

領域略称名：高次複合光応答  
領域番号：2606

平成28年度科学研究費補助金「新学術領域研究  
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」

(領域設定期間)

平成26年度～平成30年度

平成28年6月

領域代表者 (大阪大学・基礎工学研究科・教授・宮坂 博)

# 目 次

## 研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	6
2. 研究の進展状況	8
3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況	11
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	13
5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	16
6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	21
7. 若手研究者の育成に関する取組状況	23
8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	24
9. 総括班評価者による評価	25
10. 今後の研究領域の推進方策	27

**研究組織** (総括：総括班, 支援：国際活動支援班, 計画：総括班及び国際活動支援班以外の計画研究, 公募：公募研究)

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
X00 総括	26107001 高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築	平成26年度～ 平成30年度	宮坂 博	大阪大学・基礎工学研究科・教授	13
Y00 支援	15K21725 国際連携による高次複合光応答系の高度化とネットワーク形成	平成27年度～ 平成30年度	宮坂 博	大阪大学・基礎工学研究科・教授	13
A01 計画	26107002 多重光子過程を利用した光反応の高次制御	平成26年度～ 平成30年度	宮坂 博	大阪大学・基礎工学研究科・教授	4
A01 計画	26107003 メソ構造を利用した光化学反応の高次機能制御	平成26年度～ 平成30年度	井村 考平	早稲田大学・理工学術院・教授	2
A01 計画	26107004 理論と実験の協奏的アプローチによる複合スピントリニクス変換制御	平成26年度～ 平成30年度	重田 育照	筑波大学・計算科学研究センター・教授	4
A01 計画	26107005 半導体ナノ微粒子系の多励起子素過程の解明と光応答分子システムへの応用	平成26年度～ 平成30年度	玉井 尚登	関西学院大学・理工学部・教授	3
A02 計画	26107006 界面分子協調システムによる高次光子利用反応系の構築	平成26年度～ 平成30年度	河合 壯	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授	6
A02 計画	26107007 デザインドイオンマテリアルの光駆動スイッチング	平成26年度～ 平成30年度	前田 大光	立命館大学・生命科学部・教授	1
A02 計画	26107008 分子軌道のトポロジーと分子配列に着目した多機能光応答システム	平成26年度～ 平成30年度	松田 建児	京都大学・工学研究科・教授	3

A02 計画	26107009 分子集積により複合応答機能を発揮するフォトクロミック物質の創製	平成26年度～ 平成30年度	横山 泰	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授	4
A03 計画	26107010 高速フォトクロミズムを基盤とする実働分子マシン開発	平成26年度～ 平成30年度	阿部 二郎	青山学院大学・理工学部・教授	3
A03 計画	26107011 有機ナノ結晶の協同的光反応ダイナミクスとメカニズム	平成26年度～ 平成30年度	朝日 剛	愛媛大学・理工学研究科・教授	3
A03 計画	26107012 光応答性超分子複合システムの創生	平成26年度～ 平成30年度	内田 欣吾	龍谷大学・理工学部・教授	4
A03 計画	26107013 高次光励起による光応答性分子結晶のフォトメカニカル新現象の開拓	平成26年度～ 平成30年度	小島 誠也	大阪市立大学・大学院工学研究科・教授	1
A03 計画	26107014 分子集団の協同的光応答の分子レベル解明および動的制御	平成26年度～ 平成30年度	VACHA, Martin	東京工業大学・大学院工学研究科・教授	2
計画研究 計15件					
A01 公募	15H01073 制御された金属ナノ構造による励起子ポラリトン素過程の追跡と反応場への応用	平成27年度～ 平成28年度	上野 貢生	北海道大学・電子科学研究所・准教授	1
A01 公募	15H01082 量子ドットの禁制遷移準位での多数励起子生成による新規光反応の開発	平成27年度～ 平成28年度	鳥本 司	名古屋大学・工学研究科・教授	1
A01 公募	15H01085 基質・励起源局在場を利用した触媒的多光子励起光反応の開発	平成27年度～ 平成28年度	磯崎 勝弘	京都大学・化学研究所・助教	1

A01 公募	15H01086 高効率シングレットフ ィッション化合物の創 出と励起子分裂の機構 解明	平成27年度～ 平成28年度	久保 孝史	大阪大学・理学研究科・教授	1
A01 公募	15H01097 高位電子励起状態の高 精度計算に向けた電子 論の開発と光化学分子 への応用	平成27年度～ 平成28年度	柳井 毅	分子科学研究所・准教授	1
A01 公募	15H01099 Efficient Utilization of the Excitation Energy of Highly-excited Quantum Dots for Photoreactions	平成27年度～ 平成28年度	BIJU, Vasudevan P.	北海道大学・電子科学研究所・教授	1
A02 公募	15H01076 蛍光性フォトクロミッ クナノ粒子における非 線形蛍光スイッチング 現象の理解と応用	平成27年度～ 平成28年度	深港 豪	熊本大学・自然科学研究科・准教授	1
A02 公募	15H01077 低分子の光反応と共役 した光応答性高分子シ ステムの開発	平成27年度～ 平成28年度	佐田 和己	北海道大学・理学研究院・教授	2
A02 公募	15H01079 マルチメタル正四面体 型ホスト分子のゲスト の対称性を反映した多 段階光応答性	平成27年度～ 平成28年度	山村 正樹	筑波大学・数理物質系・講師	2
A02 公募	15H01083 多分子協調場としての フレキシブル光応答分 子の機能集合システム 構築	平成27年度～ 平成28年度	齊藤 尚平	京都大学・理学研究科・准教授	1
A02 公募	15H01087 エキシプレックス制御 キラル光化学	平成27年度～ 平成28年度	森 直	大阪大学・工学研究科・准教授	1
A02 公募	15H01094 有機無機複合分子協調 による光エネルギー変 換機能の精密制御	平成27年度～ 平成28年度	羽會部 卓	慶應義塾大学・理工学部・准教授	2

A02 公募	15H01098 フォトクロミックエレクトロニクスに向けた光異性化分子の集積化と光電変換機能	平成27年度～ 平成28年度	若山 裕	物質・材料研究機構・主席研究員	1
A03 公募	15H01078 レーザー誘起相分離過程に現れる溶液内微小構造を基礎とした不斉合成反応場の開拓	平成27年度～ 平成28年度	梶本 真司	東北大学・理学研究科・助教	1
A03 公募	15H01081 非平衡分子集合体の電子励起状態での光応答協同性発現機構の解明と電子準位制御	平成27年度～ 平成28年度	伊藤 冬樹	信州大学・学術研究院・准教授	1
A03 公募	15H01084 空気界面操作に基づく光あぶり出しレリーフ形成機能の創出	平成27年度～ 平成28年度	関 隆広	名古屋大学・工学研究科・教授	3
A03 公募	15H01095 二光子で駆動する高分子光アクチュエーターの開発	平成27年度～ 平成28年度	池田 富樹	中央大学・研究開発機構・教授	3
A03 公募	15H01096 フォトクロミズムを用いた複合応答蛍光スイッチング分子システムの創出	平成27年度～ 平成28年度	森本 正和	立教大学・理学部・准教授	1
A03 公募	15H01100 プラズモニクチップによる光応答性分子薄膜界面の局所的構造制御	平成27年度～ 平成28年度	田和 圭子	関西学院大学・理工学部・教授	1
公募研究 計19件					

# 研究領域全体に係る事項

## 1. 研究領域の目的及び概要（2 ページ以内）

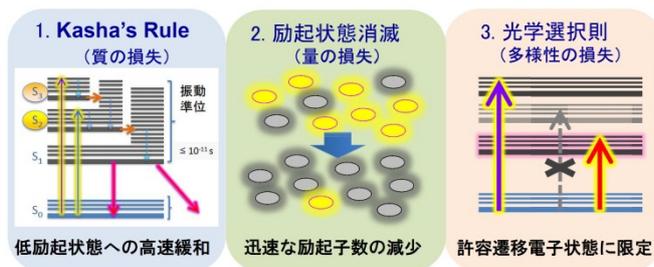
研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

## 1. 我が国の学術水準の向上・強化につながる新たな研究領域としての特徴

電子励起状態分子はエネルギーや物質変換、光機能発現等において重要な役割を果たしている。これら励起分子の諸過程を対象とする光化学関連研究分野において、日本の研究者は国際的にも先導的役割を果たし、励起分子素過程、光物質合成、光機能分子、光触媒、太陽電池、光物質プロセッシングなど、広範な分野の発展に多大な貢献を行ってきた。

しかし光機能発現やエネルギー・物質変換に応用が想定される比較的大きな分子では、右図にも示すように、① 高位電子状態が生成しても迅速に最低励起状態に緩和し(Kasha 則)、② 集合体系において多くの励起分子が生成しても分子間の迅速な消滅過程(励起子 annihilation)により最終的にはごく少数の励起分子しか残らないなど、光量子や光強度等の光エネルギー利用には大きな制限が存在する。更に、③ 通常の光吸収で到達できる電子状態は主に一光子許容なものに限られており、分子が本来有する多様な電子励起状態を有効に利用することも困難であった。

分子系の光利用に対する共通の制限



起分子しか残らないなど、光量子や光強度等の光エネルギー利用には大きな制限が存在する。更に、③ 通常の光吸収で到達できる電子状態は主に一光子許容なものに限られており、分子が本来有する多様な電子励起状態を有効に利用することも困難であった。

これらの光利用に対する制限は、我が国が国際的な優位性を保持しつつ、新規光機能物質系の開発を継続するためにも、また、喫緊の課題とされる光物質変換・光エネルギー利用の革新的発展のためにも超克すべき重要な基礎的課題であるが、今まではこれらの制約の克服は非常に困難と考えられてきた。しかし近年、本提案領域の代表者や参画者の研究を含め、多光子吸収や多重励起を利用した高位・禁制電子状態における選択的・特異的光反応、高位電子励起状態からの複数励起子の生成、局所場等の利用による摂動を超えた新奇電子状態作成、複数光子によって誘起される多重スイッチ過程や集合体系における多数励起分子の協同的・階層的な光力学応答など、これらの三種の制限を超える新現象が報告されだしている。

これらの背景を基に、分子系の電子励起状態利用に関わる上記の3種の制限を超克する手法として、多重・多光子励起、電子状態変調、集合体設計等の方法を用い、従来の“一光子吸収と一分子応答”を超える“複合励起と応答”の学理構築と応用を行い、光子有効利用を可能とする「実働光駆動アクチュエーター分子系」、「多段階光物性スイッチング」、「閾値光応答」、「annihilation free 系」などの新規複合励起応答分子系の構築を目指すことにより、短期的な光化学分野における国際的優位性の継続のみならず、中長期的にも今後の解決すべき分子系の光利用関連諸課題の共通基盤となる学理の構築を目標として研究提案を申請し、採択いただいた。

## 2. 研究の学術的背景

励起分子の反応や諸過程に深く関連する励起移動、光誘起電子移動・陽子移動、無輻射過程、蛍光の溶媒効果などの基本過程の多くは 1950 年代までに見出され、この数十年間の実験装置、理論的取り扱い手法、計算機の進歩等による、詳細な機構解明、支配因子の抽出、理論的定式化を通して基礎原理が確立されてきた。これらの知見は、指導原理として高効率エネルギー捕集・光誘起電子移動系の構築や新規光機能分子系の開拓等に大きく寄与した。しかし一方、上述の Kasha 則(1950 年)や、励起分子間消滅などの光エネルギー(光量子、光子数)利用に対する大きな制限に対しては、積極的にこれらを解決するようなアプローチはほとんど存在しなかった。

しかし、先述のように、今までは単なる光量子の損失と考えられてきた高位電子励起状態から、高効率光反応スイッチング機能が発現することや、高量子収率光化学系が構築できることが最近示されている。また励起子消滅により大きなエネルギー損失が生じていた固体系でも、多くの光子を用いた集合体の協同メカニカル応答、さらに光

強度に閾値を持つ分子集団系の指向的形態変化なども報告されており、①や②の制限を超える分子系の光応答が可能となりつつある。また通常は多光子過程などを利用しなければアクセスが困難な一光子禁制電子励起状態も、局在電場下において定常光でも生成可能であること、また摂動をはるかに超える電子状態変調なども実現されており、上記の③の制限を超克する手法も見出され始めているとともに、比較的強度の大きなレーザー光でのみ誘起可能な現象も、局在電場の利用等により弱光強度でも実現可能となりつつある。

### 3. 研究期間内に明らかとする事項

以上の背景に基づき、本新学術領域では、複数光子、局所場、分子集合体の設計・利用により、分子・分子集合体の新規光応答を可能とする励起手法を複合励起とし、複合励起のための重要な手法である多重励起、多光子励起、多重光子生成・変換、局所電場による電子状態変調を対象に、理論・実験的アプローチにより、局所場設計、生成する電子励起状態の特性評価、反応性の解明を行い複合励起の制御法を開拓・確立する。また、多くの光子の吸収などにより駆動される高度化された応答を複合(光)応答と定義し、

- ① 界面や多数の分子が協調することによって発現する複合応答を用い、「100%を大きく超える量子収率を持つ光化学系」など多光子多段階物性制御システム、タンパク質などのバイオ物質の光制御など複合化されたスイッチング機能を持つ多重光機能発現分子・分子集合系の構築を行う。
- ② 更に、これらの複合光応答系を通じて、比較的大きなサイズ(数 100nm から数  $\mu\text{m}$  以上)で複合光応答を示すメゾ、マクロ系への展開の基盤となる学理を探究する。
- ③ メソスコピック複合光応答系の機能開拓と機構解明を行うとともに、「光強度に閾値を持つ集合体応答」、「分子集団の協同的光応答の動的制御」などの応用発展を目指す。

これらの複合励起・応答に立脚する新規電子励起状態分子科学の学問体系の構築、更に具体的な研究結果から得られた知見に基づき、今後の光利用関連諸課題に対応できる共通基盤の構築を目標とし、研究組織 A01、A02、A03 班を設置し、研究を展開することとした。

### 4. 共同研究や研究人材の育成の方針

本研究提案では、柔軟な共同研究を推進する観点を重視して研究計画班を構成することとした。既に進行している共同研究の進展のみならず、各計画・公募研究の責任ある進捗に伴い、さらに発展的な共同研究体制の構築を目標にした。共同研究の組織的な推進のために、計画班や公募班間の自発的な提案に加え、総括班がイニシアチブを持って積極的に共同研究の提案を行うこと、また、研究期間中には各研究グループの若手主催のワークショップも開催し、それぞれの研究ステージにおける問題点や解決法などについて徹底的な討論を通じた提案を促し、研究の進捗、研究人材育成にも配慮する。またセミナーや共同研究提案に対しては、積極的に総括班から援助を行う。また幅広い研究分野からの参加者が多いことも考慮し、分野間の情報交換も密に行いつつ、特に若手研究者に対しては研究期間のみならず中長期的にも高度光子利用に対する幅広い視座を持つ研究者に成長できるように配慮する。また後半3年間は、H27年に開設した国際支援活動班も有効に活用し、国際共同研究による研究の加速、グローバル若手研究者育成の強化を図る。

