 pages)

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 福井 千晃：イオン性 π 共役高分子ナノ粒子の作製：分光特性とサイズ効果
 宮尾 文啓：MIS-CELIV法の開発とその応用
 西岡 友輔：CELIV 測定を用いた有機薄膜デバイスの磁場効果の研究

科学研究費補助金等

- 1 文部科学省科学研究費補助金 (平成 27~29 年度) 基盤研究 (C) 課題番号: 15K04593
 研究課題 化学合成された非磁性金属ナノ構造体の磁気光学応答：電子構造・マグネトプラズモン
 研究代表者 八尾浩史

2 文部科学省科学研究費補助金（平成 27～29 年度）基盤研究（C） 課題番号: 15K05994

研究課題 シリコンナノ粒子インクによるプリンタブル多孔質シリコン膜

研究代表者 佐藤井一

3 文部科学省科学研究費補助金（平成 27～28 年度）（挑戦的萌芽研究）15K13682

研究課題 非磁性物質を用いた超高感度磁気センサーの開発

研究代表者 田島裕之