### 5. 本領域の発展が学術水準の向上・強化につながる点

本領域で提案する複合励起を用いた分子・分子集団系の新規光応答手法の開拓と応用は、従来の化学・光化学領域では、ほとんど顧みられなかった高位・禁制励起状態、変調電子状態、多重励起子状態等を積極的に利用することを目指している。これらの研究結果は、分子系の光利用における前述の3種の制限の超克を行い、光子有効利用に対するパラダイムシフトを可能とし、短期的な光化学分野における国際的優位性の継続のみならず、本研究で得られる学理を応用することにより、中長期的にも多くの我が国の研究者の分子系の光利用関連諸課題への有効な対応、光エネルギー・物質変換等の人類共通の課題解決に対しても先導的な役割を継続可能とする。さらに国際活動支援班を活用し、信頼関係を持つ国際共同研究ネットワークの構築を行い、日本初の新しい科学・技術を学問の世界的潮流と成長させ、中長期的にも日本のプレゼンスを維持・向上させる。

## 2. 研究の進展状況〔設定目的に照らし、研究項目又は計画研究ごとに整理する〕（3ページ以内）

研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、現在までにどこまで研究が進展しているのか記述してください。また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らして、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究ごとに記述してください。

本新学術領域では、複数光子、局所場、分子集合体の設計・利用により、分子・分子集合体の新規光応答を可能とする励起手法を複合励起とし、また、多くの光子の吸収などにより駆動される高度化された応答を複合(光)応答として、これらの複合励起・応答に立脚する新規電子励起状態に関わる学問体系の構築、更に具体的な研究結果から得られた知見に基づき、今後の光利用関連諸課題に対応できる共通基盤の構築を目標とし、研究組織 A01、A02、A03 班を設置し、研究を展開している。

### A01 班：特異電子状態へのアプローチ

高位電子励起状態の反応機構解明、アクセス手法の開発、局所場による電子状態変調、多重励起子状態の制御と応用、励起子(励起状態)融合と分裂等を用いた新規光応答の開拓を目的とし、光計測・時間分解測定、理論化学、物質化学を中心とした計画班・公募班により研究を展開している。

**高位電子励起状態からの反応：**高精度フェムト秒2パルス励起による逐次二光子反応測定装置が完成し、反応に関わる高位電子状態への効率的アクセスに関する知見の取得が可能となった(宮坂G)。また高位励起状態利用の一般化をめざし、逐次二光子吸収によるポルフィリン高位励起状態と他分子(クロモフォア)間の高速度電子移動とそれに引き続くクロモフォアのラジカル解離反応を実現した(宮坂G、A03 阿部Gとの共同研究、*JACS* 2016)。また高位電子状態の理論計算に必用な新規計算手法も開拓され(柳井、*Nature* 2016)、その応用により実験－理論の共同による高位電子励起状態の詳細解明への基盤が確立できた(図 2-1(a))。

**局所場による電子状態変調：**貴金属ナノ構造近傍の増強電場を用いて分子系の電子状態を変調させるアプローチを展開し、非発光性の分子系に対しても増強光電場の空間・時間依存性の直接的測定手法を開発し(井村G、*Nano Lett.* 2015、*Chem. Phys. Lett.* 2016、図 2-1(b))、ナノ構造体周囲の分子系の励起状態の動的空間特性と光化学反応性の相関測定を可能とした。またプラズモンによる振動状態制御が可能であることも示され(上野、*Opt. Express* 2015)、局所場の利用範囲が拡大された。

**多重励起子の利用：**半導体量子ドット(QD)周辺の空間の増強場を精密に制御することによって励起子消滅を回避可能であることが実験的に示され(玉井G、*ACS Photonics* 2016、図 2-1(c))、多重励起子の制御が可能となった。また長期安定作動に必用な QD の自己保護機構も解明され(Biju、*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015)、QDの複合応答への応用範囲が拡大された。

**励起子(励起状態分子)の融合・分裂：**実験では固体内での高効率 TT annihilation (TTA)系の構築(重田G、投稿中)に成功するとともに安定開殻系分子の開発(久保、*JACS* 2016、*Spotlights*)に基づき、理論では Singlet fission (SF)や TTA 機構の相互作用の特定、高効率化の機構解明を目指した研究が進展している。

以上のように、新測定手法や計算手法の開発、多重励起・多光子吸収による新現象の開拓、多重励起子の効率的制御法と利用法、新規物質系の開拓が行われており、今後3年間の研究推進に必用な基礎が確立された。

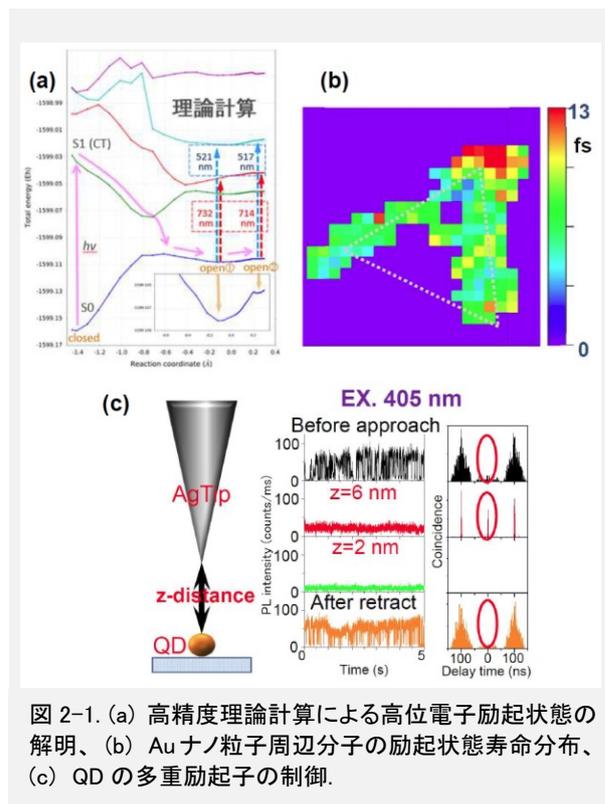


図 2-1. (a) 高精度理論計算による高位電子励起状態の解明、(b) Au ナノ粒子周辺分子の励起状態寿命分布、(c) QD の多重励起子の制御。

## A02 班：多分子協調場と手法の開拓

励起子消滅などによる励起状態数の損失を超え、加算性や協働性を実現することで、従来の光化学における1分子/1光子の線形応答性の制限を超越する新たな光化学システムの構築を目的とする。このために分子レベルの応答を増幅する反応機構、協同的ネットワークや光応答集合体の作成、またこれらを可能とする新規高機能分子とその集積構造の構築を、分子開発・集合体構築を専門とする公募班・計画班の研究者で展開している。

**増幅型反応システムの構築：**100%の光反応量子収率を有する光異性化反応を応用し、高効率光酸発生反応ネットワークを構築すると共に（河合G、A03 阿部Gとの共同研究、*JACS* 2015, *Spotlights* 図 2-2）、この概念を発展させ1分子の酸化反応によって1000分子の異性化を誘起する増幅反応系を達成し、光反応と組み合わせ10000%を超える光反応量子収率を可能とする大増幅系への展開を可能とした（河合G, *Chem. Eur. J.* 2016, *Cover Picture*）。

蛍光性フォロクロミック分子からなるナノ粒子では、1分子のフォトクロミック反応スイッチングによって  $10^2 \sim 10^3$  個の蛍光分子の発光が高効率励起エネルギー移動によって消光され、ナノ粒子全体の蛍光 ON/OFF スイッチが可能であることが見出された。この結果は超解像イメージング材料への応用としての重要性のみならず、新規光機能増幅系の設計指針を与える（深港, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, *Cover Picture*）。励起子分裂（singlet fission）に関しては、精密に構造制御されたペンタセン誘導体と金ナノ粒子の複合構造において180~200%の三重項生成量子収率を得ることに成功し（羽會部, *J. Phys. Chem. A* 2015, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 図 2-3）、励起子分裂が実質的な1光子→2励起分子の変換増幅系として応用可能であることが示された。光応答分子を導入したFET型スイッチ素子においても、フォトクロミック分子の協同効果を用いることで光スイッチ効率として10000%におよぶON/OFF比が達成できた（若山, *Org. Elect.* 2015）。

**光応答集合体の構築：**集合体系の物性を光で大きく変換させることも、分子レベルの光応答の増幅を可能とする。この観点から2次元自己組織化された光異性化分子集合体を対象に、光照射による分子レベルの異性化反応から集合体としての界面2次元配列を大きく変化できることを見出した（松田G, *Chem. Eur. J.* 2015, *Cover Picture*）。また、新規に開発されたV型と平面型の間で高効率にスイッチする新規光反応分子を液晶性接着母材に導入することにより、光照射により液晶の物性変化を誘起し高い接着耐久性と高速光剥離性の両立に成功した（齊藤, *Nature Commun.* 2016）。この結果は少数ゲスト分子の光応答がホスト集団の物性変化を導くことを示しており、増幅系の構築に重要な視点を与える。

**新規高機能分子・集合体の開発：**フォトクロミック分子の凝集—溶解平衡の光応答性における水素結合を介した協同性を用いた非線形光応答系、またイオン対型自己組織構造に光応答ユニットを導入した非線形光応答集合系も構築された（横山G、前田G）。さらに特徴的的自己組織性を示すハイブリッドフォトクロミック分子も開発されている（山村, *Chem. Eur. J.* 2016, *JACS*, 2016）。

以上のように、単分子レベルの光反応性を多数分子の協働光応答に増幅できる反応ネットワークや集団系、高機能分子・集合体の構築は順調に進展しており、複合光応答新規光分子システム構築のため、今後3年間のさらなる発展を目指す。

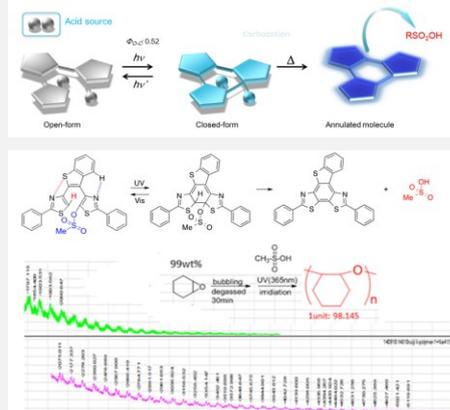


図 2-2. 新規高感度光酸発生剤

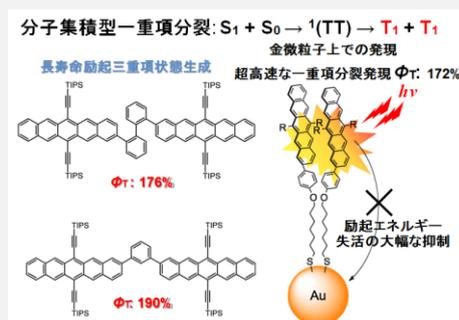


図 2-3. 金ナノ粒—分子集積構造を持つ高効率励起子分裂系

## A03 班：高次光応答分子システムの構築

分子集合系に特徴的な協奏的な複合励起過程を導き、リアルワールドで光駆動可能な多光子応答系や光強度に閾値を持つ集合体系など1光子1分子光反応では実現できない高度な複合光応答システムの創出をめざして、主に材料化学、有機化学、光計測などを専門とする計画班・公募班により、分子構造変化に基づく光駆動集合応答系や光強度に閾値を持つ集合体系の構築と機構解明、これら集合体系の構築に必需な新規分子材料開発、また固体系光ダイナミクス計測法開発の点から研究を展開している。

**光駆動する集合応答系の機構解明と機能開拓：**ジアリールエテン誘導体の単結晶の光誘起結晶形状変化として、紫外光照射に伴い通常の光誘起屈曲挙動に引き続き二段階目として屈曲が加速する特異な二段階屈曲挙動を見いだした。詳細な動的挙動と結晶格子の解析から、分子反応から巨視的応答を導く階層機構が解明できた(小畠G, *CrystEngComm*. 2016、**図 2-4**)。またジアリールエテン誘導体の結晶成長を制御することにより、ハスの葉の表面と同様のダブルラフネス構造を形成する光応答性微結晶薄膜や、これを利用した光照射により超親水性を可逆的に発現する微結晶膜を作成した(内田G, *Chem. Commun.* 2016、**図 2-5**)。これらによりフォトクロミック結晶の設計や表面機能を持つ3次元構造構築が合理的に推進可能となった。

**光強度に閾値を持つ応答系：**ジアリールエテン誘導体のナノ粒子コロイドにおいて、ナノ秒パルス励起による過渡的温度上昇と励起子消滅等の複合効果による開環反応の非線形的収率の上昇を見だし、有機ナノ微粒子サイズに依存した光応答への展開を行っている(朝日G、投稿準備中)。またマクロスケールで2光子誘起により変形するポリマーフィルム(池田, *J. Mat. Chem. C* 2015)も構築された。

**新規光応答分子材料の開発：**強光子密度パルスレーザー光だけでなく、光子密度が低い連続光でも誘起できる高効率な段階的2光子反応を示すデュアルフォトクロミック分子や(阿部G, *JACS* 2015、**図 2-6**)、可視光照射により安定な着色状態から過渡的な無色状態を生成することにより、固体内部の反応深さを光照射時間で制御できる高速逆フォトクロミック分子の開発にも成功した(阿部G, *JACS* 2016)。その他、結晶系において蛍光のON/OFFスイッチング可能な多種の有機フォトクロミック分子(森本, *Dyes & Pigm.* 2016)も開発されている。

**固体系光ダイナミクスの計測法開発：**固体系における単一分子レベルの外場効果や超解像イメージング測定システムを作成できた(Vacha G, *Nature Commun.* 2014)。またメカノクロミック分子の1つであるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体溶液の溶媒蒸発過程の蛍光色の多段階変化から、単量体分子→アモルファス様の集合体→結晶等の集合体形態変化の詳細な知見獲得が可能であることが示された(伊藤, *Sci. Rep.* 2016)。

他にも光照射により二酸化硫黄を発生するジアリールエテンや、カスパーゼ経路を活性化することにより細胞のアポトーシスを誘起するジアリールエテンを見だし、バイオシステムへの展開も行われた(内田G, *Chem. Commun.* 2015)。

以上のように、分子集合体のマクロレベルでの新しい光誘起構造変化や多光子応答や可視光励起可能な新規物質系、光強度に閾値をもつ新しい複合光励起反応系の開拓により今後3年間の研究推進に必需な物質系の基礎が確立されており、A01 および A02 班とのさらなる連携により、メソスコピックからマクロスコピックへ系への複合光応答システム構築へと展開する。

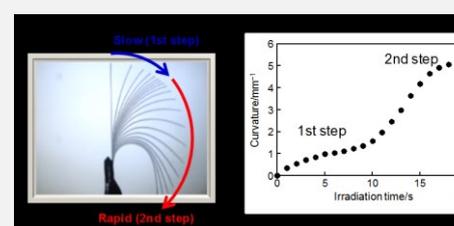


図 2-4. 単結晶の光誘起二段階屈曲挙動

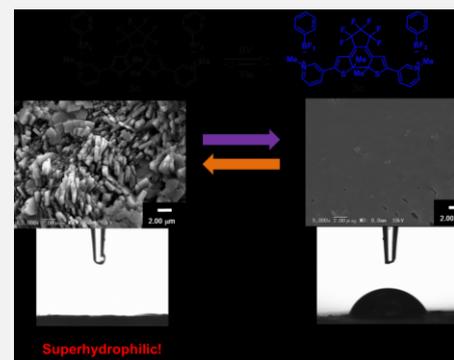


図 2-5. 光誘起超親水性微結晶膜

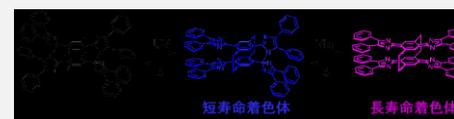


図 2-6. 高効率段階的2光子反応

### 3. 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況（2ページ以内）

審査結果の所見において指摘を受けた事項があった場合には、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

審査結果に対する所見は、以下の通りであった。

“本研究領域は、エネルギー・物質変換、光機能発現等において重要な役割を果たす電子励起分子とそのシステムに関する提案である。光科学研究分野にて問題となる励起状態の寿命が短くすぐに緩和すること、励起しても一部の励起分子しか残らないこと、一光子許容状態に制限があることなど、光量子・光エネルギーの利用における厳しい制約の克服を目指した意欲的な提案である。また、克服すべき制約を超越する手段として、多量・多光子励起、電子状態変調、集合体設計等の方法を用い、従来の一光子吸収と一分子応答を越える「複合励起と応答」の学理構築と応用を目指している。本研究領域は、光技術の発展に資するものであり、科学技術イノベーションへの貢献も期待され、新学術領域研究としても相応しい。領域代表者は、レーザー光科学の分野で世界的に著名で実績があり、マネジメントの問題はない。一方で、対象となる分子の新規性がやや欠けるとの指摘があるが、より高度な励起状態の活用の実現性が高いとも予想され、真の高次複合応答に対する学理の構築を期待したい。”

提案書に書かれた分子には、ジアリールエテンやフルギド、また、アゾベンゼンなど比較的によく知られたフォトクロミック分子を例として示した物も多く“対象となる分子の新規性がやや欠けるとの指摘があるが”とのご意見を受けたと考えている。化学としてより優れた物質を創成することは、最も肝要である。この点には配慮し、新分子開発に関わる技術を有する研究グループには、新規分子合成を含めた研究展開にも留意していただいた。

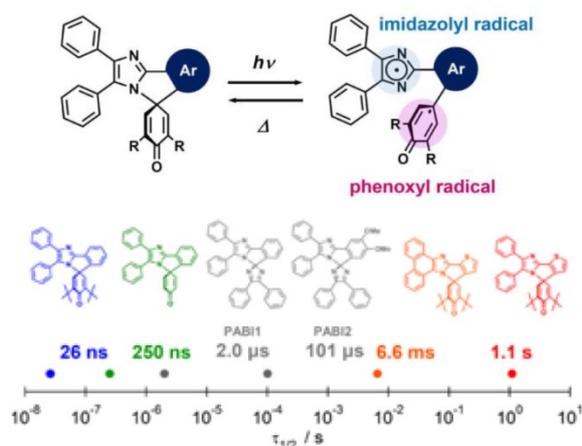
たとえば阿部グループ（A03 計画班）では、フェノキシルレーイミダゾリルラジカル複合体（PIC）を新たに開発した。これらの分子系は異なる種類のラジカル同士が分子内結合した共通の構造を持ち、ラジカル複合体としてもほとんど報告例のない新規化合物であるとともに、高速かつ高効率に光解離を示す初めての例である。さらに、種々の置換基を導入することによって、ラジカルの再結合時間を数十ナノ秒から数秒の広い時間範囲で制御できることも示されており、複合光応答系の構築に用いるための光反応性分子の幅が大きく広げることができた。この結果、分子レベルの光スイッチをメゾスコピック応答として単一光源による高速可逆運動への展開など、いくつかの新規提案がなされており新たな共同研究が開始されている。また前田グループ（A02 計画班）では、新規分子集合系の構築と共に新規発光分子の開発も行い、発光特性と分子集団系の集合状態に関する共同研究が展開されている。

公募班としても久保（A01）、磯崎（A01）、深港（A02）、齊藤（A02）、佐田（A02）、山村（A02）、森（A02）、羽曾部（A02）、関（A03）、池田（A03）、森本（A03）など、有機無機分子の合成技術を用いて新規分子系・分子集団系の構築と光応答の研究を展開する研究者に多数参画していただいた。また同じく公募班として参画した鳥本（A01）、Biju（A01）は半導体や金属微粒子などの光応答活性なナノ物質作製を行いつつ研究を展開しており、採択された公募班 19 グループの中で物質開発の技術を有するグループは 13 件と約 70%に及ぶ。これらの結果、扱う分子系の種類は格段に広がっており、領域の目的とする新規光応答に関する研究を加速することができた。また、すでによく知られた分子であっても領域の目標に沿って十分に機能を発揮することが重要であり、基本的骨格は同じであっても性能の向上した分子系や新規物性を示す分子系の開発もなされている。

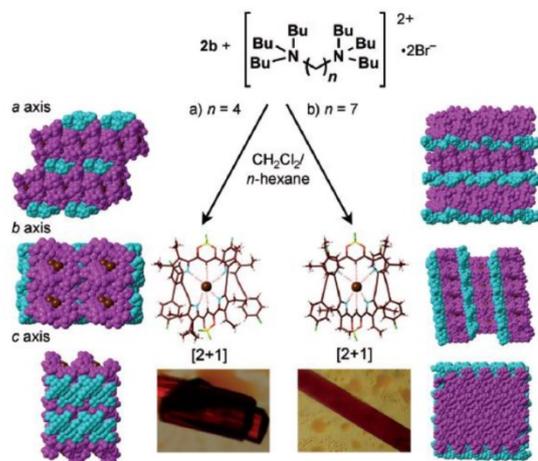
以上のように、コメントに留意して対応することで、新規物質の幅を広げる事ができた。その結果、共同研究の重厚化が行われ、領域目標に沿った研究が加速されている。

次ページはこれらの新規化合物のいくつかの例を、その代表的な特性とともに示した。

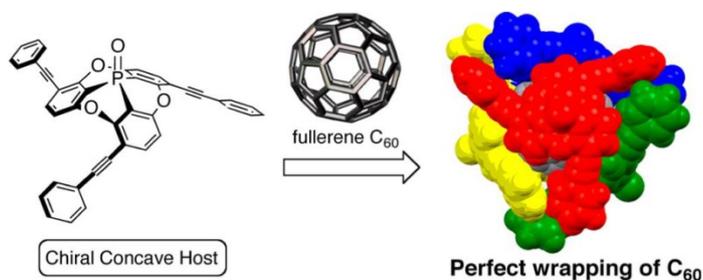
本新学術領域の計画班・公募班の班員によって新規に開発された分子・分子集合体等の例



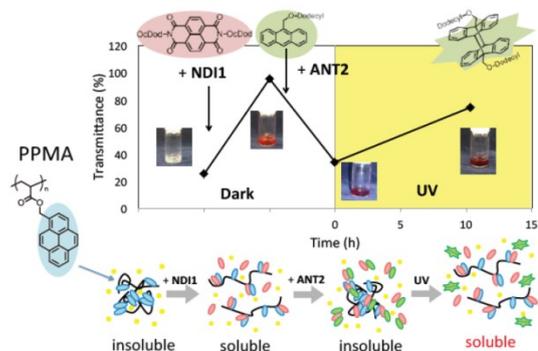
A03阿部 | 幅広い時間スケールでフォトクロミズムを示すPIC誘導体



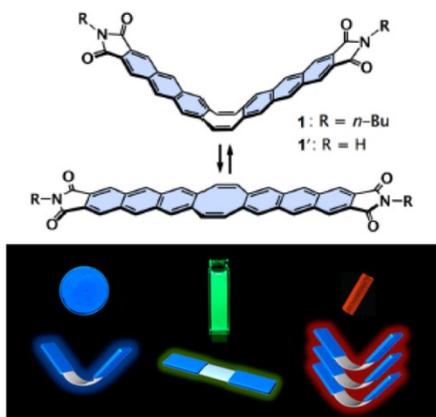
A02前田 | 多彩な階層構造を自発形成する新規分子系



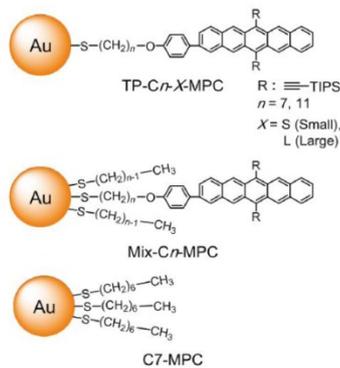
A02山村 | フラーレンを内包できるおわん型キラルホスト分子



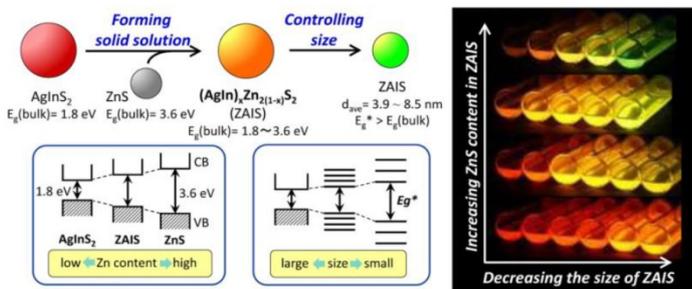
A02佐田 | 低分子の光反応と共役した光応答性高分子



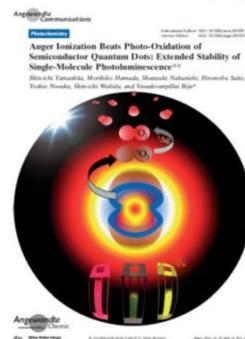
A02山藤 | 周囲環境に依存した蛍光を発する柔軟π共役分子



A02羽曾部 | 光エネルギー変換を目指した有機無機ハイブリッド系



A01鳥本 | ZnS-AgInS<sub>2</sub>ナノ粒子の精密制御



A01Biju | 量子ドット高励起状態の光反応への利用

#### 4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）[研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する]

(3 ページ以内)

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

##### A01 班 計画研究：

高位電子励起状態分子の寿命は一般には非常に短いので (<1ps)、その反応や応答を多様化・一般化し有効利用するためには、超高速に進行する分子間（クロモフォア間）反応を利用することが必須である。この目標に沿って宮坂Gは A03 阿部Gと共同でポルフィリン（ZnTPP）と紫外光吸収により結合開裂を行うイミダゾリルダイマー化合物（ImD）が連結した ZnTPP-ImD を開発した。

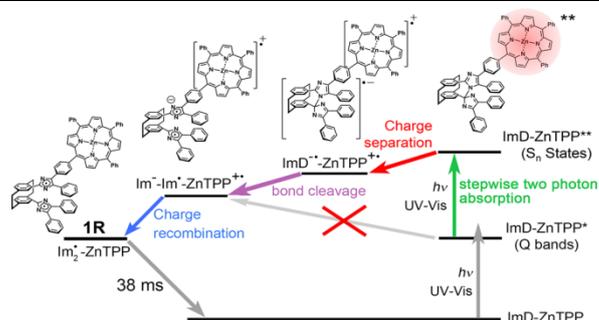


図 4-1. 高位電子励起状態の電子移動とラジカル解離

この系を定常光や低強度の可視パルスレーザーで ZnTPP を励起しても ImD の反応は進行しないが、高光強度では逐次二光子吸収で生成した ZnTPP 高位励起状態から ImD に高速電子移動が進行し、ZnTPP や ImD の最低励起状態より高位に存在する ZnTPP<sup>+</sup>-ImD<sup>-</sup>電荷分離状態を経て ImD の結合解離が進行することが確認された (図 4-1)。この系では2光子目の吸収の始状態として寿命の長い三重項状態を利用することも可能であり、高位励起状態の光化学反応への利用の多様化・一般化に大きく寄与する (JACS 2016)。

金属ナノ構造体の周辺に存在する分子は、増強電場によって電子状態を大きく変調されるので特異的電子状態を発現させることも可能となる。しかし金属ナノ構造体の周辺の増強電場プロファイルの高空間分解能測定のためには、一般的に発光性ナノ構造を用いることが多く、光化学反応に関わるような非発光性構造体の正確な電場測定は困難であった。井村Gは、超短時間パルスを用い励起状態寿命（電子位相緩和）に基づく増強光電場の空間・時間依存性の直接的測定手法を開発し、ナノ構造体周囲の増強電場の静的・動的空間特性と光化学反応性の一般的な相関測定を可能とした (Nano Lett. 2015, Chem. Phys. Lett. 2016, 図 4-2)。この手法は、あらゆる金属ナノ構造体に対して電子状態変調の程度を定量的に決定し、光化学反応性と電子状態の関係の明確化を可能とするものであり、ナノ構造体の光化学応用の研究を大きく加速する物である。

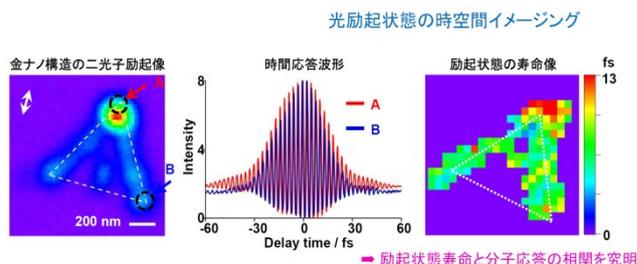


図 4-2. 局在電場の時空間イメージング

**A01 班 公募研究：** 励起子分裂 (Singlet Fission: SF) は、分子レベルの光応答を増幅しメゾスコピック複合光応答システムにつなげるためのインターフェースとして重要な役割を果たす素過程である。久保らは、開殻性を持つ分子を系統的に合成し、理論研究者 (重田 G) と共同してその電子状態を解明する (JACS 2016, 図 4-3) とともに定量的にその効率を測定し、固体中での分子の相対配置、励起状態における Ag ダークステートの準位、振電相互作用などが SF の効率を決定する因子として重要な役割を果たすことを明らかにした。また、SF 分子の構成要素となるラジカル骨格の基本的性質を明らかにすることにも成功した (JACS 2016, Spotlights)。これらの結果は、SF のみならず励起子融合分子系の合理的設計指針も与えるものであり、A02、A03 班の新規分子材料を開発する研究者の指導原理として、領域全体の研究推進にも大きく寄与する。

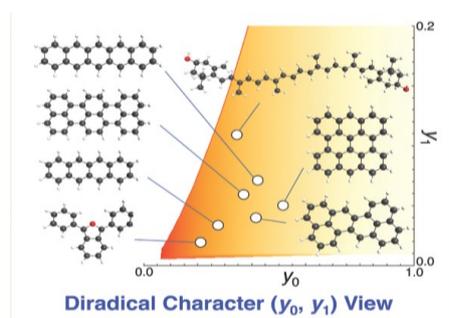


図 4-3. 理論計算を活用した合理的分子設計

**A02 班 計画研究：** 分子レベルの光応答を増幅する超高効率連鎖異性化反応ネットワークの開発を目標に、河合Gでは、10000%を超える反応量子収率を目指して、従来の酸化開環反応の効率化に取り組んだ。反応速度論解析に基づき律速段階である  $C^+$  (ジアリールエテン閉環体カチオン)  $\rightarrow$   $O^+$  (開環体カチオン) の異性化速度を高める分子開発戦略を採用した。量子化学計算などを基盤に  $O^+$  異性体カチオンを選択的に安定化することに成功し、異性化反応速度を 1000 倍高めることに成功した。これにより酸化反応による連鎖効率を飛躍的に高め、1 電子酸化により 1000 分子の異性化を引き起こす超高効率連鎖異性化反応系が構築できた (Chem. Eur. J. 2016, Front Cover, 図 4-4)。光酸化反応をトリガーとすることにより “Quantum Chain Reaction System” を達成し、革新的な高次複合光応答系への応用が期待できる。

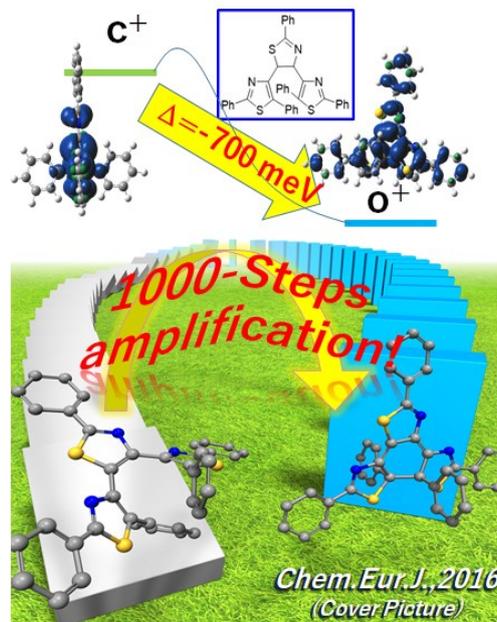


図 4-4. 高効率増幅反応系の構築

多様な分子の自己組織化過程では分子間相互作用を通じた協働的応答が重要な役割を果たすことをふまえ、本領域では分子の自己組織化構造やその形成過程と光励起プロセスを組み合わせる新しい高次複合光応答系の学理を構築することも重要な戦略である。松田Gでは固体表面上に自己組織化により形成される光応答分子の規則性単分子膜の形成過程と光スイッチ性を系統的に調べた。詳細な単分子レベルの高解像度観察の結果、光応答性によって分子間相互作用が大きく変調され、自己組織化における協働性が大きく変調することを見出した。さらにこの現象を基盤に光照射時間や光照射量に対して閾値応答を有する自己組織化現象を見出した。この結果は光スイッチ可能なメゾスコピック反応場への応用を示しており、高次複合光応答系の構築に大きく貢献する。(Chem. Eur. J. 2015, Cover Picture, 図 4-5)

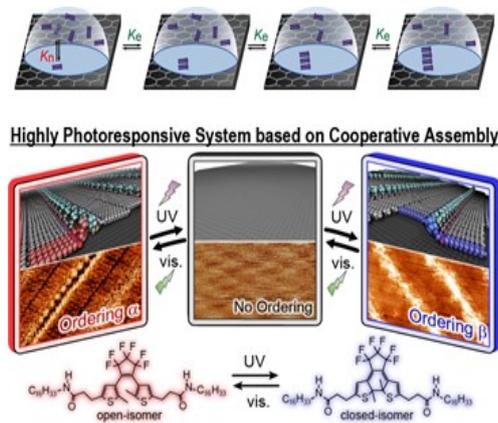


図 4-5. 自己集積膜の光スイッチング

**A02 班 公募研究：** 光応答分子からメゾスコピック・マクロスケール応答系への展開のためには、非線形応答や協同現象が発現しやすい機械的性質につながる分子系の開発が重要な視点となる。齊藤らは光で分子構造が V 型と平面型で大きく変化する分子を開発し、その液晶材料への展開を検討した。光によるカラムナー液晶と液体相の相変化を実現し、光剥離可能な接着機能へと展開した。分子間相互作用とその協同応答性を精密制御することにより 100°C で 1.2MPa という実用レベルの高い接着力と 3 秒間の光照射により 85% 低下させる高光反応性の両立に成功した。個々の分子の光異性化に伴う分子間力の変化と分子の集団応答の加算性を設計制御した高次複合光応答、Photosynergetic 効果の代表例であり、より多彩な高次複合光応答系への展開が期待できる。(Nature Commun., 2016, in press, 図 4-6)

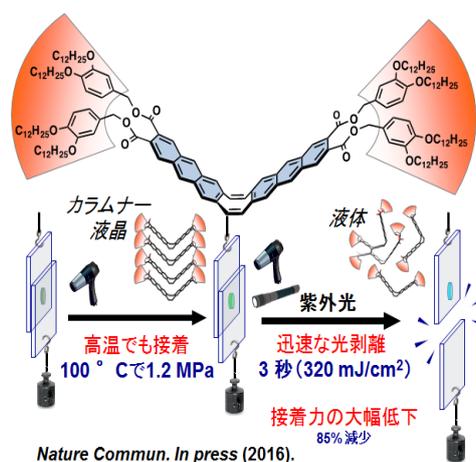


図 4-6. 少数ゲスト分子の光反応によるホスト材料スイッチング

**A03 班 計画研究：** 阿部Gではこれまでにないラジカル解離反応に基づいた新規高速フォトクロミック分子の開発に成功した。ベンゼン環のオルト位にフェノキシラジカルとイミダゾリルラジカルを導入したビラジカルが、分子内ラジカル結合により高速フォトクロミズムを示すフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC) を生成することを見いだした (図 4-7)。異なる種類のラジカル同士で分子内結合したラジカル複合体の例もほとんど報告例がなく、このようなラジカル複合体がラジカル解離型フォトクロミズムを示すのは初めての例である。PIC は様々な分子修飾が容易であり、消色反応に相当する熱戻り反応速度を数十ナノ秒から数秒の広い時間範囲で制御することにより、反応ネットワークやダイナミクスを利用する複合光応答系の構築に用いる光反応性分子の幅を大きく広げることができた。さらに優れた繰り返し耐久性も有することから、高性能光スイッチ分子として、調光材料、分子マシン材料などのさまざまな用途に応じた利用も期待でき領域全体の複合応答をめざす共同研究の進捗を大きく加速する新材料である。

(*JACS* 2015, *Chem. Commun.* 2016)

内田Gではスルホン基をもつジアリールエテンの開環体に紫外光を照射すると二酸化硫黄ガスを発生し細胞死をもたらすことを見いだした。その開環体は熱的に安定かつ可視光照射で励起してもガスを発生しないことから紫外光照射により二酸化硫黄ガスをリリースする保持剤として使用可能であることを示した (*Chem. Commun.* 2015)。さらに、チアゾール環をもつジアリールエテンの開環体が DNA にインターカレートし、カスパーゼ経路を活性化することにより細胞のアポトーシスを誘起することを確認した。細胞毒性を発現したジアリールエテンについては、人の癌細胞である HeLa 細胞に対しても殺傷能力が確認された。このように、当初予定しなかったバイオミメチックな機能を光で制御するシステムが生成でき、細胞死を異なるメカニズムで光制御可能である (*Chem. Commun.* 2015、図 4-8)。これらの結果は、高次複合光応答のバイオシステムへの応用の端緒を開くものであり、今後の展開が期待できる。

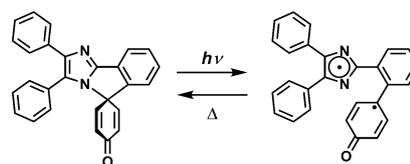


図 4-7. 新規ラジカル複合体フォトクロミック分子

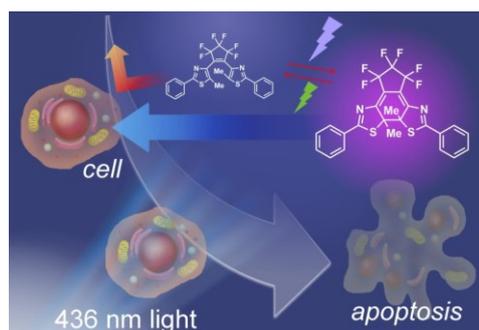


図 4-8. 複合光応答のバイオシステムへの応用

**A03 班 公募研究：** 有機結晶には、その集合体特性に由来する会合誘起発光現象 (AIE) や蛍光性メカノクロミック (ML) 特性を発現する物も多い。伊藤らは、ML 分子の 1 つであるジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体溶液の溶媒蒸発過程において、蛍光色が紫色から橙色を経由し青色へと変化する現象を見いだした。これは溶液中で単量体として存在している分子から、アモルファス様の集合体を形成した後に結晶を形成したことを示している。結晶生成過程の蛍光可視化は、所望の構造を有する結晶を選択的に生成できる結晶化条件の提供、結晶多形発現機構解明のための比較的容易な計測方法として利用することが期待され、高度な集合体構造制御に重要な知見をもたらすものである (*Sci. Rep.* 2016、図 4-9)。

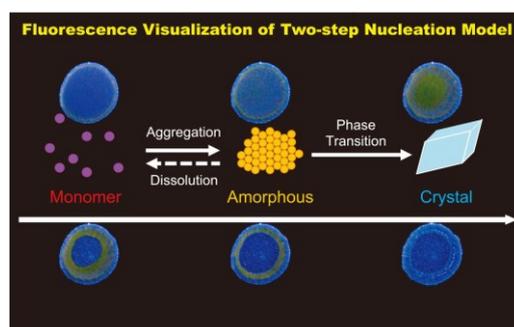


図 4-9. 分子集合過程のダイナミクス

## 5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5 ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

- 論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に\*印を付してください。
- 別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。
- 補助条件に定められたとおり、本研究課題に係り交付を受けて行った研究の成果であることを表示したもの（論文等の場合は謝辞に課題番号を含め記載したもの）について記載したもののについては、冒頭に▲を付してください（前項と重複する場合は、「◎▲・・・」と記載してください）。
- 一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

### 論文

#### A01 計画研究

- ◎▲1. \*S. Hashimoto, T. Katayama, K. Setoura, M. Strasser, T. Uwada, \*H. Miyasaka, "Laser-Driven Phase Transitions in Aqueous Colloidal Gold Nanoparticles under High Pressure: Picosecond Pump-Probe Study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 4994-5004. 査読有
- ◎▲2. Y. Ishibashi, T. Umesato, M. Fujiwara, K. Une, Y. Yoneda, H. Sotome, T. Katayama, S. Kobatake, T. Asahi, \*M. Irie, \*H. Miyasaka, "Solvent Polarity Dependence of Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative as Revealed by Steady-State and Transient Spectroscopies", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1170-1177. 査読有
- ▲3. S. Maekawa, R. Sato, K. Hirao, \*Y. Shigeta, "Solvent effects on excited-state electron-transfer rate of pyrene-labeled deoxyuridine: a theoretical study", *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *644*, 25-30. 査読有
- ▲4. R. Kishi, S. Ochi, S. Izumi, A. Makino, T. Nagami, J. Fujiyoshi, N. Matsushita, M. Saito, \*M. Nakano, "Diradical Character Tuning for the Third-Order Nonlinear Optical Properties of Quinoidal Oligothiophenes by Introducing Thiophene-S,S-dioxide Rings", *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1493-1500. 査読有
- ◎▲5. J. Ye, S. Hatano, M. Abe, R. Kishi, Y. Murata, M. Nakano, \*W. Adam, "A puckered singlet cyclopentane-1,3-diyl: Detection of the third isomer in homolysis", *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2299-2306. 査読有 (Front Cover)
- ◎▲6. \*S. Masuo, K. Kanetaka, R. Sato, T. Teranishi, "Direct Observation of Multiphoton Emission Enhancement from a Single Quantum Dot Using AFM Manipulation of a Cubic Gold Nanoparticle", *ACS Photonics* **2016**, *3*, 109-116. 査読有
- ◎▲7. Y. Yoneda, T. Noji, T. Katayama, N. Mizutani, D. Komori, M. Nango, H. Miyasaka, S. Itoh, \*Y. Nagasawa, \*T. Dewa, Extension of Light-Harvesting Ability of Photosynthetic Light-Harvesting Complex 2 (LH2) through Ultrafast Energy Transfer from Covalently Attached Artificial Chromophores, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13121-13129. 査読有 (JACS Spotlights)
- ◎▲8. T. Sumi, T. Kaburagi, M. Morimoto, K. Une, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, \*M. Irie, Fluorescent Photochromic Diarylethene That Turns on with Visible Light, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4802-4805. 査読有
- ◎▲9. \*S. Ito, Y. Taga, K. Hiratsuka, S. Takei, D. Kitagawa, S. Kobatake, \*H. Miyasaka, Restricted Diffusion of Guest Molecules in Polymer Thin Films on Solid Substrates as Revealed by Three-Dimensional Single-Molecule Tracking, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13756-13759. 査読有
- ▲10. Y. Yoneda, S. Nambu, E. Takeuchi, \*Y. Nagasawa, \*H. Miyasaka, Femtosecond Coherent Wavepacket Motion in an Ultrafast Electron Transfer System Composed of Naphthacene Derivative in an Electron Donating Solvent, *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, *313*, 79-86. 査読有
- ▲11. K. Imaeda, \*K. Imura, "Dye-assisted visualization of plasmon modes excited in single gold nanoplates", *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *646*, 179-184. 査読有 (Editor's Choice)
- ▲12. Y. Nishiyama, K. Imura, \*H. Okamoto, "Observation of plasmon wave packet motions via femtosecond time-resolved near-field imaging techniques", *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7657-7665. 査読有
- ▲13. T. Uchida, Y. Ichikawa, \*K. Imura, "Optical Properties and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Hexagonally Arranged Gold Nanoparticle Trimers", *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *638*, 253-257. 査読有 (Editor's Choice)
- ▲14. Y. Nishiyama, K. Imaeda, \*K. Imura, H. Okamoto\*, "Plasmon dephasing in single gold nanorods observed by ultrafast time-resolved near-field optical microscopy", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16215-16222. 査読有
- ▲15. \*H. Okamoto, T. Narushima, Y. Nishiyama, K. Imura, "Local optical responses of plasmon resonances visualised by near-field optical imaging", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6192-6206. 査読有
- ▲16. K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi, \*M. Nakano, "Theoretical design of solvatochromism switching by photochromic reactions using donor-acceptor disubstituted diarylethene derivatives with oxidized thiophene rings", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6484-6494. 査読有
- ▲17. \*Y. Shigeta, H. Harada, M. Kayanuma, M. Shoji, "Quantal cumulant dynamics for real-time simulations of quantum many-body systems", *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 300-308. 査読有 (Perspective Review)
- ▲18. \*M. Nakano, B. Champagne, "Theoretical Design of Open-Shell Singlet Molecular Systems for Nonlinear Optics", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236-3256. 査読有 (Perspective Review, Cover)
- ▲19. S. Ito, T. Nagami, \*M. Nakano, "Density Analysis of Intra- and Intermolecular Vibronic Couplings toward Bath Engineering for Singlet Fission", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4972-4977. 査読有
- ▲20. L. Wang, Y. Tian, T. Okuhata, \*N. Tamai, "Charge Transfer Dynamics and Auger Recombination of CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17971-17978. 査読有
- ◎▲21. T. Okuhata, Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, T. Kawai, \*N. Tamai, "Ultrafast Carrier Transfer and Hot Carrier Dynamics in PbS-Au Hybrid Nanostructures", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2113-2120. 査読有
- ▲22. D. Chen, L. Wang, S. Sato, H. Yao, \*N. Tamai, "Exciton Population Dynamics of Ethoxy-terminated Silicon Quantum Dots – Femtosecond Near-IR Transient Absorption Spectroscopic Study–", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 88-90. 査読有
- ▲23. T. Hirose, Y. Kutsuma, A. Kurita, T. Kaneko, \*N. Tamai, "Blinking Suppression of CdTe Quantum Dots on Epitaxial Graphene and

## A01 公募研究

- ▲1. \*K. Ueno, S. Nozawa, H. Misawa, "Surface-enhanced terahertz spectroscopy using gold rod structures resonant with terahertz waves", *Opt. Express* **2015**, *23*, 28584-28592. 査読有
- ▲2. K. Ueno, T. Oshikiri, \*H. Misawa, "Plasmon-Induced Water Splitting Using Metallic-Nanoparticle-Loaded Photocatalysts and Photoelectrodes", *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 199–215. 査読有
- ▲3. K. Uchida, S. Ito, \*M. Nakano, \*M. Abe, \*T. Kubo, "Biphenalenylidene: Isolation and Characterization of the Reactive Intermediate on the Decomposition Pathway of Phenalenyl Radical", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2399-2410. 査読有
- ▲4. K. Uchida, Z. Mou, \*M. Kertesz, \*T. Kubo, "Fluxional  $\sigma$ -Bonds of the 2,5,8-Trimethylphenalenyl Dimer: Direct Observation of the Sixfold  $\sigma$ -Bond Shift via a  $\pi$ -Dimer", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4665-4672. 査読有 (JACS Spotlights)
- ▲5. \*T. Nishiuchi, S.-y. Uno, Y. Hirao, \*T. Kubo, "Intramolecular Interaction, Photoisomerization, and Mechanical C–C Bond Dissociation of 1,2-Di(9-anthryl)benzene and Its Photoisomer: A Fundamental Moiety of Anthracene-Based  $\pi$ -Cluster Molecules" *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2106-2112. 査読有
- ▲6. D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, T. Yamamoto, \*T. Torimoto, "Formation of a Pt-Decorated Au Nanoparticle Monolayer Floating on an Ionic Liquid by the Ionic Liquid/Metal Sputtering Method and Tunable Electrocatalytic Activities of the Resulting Monolayer", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 10874–10883. 査読有
- ◎▲7. M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, \*T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, "A pentanuclear iron catalyst designed for water oxidation", *Nature* **2016**, *530*, 465-468. 査読有
- ◎▲8. E. Arshad, \*A. Anas, A. Asok, C. Jasmin, S. S. Pai, I. S. B. Singh, A. Mohandas, \*V. Biju, "Fluorescence detection of the pathogenic bacteria *Vibrio harveyi* in solution and animal cells using semiconductor quantum dots", *RSC Adv.* **2016**, *6*, 15686-15693. 査読有
- ▲9. T. Kameyama, T. Takahashi, T. Machida, Y. Kamiya, T. Yamamoto, S. Kuwabata, \*T. Torimoto, "Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS–AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24740-24749. 査読有
- ▲10. D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, \*T. Torimoto, "Single-step preparation of two-dimensionally organized gold particles via ionic liquid/metal sputter deposition", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13150-13159. 査読有
- ▲11. M. Saitow, Y. Kurashige, \*T. Yanai, "Fully Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Theory Using Density Matrix Renormalization Group: A Reduced-Scaling Implementation Derived by Computer-Aided Tensor Factorization", *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 5120–5131. 査読有 他 2 1 報

## A02 計画研究

- ▲1. J. P. Calupitan, T. Nakashima, Y. Hashimoto, \*T. Kawai, "Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a  $\pi$ -Extended Photochromic Terarylene", *Chem. Eur. J.* **2016**, in press 査読有
- ▲2. Y. Hashimoto, T. Nakashima, D. Shimizu, \*T. Kawai, "Photoswitching of an Intramolecular Chiral Stack in a Helical Tetrathiazole", *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5171-5174. 査読有
- ◎▲3. W. Naito, N. Yasuda, T. Morimoto, Y. Shigeta, H. Takaya, I. Hisaki, \*H. Maeda, "Doubly N-Methylated Porphyrinoids", *Org. Lett.* **2016**, *18*, in press.
- ▲4. R. Yamakado, \*H. Maeda, "Ion-pairing assemblies of photoresponsive cations and an interlocked [2+1]-type  $\pi$ -system-anion complex" *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, in press (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.013). 査読有
- ▲5. Y. Haketa, R. Takasago, \*H. Maeda, " $\beta$ -Perfluoroalkyl-substituted pyrrole as an anion-responsive  $\pi$ -electronic system through a single NH moiety" *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7364-7367. 査読有
- ▲6. K. Nakamura, N. Yasuda, \*H. Maeda, "Dimension-controlled assemblies of modified bipyrrroles stabilized by electron-withdrawing moieties" *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7157-7160. 査読有
- ◎▲7. Y. Bando, Y. Haketa, T. Sakurai, W. Matsuda, S. Seki, H. Takaya, \*H. Maeda, "Ion-Pairing Assemblies Based on Pentacyano-Substituted Cyclopentadienide as a  $\pi$ -Electronic Anion" *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7843-7850. 査読有
- ◎▲8. R. Yamakado, T. Sakurai, W. Matsuda, S. Seki, N. Yasuda, S. Akine, \*H. Maeda, " $\pi$ -Electronic Systems That Form Planar and Interlocked Anion Complexes and Their Ion-Pairing Assemblies" *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 626–638. 査読有
- ▲9. T. Toyama, K. Higashiguchi, T. Nakamura, H. Yamaguchi, E. Kusaka, \*K. Matsuda, "Photoswitching of Conductance of Diarylethene–Gold Nanoparticle Network Based on the Alteration of  $\pi$ -Conjugation", *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2113-2118. 査読有
- ◎▲10. Y. Uchida, \*T. Hirose, T. Nakashima, T. Kawai, \*K. Matsuda, "Synthesis and Photophysical Properties of a 13,13'-Bibenzo[b]perylene Derivative as a  $\pi$ -Extended 1,1'-Binaphthyl Analog", *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2118-2121. 査読有
- ▲11. N. Maeda, T. Hirose, S. Yokoyama, \*K. Matsuda, "Rational Design of Highly Photoresponsive Surface-Confined Self-Assembly of Diarylethenes: Reversible Three-State Photoswitching at the Liquid/Solid Interface", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9317-9325. 査読有
- ▲12. T. Hirose, N. Ito, H. Kubo, T. Sato, \*K. Matsuda, "Fluorescence Behavior of 5,10-Disubstituted [5]Helicene Derivatives in Solution and the Effect of Self-Assembly on Their Radiative and Non-Radiative Rate Constants", *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2811-2819. 査読有 (Hot paper)
- ▲13. S. Kusumoto, T. Nakagawa, \*Y. Yokoyama, "All-Optical Fine-Tuning of Absorption Band of Diarylethene with Photochromic Acid-Generating Spiropyran", *Adv. Opt. Mater.* **2016**, in press. DOI: 10.1002/adom.201600228 査読有
- ▲14. S. Takeuchi, \*T. Nakagawa, \*Y. Yokoyama, "A photon-working on/off switch for intramolecular donor–acceptor interactions and invisible modulation of the fluorescence", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 325-328. 査読有
- ▲15. R. Kanazawa, T. Nakashima, \*T. Kawai, "Experimental and theoretical investigation of tetra-oxidized terarylenes with high-contrast fluorescence switching property", *New J. Chem.* **2015**, *39*, 7397-7402. 査読有
- ▲16. R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, R. Kanazawa, \*T. Kawai, "Photon-quantitative  $6\pi$ -electrocyclization of a diarylbenzo[b]thiophene in polar medium", *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1725-1730. 査読有 (Angewandte Spotlights)
- ◎▲17. T. Nakashima, K. Tsuchie, R. Kanazawa, R. Li, S. Iijima, O. Galangau, H. Nakagawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, \*T. Kawai, "Self-Contained Photoacid Generator Triggered by Photocyclization of Triangle Terarylene Backbone", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7023-7026. 査読有 (JACS Spotlights)
- ◎▲18. \*O. Galangau, T. Nakashima, F. Maurel, \*T. Kawai, "Substituent Effects on Photochromic Properties of Novel Benzothiophene

Based Derivatives" *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8471-8482. 査読有

▲19. E. Nagata, S. Takeuchi, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, Y. Mawatari, \*H. Nakano, "Mechanofluorochromism of 1-Alkanoylaminopyrene", *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 3038-3043. 査読有

▲20. \*H. Maeda, A. Fukui, R. Yamakado, N. Yasuda, "Dipyrrolyphenol as a precursor of  $\pi$ -electronic anion that forms ion pairs with cations" *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 17572-17575. 査読有

◎▲21. \*H. Maeda, K. Chigusa, R. Yamakado, T. Sakurai, S. Seki, "Carboxylate-Driven Supramolecular Assemblies of Protonated meso-Aryl-Substituted Dipyrrolylpyrazoles" *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9520-9527. 査読有

▲22. S. Yokoyama, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Photochemical Cleavage of Axial Group Attached to the Central Carbon Atom of Triangulene Leuco Derivatives at the Ethanol/Au(111) Substrate", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1616-1618. 査読有

▲23. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, \*K. Matsuda, "Computational Investigation into Photoswitching Efficiency of Diarylethene Derivatives: An Insight Based on Decay Constant of Electron Tunneling", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 20169-20178. 査読有

▲24. S. Yokoyama, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Effects of Alkyl Chain Length and Hydrogen Bonds on the Cooperative Self-Assembly of 2-Thienyl-Type Diarylethenes at a Liquid/Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) Interface", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13569-13576. 査読有 (Hot paper & Front Cover)

▲25. N. Nishitani, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Investigation into Surface-Confined Self-Assembly Stabilized via Hydrogen Bond of Urea and Amide Groups: Quantitative Analysis of Concentration Dependence of Surface Coverage", *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1926-1931. 査読有 (VIP paper, Front Cover, highlighted in ChemistryViews)

▲26. S. Yokoyama, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Photoinduced Four-State Three-Step Ordering Transformation of Photochromic Terthiophene at a Liquid/Solid Interface Based on Two Principles: Photochromism and Polymorphism", *Langmuir* **2015**, *31*, 6404-6414. 査読有

▲27. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Diarylethene Self-Assembled Monolayers: CocrySTALLIZATION and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11350-11358. 査読有 (Frontispiece)

▲28. \*K. Higashiguchi, G. Taira, J.-i. Kitai, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Photoinduced Macroscopic Morphological Transformation of an Amphiphilic Diarylethene Assembly: Reversible Dynamic Motion", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2722-2729. 査読有

▲29. S. Nishizawa, J.-y. Hasegawa, \*K. Matsuda, "Theoretical Investigation on the Decaying Behavior of Exchange Interaction in Quinoid and Aromatic Molecular Wires", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5117-5121. 査読有

▲30. S. Yokoyama, T. Hirose, \*K. Matsuda, "Photochemical Cleavage of Axial Group Attached to the Central Carbon Atom of Triazatriangulene", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 76-78. 査読有

▲31. T. Hirose, Y. Tsunoi, Y. Fujimori, \*K. Matsuda, "Fluorescence Enhancement of Covalently Linked 1-Cyano-1,2-Diphenylethene Chromophores with Naphthalene-1,8-diyl Linker Units: Analysis Based on Kinetic Constants", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1637-1644. 査読有 (highlighted in ACS Noteworthy)

▲32. \*Y. Yokoyama, Y. Hiromoto, K. Takagi, K. Ishii, S. Delbaere, Y. Watanobe, T. Ubukata, "Solubility Control of Organic Acid-Base Salts by Photochromism", *Dyes Pigments* **2015**, *114*, 1-7. 査読有

33. \*M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, "Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators", *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174-12277. 査読有 他52報

## A02 公募研究

◎▲1. J. Su, \*T. Fukaminato, J.-P. Placiat, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, A. Brosseau, F. Brisset, R. Pansu, K. Nakatani, \*R. Métivier, "Giant Amplification of Photoswitching by a Few Photons in Fluorescent Photochromic Organic Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3662-3666. 査読有 (Hot paper & inside back cover)

◎▲2. \*M. Yamamura, K. Sukegawa, D. Okada, Y. Yamamoto, T. Nabeshima, "Chiroptical switching caused by crystalline/liquid crystalline phase transition of a chiral bowl-shaped molecule", *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 4585-4588. 査読有

▲3. \*M. Yamamura, T. Hasegawa, T. Nabeshima, "Synthesis of Phosphorus-Centered and Chalcogen-Bridged Concave Molecules: Modulation of Bowl Geometries and Packing Structures by Changing Bridging Atoms", *Org. Lett.* **2016**, *18*, 816-819. 査読有

▲4. \*M. Yamamura, T. Nabeshima, "Relationship between the Bowl-Shaped Geometry of Phosphangulene and an Axial Group on the Phosphorus Atom", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 42-49. 査読有

◎▲5. \*S. Saito, S. Nobusue, E. Tsuzaka, C. Yuan, C. Mori, M. Hara, T. Seki, C. Camacho, S. Irle, S. Yamaguchi, "Light-melt adhesive based on dynamic carbon frameworks in a columnar liquid crystal phase", *Nature Commun.* **2016**, *accepted*. 査読有

▲6. M. Ichikawa, Y. Inoue, \*T. Mori, "Enhanced Asymmetric Photocycloaddition of Anthracene Tethered to Maleate versus Fumarate through Non-fluorescent Exciplex Intermediate", *J. Photochem. Photobiol. A* **2016**, in press 査読有 (Doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.09.001)

◎▲7. Q. Huang, L. Jiang, W. Liang, J. Gui, D. Xu, W. Wu, Y. Nakai, M. Nishijima, G. Fukuhara, T. Mori, \*Y. Inoue, \*C. Yang, "Planar Chiral Azonia[6]helicene-Modified Cyclodextrin: Synthesis, Characterization, and Chirality Sensing of Underivertized Amino Acids in Water", *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3430-3434.

▲8. T. Kosaka, Y. Inoue, \*T. Mori, "Toroidal Interaction and Propeller Chirality of Hexaarylbenzenes. Dynamic Domino Inversion Revealed by Combined Experimental and Theoretical Circular Dichroism Studies", *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 783-788. 査読有

◎▲9. H. Horinouchi, H. Sakai, \*Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, \*N. V. Tkachenko, \*T. Hasobe, "Controllable Electronic Structures and Photoinduced Processes of Bay-Linked Peryleneimide Dimers and Ferrocene-Linked Triad", *Chem. Eur. J.* **2016**, in press. 査読有

◎▲10. D. Kato, H. Sakai, \*N. V. Tkachenko, \*T. Hasobe, "High-Yield Excited Triplet States in Pentacene Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles through Singlet Exciton Fission", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5230-5234. 査読有 (highlighted in ChemistryViews)

◎▲11. H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, \*T. Kawai, \*T. Hasobe, "Synthetic Control of Photophysical Process and Circularly Polarized Luminescence of [5]Carbohelicene Derivatives Substituted by Maleimide Units", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7860-7869. 査読有

◎▲12. T. Sakuma, H. Sakai, \*Y. Araki, T. Mori, T. Wada, \*N. V. Tkachenko, \*T. Hasobe, "Long-Lived Triplet Excited States of Bent-Shaped Pentacene Dimers by Intramolecular Singlet Fission" *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 1867-1875. 査読有

◎▲13. Y. Yamamoto, H. Sakai, J. Yuasa, \*Y. Araki, T. Wada, T. Sakanoue, \*T. Takenobu, \*T. Kawai, \*T. Hasobe, "Controlled

Excited-State Dynamics and Enhanced Fluorescence Property of Tetrasulfone[9]helicene by a Simple Synthetic Process", *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7421-7427. 査読有

◎▲14. Y. Yamamoto, \*H. Sakai, \*J. Yuasa, \*Y. Araki, T. Wada, T. Sakanoue, \*T. Takenobu, \*T. Kawai, \*T. Hasobe, "Synthetic Control of the Excited-State Dynamics and Circularly Polarized Luminescence of Fluorescent "Push-Pull" Tetrathia[9]helicenes", *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4263-4273. 査読有

▲15. H. Sakai, K. Ohkubo, \*S. Fukuzumi, \*T. Hasobe, "Photoinduced Processes of Supramolecular Nanoarrays Composed of Porphyrin and Benzo[ghi]peryleneimide Units through Triple Hydrogen Bonds with One-Dimensional Columnar Phases" *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 613 - 624. 査読有 (VIP paper and Inside Cover)

▲16. T. Sakuma, H. Sakai, Y. Araki, T. Wada, \*T. Hasobe, "Control of local structures and photophysical properties of zinc porphyrin-based supramolecular assemblies structurally organized by regioselective ligand coordination", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5453-5463. 査読有

▲17. \*M. Yamamura, D. Hongo, T. Nabeshima, "Twofold fused concave hosts containing two phosphorus atoms: modules for the sandwich-type encapsulation of fullerenes in variable cavities", *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6373-6378. 査読有 (highlighted in Synfacts)

▲18. \*M. Yamamura, K. Sukegawa, T. Nabeshima, "Tuning the depth of bowl-shaped phosphine hosts: capsule and pseudo-cage architectures in host-guest complexes with C<sub>60</sub> fullerene", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12080-12083. 査読有

▲19. S. Osumi, \*S. Saito, C. Dou, K. Matsuo, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, S. Yamaguchi, "Boron-doped nanographene: Lewis acidity, redox properties, and battery electrode performance", *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 219-227. 査読有

▲20. K. Matsuyama, J. Matsumoto, S. Yamamoto, K. Nagasaki, Y. Inoue, M. Nishijima, \*T. Mori, "pH-Independent Charge Resonance Mechanism for UV Protective Functions of Shinorine and Related Mycosporine-like Amino Acids", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 12722-12729. 査読有

▲21. K. Nagasaki, Y. Inoue, \*T. Mori, "Contrasting Behaviour of Exciplex Ensembles in the Diastereodifferentiating Paternò-Büchi Reaction of Chiral Cyanobenzoate with Naphthyl- and Phenylethenes on Direct or Charge-Transfer Excitation", *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1693-1699. 査読有

◎▲22. H. Sakai, S. Shinto, J. Kumar, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, \*T. Hasobe, "Highly Fluorescent [7]Carbohelicene Fused by Asymmetric 1,2-Dialkyl-Substituted Quinoxaline for Circularly Polarized Luminescence and Electroluminescence", *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13937-13947. 査読有

▲23. \*T. Hasobe, K. Ida, H. Sakai, K. Ohkubo, \*S. Fukuzumi, "Corononetetramide-Centered Cruciform Pentamers Containing Multiporphyrin Units: Synthesis and Sequential Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Dynamics", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11196-11205. 査読有 他31報

### A03 計画研究

◎▲1. K. Mutoh, Y. Kobayashi, Y. Hirao, T. Kubo, \*I. Abe, "Stealth Fast Photoswitching of Negative Photochromic Naphthalene-Bridged Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes", *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6797-6800. 査読有

◎▲2. Y. Kobayashi, T. Katayama, T. Yamane, K. Setoura, S. Ito, \*H. Miyasaka, \*I. Abe, "Stepwise Two-Photon Induced Fast Photoswitching via Electron Transfer in Higher Excited States of Photochromic Imidazole Dimer", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5930-5938. 査読有

▲3. T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Fast Negative Photochromism of 1,1'-Binaphthyl-Bridged Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex", *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906-913. 査読有

4. T. Ikezawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Thiophene-substituted phenoxy-imidazolyl radical complexes with high photosensitivity", *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2465-2468. 査読有 (Front Cover)

◎▲5. K. Takase, K. Hyodo, M. Morimoto, Y. Kojima, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, \*K. Uchida, "Photoinduced Reversible Formation of a Superhydrophilic Surface by Crystal Growth of Diarylethene" *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6885-6887. 査読有 (back cover)

▲6. \*T. Tsujioka, K. Yamamoto, Elemental isomerization processes of a photochromic diarylethene film based on carrier injection toward all-electrically operable organic memory, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55*, 61602. 査読有

▲7. D. Kitagawa, \*S. Kobatake, "Strategy for molecular design of photochromic diarylethenes having thermal functionality", *Chem. Rec.* **2016**, accepted. 査読有

▲8. D. Kitagawa, R. Tanaka, \*S. Kobatake, "Photoinduced stepwise bending behavior of photochromic diarylethene crystals", *CrystEngComm* **2016**, in press. [DOI: 10.1039/c6ce00607h] 査読有

▲9. K. Tanaka, D. Kitagawa, \*S. Kobatake, "Photochromic reaction behavior and thermal stability of thiophene- S,S-dioxidized diarylethenes having a benzofuryl group", *Tetrahedron* **2016**, *72(18)*, 2364-2368. 査読有

▲10. \*S. Hirata, M. Vacha, "Circularly Polarized Persistent Room-Temperature Phosphorescence from Chiral Aromatics in Air", *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1539-1545. 査読有

▲11. \*S. Hirata, M. Vacha, "Large Transmittance Changes Induced by Exciton Accumulation under Weak Continuous Photoexcitation", *Adv. Opt. Mater.* **2016**, *4*, 297-305. 査読有

◎▲12. K. Mutoh, Y. Nakagawa, A. Sakamoto, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Stepwise Two-Photon-Gated Photochemical Reaction in Photochromic [2.2]Paracyclophane-Bridged Bis(imidazole dimer)", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5674-5677. 査読有

▲13. H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Photochromic Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes with Decoloration Rates from Tens of Nanoseconds to Seconds", *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952-4955. 査読有

▲14. K. Mutoh, H. Arai, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Photo-control of the Thermal Radical Recombination Reaction: Photochromism of an Azobenzene-Bridged Imidazole Dimer", *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 511-523. 査読有

▲15. K. Shima, K. Mutoh, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Relationship Between Activation Volume and Polymer Matrix Effects on Photochromic Performance: Bridging Molecular Parameter to Environmental Effect", *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1087-1093. 査読有

▲16. K. Arai, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Rational Molecular Design for Drastic Acceleration of Color-Fading Speed of Photochromic Naphthopyrans", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3057-3060. 査読有 (Back Cover)

▲17. K. Mutoh, Y. Nakagawa, S. Hatano, Y. Kobayashi, \*I. Abe, "Entropy-Controlled Biradical-Quinoid Isomerization of a  $\pi$ -Conjugated Delocalized Biradical", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1151-1155. 査読有

◎▲18. T. Yamaguchi, M. F. Hilbers, P. P. Reinders, Y. Kobayashi, A. M. Brouwer, \*I. Abe, "Nanosecond Photochromic Molecular Switching of a Biphenyl-Bridged Imidazole Dimer Revealed by Wide Range Transient Absorption Spectroscopy", *Chem. Commun.* **2015**,

51, 1375-1378. 査読有

- ▲19. \*T. Tsujioka, "Selective Metal-vapor Deposition on Organic Surfaces" *Chem. Rec.* **2015**, *16*, 231-248. 査読有
- ◎▲20. J. Okuda, Y. Tanaka, R. Kodama, \*K. Sumaru, K. Morishita, T. Kanamori, S. Yamazoe, K. Hyodo, S. Yamazaki, T. Miyatake, S. Yokojima, S. Nakamura, \*K. Uchida, "Photoinduced Cytotoxicity of a Photochromic Diarylethene via Caspase Cascade Activation" *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10957-10960. 査読有
- ◎▲21. M. Wakabayashi, \*S. Yokojima, T. Fukaminato, H. Ohtani, \*S. Nakamura, "Anisotropic elliptical dichroism and influence of imperfection of circular polarization upon anisotropic circular dichroism", *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 154102. 査読有
- ◎▲22. M. Yamamoto, N. Nishikawa, \*H. Mayama, Y. Nonomura, S. Yokojima, S. Nakamura, \*K. Uchida, "Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf" *Langmuir* **2015**, *31*, 7355-7363. 査読有
- ▲23. \*T. Tsujioka, M. Nobunaga, M. Dohi, "In-plane Electrical Bistability of Photochromic Diarylethene/Cu Composite Film", *Org. Electr.* **2015**, *26*, 144-150. 査読有
- ▲24. K. Yamaguchi, \*T. Tsujioka, "Selective Metal-vapor Deposition on Solvent Evaporated Polymer Surfaces", *Thin Solid Films* **2015**, *597*, 220-225. 査読有
- ▲25. D. Kitagawa, C. Iwaihara, H. Nishi, \*S. Kobatake, "Quantitative evaluation of photoinduced bending speed of diarylethene crystals", *Crystals* **2015**, *5*, 551-561. 査読有
- ▲26. D. Kitagawa, R. Tanaka, \*S. Kobatake, "Dependence of photoinduced bending behavior of diarylethene crystals on irradiation wavelength of ultraviolet light", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27300-27305. 査読有 (Back Cover)
- ▲27. E. Sugata, \*S. Kobatake, "Synthesis and optical properties of gold nanoparticle networks cross-linked with chain-length-controlled polymers", *RSC Adv.* **2015**, *5(44)*, 34704-34708. 査読有
- ▲28. C. Iwaihara, D. Kitagawa, \*S. Kobatake, "Polymorphic crystallization and thermodynamic phase transition between the polymorphs of a photochromic diarylethene", *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2017-2023. 査読有
- ▲29. D. Kitagawa, \*S. Kobatake, "Photoreversible current ON/OFF switching by photoinduced bending of gold-coated diarylethene crystals", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4421-4424. 査読有
- ▲30. R. Seno, \*S. Kobatake, "Synthesis and characterization of amphiphilic silica nanoparticles covered by block copolymers branching photochromic diarylethene moieties on side chain", *Dyes and Pigments* **2015**, *114*, 166-174. 査読有
- ▲31. Y. Katsurada, \*S. Hirata, K. Totani, T. Watanabe, M. Vacha, "Photoreversible On-Off Recording of Persistent Room-Temperature Phosphorescence", *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1726-1737. 査読有 (Back Cover, Highlighted by Materials Views, February 17, 2016)
- ▲32. T. Imagawa, \*S. Hirata, K. Totani, T. Watanabe, M. Vacha, "Thermally Activated Delayed Fluorescence with Circularly Polarized Luminescence Characteristics", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13268-13271. 査読有 (Inside Back Cover)
- ▲33. S. Lee, K. Noda, S. Hirata, \*M. Vacha, "Position-Dependent Three-Dimensional Diffusion in Nematic Liquid Crystal Monitored by Single-Particle Fluorescence Localization and Tracking", *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1403-1407. 査読有 他25報

### A03 公募研究

- ◎▲1. \*F. Ito, Y. Suzuki, J.-i. Fujimori, T. Sagawa, M. Hara, T. Seki, R. Yasukuni, M. Lamy de la Chapelle, "Direct Visualization of the Two-step Nucleation Model by Fluorescence Color Changes during Evaporative Crystallization from Solution", *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22918. 査読有
- ◎▲2. T. Sagawa, \*F. Ito, A. Sakai, Y. Ogata, K. Tanaka, H. Ikeda, "Substituent-dependent backward reaction in mechanofluorochromism of dibenzoylmethanoboron difluoride derivatives" *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 420-430. 査読有
- ▲3. D. Tanaka, T. Mizuno, M. Hara, \*S. Nagano, I. Saito, K. Yamamoto, \*T. Seki, "Evaluations of Mesogen Orientation in Thin Films of Polyacrylate with Cyanobiphenyl Side Chain", *Langmuir* **2016**, *32*, 3737-3745. 査読有
- ▲4. T. Nakai, D. Tanaka, M. Hara, \*S. Nagano, \*T. Seki, "Free Surface Command Layer for Photoswitchable Out-of-Plane Alignment Control in Liquid Crystalline Polymer Films", *Langmuir* **2016**, *32*, 909-914. 査読有
- ◎▲5. \*M. Morimoto, R. Kashihara, K. Muto, Y. Kobayashi, J. Abe, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, \*M. Irie, "Turn-on mode fluorescence photoswitching of diarylethene single crystals", *CrystEngComm* **2016**, in press. 査読有 DOI: 10.1039/C6CE00725B
- ◎▲6. T. Ichikawa, \*M. Morimoto, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, M. Irie, "Photochromism of Diarylethene Derivatives Having Benzophosphole and Benzothiophene Groups", *Dyes and Pigments* **2016**, *126*, 186-193. 査読有
- ◎▲7. \*F. Ito, H. Sato, Y. Ugachi, N. Oka, S. Ito, H. Miyasaka, Properties and Evolution of Emission in Molecular Aggregates of a Perylene Ammonium Derivative in Polymer Matrices, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 1896-1902. 査読有
- ▲8. T. Takeshima, W.-y. Liao, Y. Nagashima, K. Beppu, M. Hara, \*S. Nagano, \*T. Seki, "Photoresponsive Surface Wrinkle Morphologies in Liquid Crystalline Polymer Films", *Macromolecules* **2015**, *48*, 6378-6384. 査読有
- ▲9. D. Tanaka, Y. Nagashima, M. Hara, \*S. Nagano, \*T. Seki, "Alternation of Side-Chain Mesogen Orientation Caused by the Backbone Structure in Liquid-Crystalline Polymer Thin Films", *Langmuir* **2015**, *31*, 11379-11383. 査読有
- ▲10. M. Sano, F. Shan, M. Hara, \*S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, \*T. Seki, "Dynamic photoinduced realignment processes in photoresponsive block copolymer films: effects of the chain length and block copolymer architecture", *Soft Matter*, **2015**, *11*, 5918-5925. 査読有 他27報

**アウトリーチ活動**：日本経済新聞、日経産業新聞、電子デバイス産業新聞での報道など新聞報道、Website 報道が計9件、大阪大学・早稲田大学・筑波大学・愛媛大学・大阪市立大学・立教大学でのオープンキャンパス等での紹介計10件、高校生対象の出前授業・体験教室9件などのアウトリーチ活動を行った。

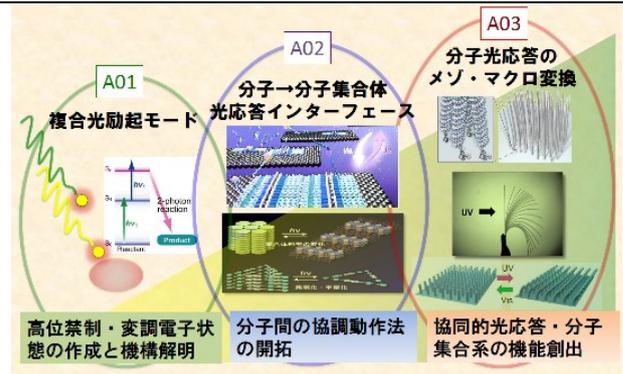
**ホームページなど**：領域 HP (<http://photosynergetics.jp/>) を開設し平均1回/週程度の頻度で情報更新すると共に News Letter も閲覧可能とし、専門研究者・一般の方々にも広く情報を公開した。

**主催シンポジウムの状況**：公開シンポジウム・領域会議を計4回(2014年9月26日、2015年1月23-24日、2015年6月5-6日、2016年1月22-23日)、国際会議を2016年6月2-4日に行った。2016年3月27日に日本化学会第96春季年会において特別企画「高次複合光応答分子システムの開拓」を行い盛況であった。国際会議への協賛を計8件に対して行った。

## 6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ以内）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

本新学術領域では分子系の電子励起状態利用に関わる3種の制限を克服する手法として、多重・多光子励起、電子状態変調、分子の協調的応答、集合体設計等の方法を開拓・発展させ、従来の“1光子吸収と1分子応答”を超える“複合励起と複合光応答”の学理構築と応用を行い、光子有効利用を可能とする高次光機能集合系の構築と今後の光利用関連諸課題の解決に向けた共通基盤の確立を目的としている。この目的達成のために3つの計画項目（A01-A03 班）を組織した。



領域における各研究項目（A01-A03 班）の構成

**A01 班 特異電子状態へのアプローチ**：多重、多光子励起による高位禁制電子状態や局所場を利用した強変調電子状態からの光反応、励起子分裂・融合等を対象に、実験理論両面から本研究推進において基礎となる複合励起による素過程制御と新規光応答・反応を開拓する。時間分解計測、計算化学、分子合成などの研究者から構成され、レーザー誘起現象、高位電子状態、プラズモン応用、励起子融合・分裂、半導体量子ドット等を対象に研究を行っている。（計画班4，公募班6）

**A02 班 多分子協調場と手法の開拓**：分子・分子集合体の設計と合成手法を用い、1分子レベルの機能からメゾスコピック・マクロレベルの物性変化への展開に必要な“加算性”や“増幅性”が確保できる光機能システムや反応網の開拓・確立を目的として、分子・分集合体の合成・開発、新規物性開拓を中心とした研究者が、分子開発、界面分子配列、集積化、反応場構築などの観点から研究を展開している。（計画班4，公募班7）

**A03 班 高次光応答分子システムの構築**：分子集合系に特徴的な協奏的、協同的な複合過程を利用し、複合励起と応答を顕在化できる光駆動する分子集合系、多光子吸収により駆動する光応答系や、光強度に閾値を持つ光応答系など、1光子1分子光反応では実現できない高度な集合体構造変化に基づく複合光応答システム創出が目的である。このために、分子設計・開発、集合体構築、固体化学、材料化学、固体物性測定などの研究者を中心に、主に集合体の応答に基軸を置いた研究を展開している。（計画班5，公募班6）

これらの3班の研究グループの連携の第1のタイプ（タイプ1A）は、“新物質の合成・開発”→“物性や反応機構の測定”→“計測から得られた物性の計算化学による解明”、また逆に“計算化学や物理化学測定からの新物質デザイン提案”→“新物質の合成・開発”のような基軸となる共同研究である。A01-A03 各々の班の中にも新物質の合成・開発、また物性測定や計算化学を専門とした研究者が含まれており、班内における連携も行われると共に、班間でも新物質開発に重点を置くグループと専門性の高い計測・理論グループとの間で、試料提供と物性測定、測定結果に基づく新規物質やシステムの開発が行われている。

（次ページ表6-1において、専門の異なるグループ間の共同研究の多くが対応する。）

共同研究タイプ1Bは、新物質開発を中心とした研究グループ間、あるいは計測や理論の研究グループ間の共同研究であるが、相互に異なる専門性を組み合わせ、新規光応答分子系や複合励起手法の開発をめざす研究であり、分子系や集合体系の高次化・複合化、新手法開発や相互の保有装置の補完による新規複合励起法の発展に寄与できる（表において、専門の類似したグループ間の共同研究の多くが対応）。

共同研究タイプ1Cは新物質の合成・開発と物性・反応機構測定などの異なる専門研究者間の共同研究ではあるが、タイプ1Aとは異なり、多重・多光子過程などの従来の応答とは異なる複合励起による応答を目指した分子や物質開発を行う。（表において、専門の異なるグループ間の共同研究のいくつかが対応）これらタイプ1の共同研究は、主に、2つ程度のグループ間で展開される共同研究であり、基本となる分

子・集合系の効率的開発、複合励起と複合応答の開発・発展等に大きく寄与する。

一方、本新学術領域の目的達成のためには、相補的のみならず相乗的な連携効果が大きな役割を果たす共同研究も重要である（タイプ2）。すなわち、A01の複合励起手法をA02のインターフェース系に導入し、A03の集合体系で機能発現するような系の実現を行うための共同研究であり、既にいくつかの提案がなされ、これを指向した基礎的なタイプ1の研究も展開されている。タイプ2の展開には、総括班のリーダーシップが重要であり領域会議等で研究進捗を確認しながら進行させている。

初年度、2年度には、まずはタイプ1を中心とした共同研究推進のために、総括班から積極的にアドバイスを行うとともに、計画班や公募班の代表者、分担者、連携研究者それぞれが提供可能な特殊性の高い種々の技術、機器、試料などのリストを領域ホームページの会員専用欄に掲載し、各班員からの共同研究企画提案を募った。特にタイプ1型共同研究における研究者からの自発的な提案は、総括班のみの視点とは異なる発想、また専門性の高いものも多く、研究の発展に大きく寄与する可能性を持つ。これらの自発的な研究については、必用な場合には総括班に提案書を提出していただき、コアグループで領域目標の観点から審査を行った後、共同研究実施に必用な物品費や旅費などに対して、総括班経費からの援助を行い共同研究の支援を行った（H27年度に10件）。

これらの結果、領域内において、A01-A01（6件）、A01-A02（10件）、A01-A03（22件）、A02-A02（11件）、A02-A03（13件）、A03-A03（5件）の計67件の共同研究が進行しており（領域外ともほぼ同数）、また領域内共同研究による多数の学会発表や28本の論文報告も行われている。これらの数は、現在の共同研究実施数から判断して、今後更に増加すると思われる。3年度以降は、これらの実績に基づき、特にタイプ2型共同研究を加速させ相乗的連携効果を目指す。

グループ（主な分担、連携研究者） 主な専門	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
1 宮坂（長澤、ハツ橋、伊都） Phys	●																																
2 井村 Phys		●																															
3 重田（鎌田、中野） Theo, Phys			●																														
4 玉井（増尾） Phys				●																													
5 上野 Phys, Mat					●																												
6 鳥本 Mat, Phys						●																											
7 磯崎 Org, Mat							●																										
8 久保 Org, Mat								●																									
9 柳井 Theo									●																								
10 Biju Mat, Phys										●																							
11 河合（中野、高見） Mat											●																						
12 前田 Org, Mat												●																					
13 松田（廣瀬、東口） Mat, Org, Phys													●																				
14 横山（生方、川村） Org, Mat														●																			
15 深湊 Mat, Org															●																		
16 佐田 Poly, Org																●																	
17 山村 Mat, Org																	●																
18 斎藤 Org																		●															
19 森 Org																			●														
20 羽曾部 Mat, Org																				●													
21 若山 Phys																					●												
22 阿部（坂本、小林） Mat, Phys																						●											
23 朝日（石橋） Phys, Mat																							●										
24 内田（辻岡、横島） Mat, Phys, Theo																								●									
25 小島 Mat, Org																									●								
26 Vacha（平田） Phys, Mat																										●							
27 梶本 Phys																											●						
28 伊藤 Phys, Mat																												●					
29 関 Mat, Org																														●			
30 池田 Mat, Org																															●		
31 森本 Mat, Org																																●	
32 田和 Phys, Mat																																	●

表6-1. 各研究グループ間の共同研究相関図。それぞれの色はA01,A02,A03を表し、番号の下線は計画班を示す。各研究グループの専門として、Phys(物理化学・物性物理)、Theo(理論化学)、Org(有機合成)、Mat(材料化学)などの概要を示した。分担者、連携者が含まれる場合、また境界領域の研究グループには複数の専門を示している。

## 7. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ以内）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

若手研究者・大学院生の研究能力の育成のためには、① 各課題に関わる実験や計算、また解析法等の技術的なスキル向上、② 周辺学問領域や社会的情勢含めた情報収集能力、③ 自らの研究に対する位置づけの置き方、④ 研究結果の優劣に関する判断基準、⑤ 論文や学会発表などのプレゼンテーション力、等々の種々の能力の総合的な向上を考慮する必要がある。上記課題の中のいくつかは、各研究グループにおける研究室活動や通常の討論会・学会等でも達成できるが、本新学術領域では若手・大学院生の育成のために、特に“現在の学術的な状況を背景に設定された目的を持つ期間の限られた研究プロジェクト”、また“広い専門領域を持つ研究者からなるプロジェクト”との立場を意識しつつ、以下の活動を行ってきた。

**1. 若手セミナー：**領域会議・公開シンポジウムに連続して半日程度開催し、計画班・公募班研究グループ所属の若手研究者・大学院生（博士後期課程）、また広く一般研究者からも申請を受け付け10～15件程度の口頭発表を行い、評価委員、領域代表、計画班、公募班代表などの出席のもと、個々の研究結果に対する質問のみならず、本プロジェクトの目的から見た研究の位置づけの置き方や今後の展開などの議論を行った。（H27年1月24日、6月6日、H28年1月23日）また全ての講演の終了後には、領域代表が講評を行い特にプロジェクトの観点から見た各発表の位置づけや意義についても言及した。今後も、国際シンポジウムを含め同様に2回／年の頻度で開催し、広い専門領域を持つ研究者に対して、自らの研究課題を明確に示し、その結果と今後の展開を議論する機会を継続する。（主に③～⑤）

**2. 若手の会：**合宿形式として若手研究者・大学院生が集合し、領域外講師6名からの招待講演・チュートリアル講演を行う共にポスター発表を行い、外部講師の方に審査委員・委員長をお願いし、ポスター賞7件を授賞した（88名参加、大阪市、H27年7月31日～8月1日）。講評もいただき、賞の評価基準が若手研究者・大学院生にも理解できるように配慮した。若手の会は若手研究者・大学院からも好評であり、H28年度以降も1回／年程度の頻度で開催を予定している。また総括班からは、参加者旅費・滞在費、講師の旅費、会場代を援助し、多くの若手研究者・大学院生の参加を可能とする。（①～⑤）

**3. チュートリアル講義：**領域会議・公開シンポジウムの前に、若手研究者・大学院生を主な対象として、基礎的な課題を対象とした講義を行った（H28年1月22日）。第一回は量子化学計算についての講義を、A01班重田が担当した。今後も、領域全体の共通性の高い課題を中心にシンポジウムなどとは独立にも年2～3回開催する。（主に①と②）

**4. その他：**特に若手や大学院生に限定したものでは無いが、各々のシンポジウムの終わりに、評価委員から計画班・公募班の研究成果の講評をいただいていた。個々の研究内容についてのコメント、特に優れた研究成果に対するコメントからその判断基準を学ぶ機会を設け、④や⑤の能力の涵養を図った。もちろん、優劣はプロジェクトの目的に沿ったものであるかも重要な視点となる。そのため、より広い視点からの基準を学ぶことも重要である。この点に関しても、評価委員には言及いただいております。さらに平成27年度より国際支援活動班の設置を行い、大学院生や若手研究者を積極的に共同研究に参加させることで、グローバルな視点で活躍できる先端研究者の育成強化に取り組んでいる。

現在の所、本新学術領域の研究グループから若手研究者・大学院生の国内・国際学会における若手・大学院生の講演賞・ポスター賞68件（国内53件、国際15件）の受賞、また学協会の若手の賞3件の報告があり、以上の取り組みが若手育成に貢献しつつあると考えられる。今後も、同様の活動を継続すると共に、国際活動支援班とも連携し積極的に海外への派遣・招聘も行いグローバルレベルの若手人材の育成を行う。

## 8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）（1 ページ以内）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

### 1. 研究領域内の設備・装置の購入・実験試料の共用について

光計測、分子合成、計算化学、材料化学などの多分野の研究者からなる構成される本領域では、多くの研究者に共通の高額機器等は少ないため、総括班として高額な装置は購入していない。一方、広範な分野の研究者の集合体である領域の特徴として、研究者ごとに特殊性の高い種々の技術、機器、試料などが存在する。これらを領域内において有効に活用するために、計画班や公募班の代表者、分担者、連携研究者ごとに、それぞれが所有する専門技術や特殊機器、また特殊試料の中で共用可能なもののリストを班員専用ページに掲載し（下記）、**研究の遂行にあたり特殊装置や特殊試料の共用化が容易に行われる**ようにした。また、レーザー光源や測定機器などの高額物品を各計画研究などの経費で購入した場合にはこれらの情報を更新し、迅速に情報が共有されるように配慮した。

<p>A01 計画班 研究代表者</p> <p>氏名：宮坂 博</p>  <p>課題名：多重光子過程を利用した光反応の高次制御 所属・役職：大阪大学 大学院基礎工学研究科物質創成専攻 教授 住所：〒560-8531 豊中市待兼山町1-3 e-mail: ****@**.osaka-u.ac.jp</p> <p>共用可能な機器：過渡吸収測定装置：フェムト秒 (OPA,NOPA、波長可変範囲：250nm -2.5 μm、パルス幅 20 fs, 150 fs)、ピコ秒 (266, 355, 532, 1064nm, OPG 450-700 nm、パルス幅15 ps)、ナノ秒(266, 355, 532, 1064nm、パルス幅 5 ns)、蛍光寿命測定装置：単一光子計数法 (励起波長 260-800nm, IRF 30 ps)、超解像単一分子蛍光測定装置</p> <p>共同研究可能な技術：時間分解ダイナミクス計測、レーザー誘起非線形光応答、単一分子蛍光測定による超解像イメージング</p>	<p>A03 計画班 研究代表者</p> <p>氏名：阿部二朗</p>  <p>課題名：高速フォトクロミズムを基盤とする実働分子マシン開発 所属・役職：青山学院大学 理工学部 化学・生命科学科 教授 住所：〒252-5258 神奈川県相模原市中央区淵野辺 5-10-1J棟506室 e-mail: ****@**.aoyama.ac.jp</p> <p>共用可能な機器：ナノ秒時間分解分光測定装置、円二色性分散計、MicroPoint M0SAIC2、ナノ粒子解析装置、電子スピン共鳴装置、飛行時間型質量分析計</p> <p>共同研究可能な技術：ナノ秒過渡吸収スペクトル測定、高速フォトクロミック分子合成</p>
--	---

班員専用ページに掲載されている専門技術や特殊機器、また特殊試料リストの例

### 2. 総括班経費の主な用途

上記のように総括班経費は基本的には大きな設備備品には使用せず、領域シンポジウム、領域会議などへの参加、事務補佐員のための謝金、シンポジウム・領域会議等の会場費、予稿集などの印刷費、ホームページ作成・更新およびシンポジウム等準備（予稿の収集、登録業務、予稿集印刷）に支出を行ってきた。

一方、共同研究については、特に必用な場合には総括班に提案書を提出していただき、総括班のコアグループで審査を行った後、共同研究実施に必用な物品費や旅費などに対して、計画班-計画班、計画班-公募班の場合には、総括班から追加配分を行い**共同研究に対する推進支援**を行った（H27年度には10件）。公募班-公募班の共同研究などに対しては、共同研究の打ち合わせ・実施の旅費を総括班から支援した。これらの結果、領域内において計67件の共同研究が進行しており、さらに、研究グループ対で複数のテーマを進行させているもの、また3グループ以上の共同研究も存在している。これらの成果は国内・国際学会での報告、また論文発表（28本が既報）されている。

総括班としては、若手育成にも組織的に取り組み、若手セミナー、若手の会、チュートリアル講義などを行い、これらの中で必用な場合には、会場費、講師の旅費や謝金、また参加者の旅費の援助を行っている。これらの結果、先述のように、H28年5月末までに、本新学術領域の研究グループから若手研究者・大学院生の国内・国際学会における若手・大学院生の講演賞・ポスター賞68件（国内53件、国際15件）の受賞、また学協会の若手の賞3件の報告があり、以上の取り組みが若手育成に貢献しつつあると考えられる。今後も、同様に活動を継続すると共に、国際活動支援班とも連携し**海外への派遣・招聘も行いグローバルレベルの若手人材育成を継続する。**

## 9. 総括班評価者による評価（2ページ以内）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

### 1. 総括班評価者の構成

#### ○ 国内評価委員

増原 宏 台湾国立交通大学 応用化学系・講座教授、 (専門) レーザーマイクロ化学  
入江正浩 立教大学 未来分子研究センター・客員研究員、 (専門) 光機能分子化学  
伊藤 正 大阪大学 ナノサイエンス教育研究センター・特任教授、 (専門) 光物性物理学

#### ○ 海外評価委員

P. V. Kamat ノートルダム大学・教授 (米国)、 (専門) 光分子材料科学  
J. Hofkens ルーバンカトリック大学・教授 (ベルギー)、 (専門) 単一分子光計測  
A. M. Brouwer アムステルダム大学・教授 (オランダ)、 (専門) 光機能分子化学

### 2. 総括班評価者のコメント

国内（日本人）メンバー3名は、総括班会議、領域会議、またシンポジウムに参加いただき、助言、評価コメントをいただいていた（2回/年）。またこれらのコメントやアドバイスについては、一部を News Letter の巻頭言に掲載している。

海外評価委員にはこちらから送付した情報に対して電子メール等で意見・助言をいただくと共に、海外で開催される国際学会やシンポジウムにおいて直接会見し、助言をいただいた。また、2016年3月にはこの2年間の研究進捗状況を、英文報告書（77ページ）としてお送りし、書面にて評価コメントをいただいた。また2016年6月開催の国際シンポジウム（大阪）に出席すると共に、いくつかの研究グループの現地訪問を含め、直接助言をいただく。また増原評価委員には2016年3月に米国に出張いただき、米国を含む海外の多くの著名研究者からの助言を収集いただいた。

以下に示す各委員からの助言は、“領域班員間の共同研究の推進、本新学術領域の趣旨を理解した研究の位置付けの徹底、また理論科学者との連携など”に集約される。

#### コメントの具体的内容（個々の計画・公募研究への評価は除く）

**2014年度 第1回 総括班会議（2014/9/26、阪大シグマホール）** 領域紹介中心のため特にコメントは無かった。

**2014年度 第2回 総括班会議（2015/1/23-24、千里ライフサイエンスセンター）**

**国内評価委員1:** 光科学技術の Example を示すという点で有意義な領域である。多くの報告がよく整ったデータを提示しており、どちらかという“実現する科学”を試行した研究として位置付けられるかと思われる。目的やゴールは多様であるが、いずれにしても人をびっくりさせることが大事だと思われる。研究をまとめる立場からいうと「新しい研究分野」「新しい研究の潮流」が得られたとなると一番インパクトがあるが、そうでなくても「ヒント」や「一里塚」を達成したあるいは「新たな方法論」の開発につながる結果を得た等となるとと思われる。そういった視点を持ちながら領域運営にあたってほしい。

**国内評価委員2:** 半年の成果を聞いてみて、領域としての成果として方向性が見えてきている。共同研究や分野融合的な研究を積極的に推進し、新しい光関連分野が広がると期待されるので、積極的に進めてほしい。研究の完成度を0-100で考えると、100は社会実装や市場化に対応するが、大学では0-1や1-10を大事にした研究を進めてほしい。もっとも大切なのは0-1を達成し、今までにない現象や学術を開拓することにあるが、それは計画して実現することはできない。実際には1-10の段階の研究をしっかりと進めることで、0-1の発見を見逃さないことが大事である。今回の報告会でもそこに対応するような研究成果がみられており、一層の強化に向けて頑張してほしい。

**国内評価委員3:** 様々な系、様々な電子状態、様々な現象と大変多彩で興味深い。理論とのタイアップが重要と思われる。新しい分子系、集合構造の可能性など、様々な物性の発現が期待できる。

**2015年度 第1回 総括班会議（2015/6/5-6、東京工大蔵前会館）**

**国内評価委員3:** 公募班には計画班と異なる研究の物も含まれている。今後計画班の連携により、新たな研究が期待できるので是非共同研究を展開してほしい。（評価委員1,2は、個々の研究課題に対するコメントであるため省略。）

**2015年第2回 総括班会議（2016/1/22-23、阪大シグマホール）**

**国内評価委員1:** A01班: 計画班については極めて順調と申し上げる。本新学術の基礎であり、概念構築の基盤である。一層の努力をお願いしたい。公募班も期待通りの働きと感じた。ただ、その分野の仕事としては熱心によくやっていると思うが、本新学術のねらいには遠いと感じる研究もあった。A02班: 計画班は順調な展開を示している。特に分子イメージングをもとに共同的分子現象をモデル化する試みは大変興味深い。宮坂新学術のキーワード(共同、協調、非線形、多重、複合、フレキブル、高次など)の実体について、班員全員が共通認識を持つためにも、この種の仕事について議論を深めてほしいと思う。公募研究については、まだ一年目とはいえ不満を感じるものが多い。研究のねらいが本当に本新学術の目的にあっているのか疑わしいものもあるし、ねらいが妥当でも新学術らしく展開していない印象を

受けるものもある。また昔ながらのまま続けているかのような発表もある。従来の反応系でも、濃縮あるいは固体化し、励起強度をあげれば、反応は一般に共同性を持つものである。そこに本新学術が特殊な取り組みではなく、一般性のある波及効果のある概念を作りうるところである。あらゆるテーマが共同性の芽を含んでいることを公募班にもよく理解してもらって、真摯に取り込んでいただきたい。A03 班：計画班には、聴かせるものがあった。一方、大変面白くかつ重要であるが、もっと研究を加速してほしいと感じた。公募研究の進捗状況はますますかと思う。今後の発展が楽しみである。新しい切り口が必要と思われるものもある。共同研究の中から見出すものと期待する。成果については言うことはないが、如何にこの新学術に貢献してもらうか、代表者がアドバイスするのもよいかも知れない。

**国内評価委員 2:** たくさんの共同研究があり盛り上がっている印象。計画班は好印象。公募班の中にはもうひと頑張りのものもあった。

2016 年 3 月：中間報告書(英語)に対する海外評価委員のコメント

**海外評価委員 1:** The partners in the project seem to collaborate well (with multiple interactions between all partners) as can be deduced from the table provided to the referees. However, it seems that the interactions between the core groups (the 13 initial groups) is stronger than the interactions with (some of the) newly added groups. In a way this is maybe natural as the publicly invited groups are more recent additions to this outstanding network than the initiating groups but this is a point of attention for the remainder of the project. Some of the newly added groups are recommended to do additional efforts to get truly integrated in the network.

The bundled research output of the consortium as presented in the report is concise and impressive in terms of scientific achievements as well as the form of published papers. The consortium publishes research conducted in this program in the highest field specific journals, general chemistry, spectroscopy, nano and physical chemistry journals (JACS, Nano Lett, Angewandte Chem, J Phys Chem Lett) as well as in the highest impact general journals like those of the Nature publishing group (e.g. Nature Materials). The managerial efforts in connection to this program are exemplary. The compiled report was easily accessible, the website is clearly structured, the newsletters are a good idea. the outreach to the general public is a strong point and logical as the topic of the project (efficient and novel use of photo-energy) lends itself to this kind of activities. So, also in this respect (next to science and scientific output) I score this project as outstanding in an international context.

**海外評価委員 2:** The management team has organized several symposia to enhance the interaction and to present the results of the program publicly. Also, outreach towards the general public has been realized. This is perfectly in line with what is needed (1) to strengthen the collaborations and (2) to demonstrate the relevance of the program. The program has already led to many excellent publications, and generally shows a very good productivity. All groups contribute to the program with good research, although in some cases the projects seem quite remote from the main goal of the program. Some groups work closely together with others, but some groups are more isolated. In general, more collaboration is possible and should be encouraged in order to reach the maximum progress, which in this program can be expected to occur especially at the interface of physics and chemistry. A matrix of collaborations between the projects has been provided, but only a part of those collaborations is actually visible in the present interim report.

Main recommendations in short:

1. Include more theory, if possible
2. Stimulate collaboration, especially crossing disciplinary boundaries between physics and chemistry.
3. Within the three groups, increase coherence of the topics.

The research collaboration and synergy between the groups is excellent as indicated by the excellent productivity and visibility of various programs. These interactions are further strengthened by the attendance at the conferences and regular discussions. I find the overall collaboration as highly satisfactory and successful. The distribution between the groups engaged in A01, A02 and A03 are well thought out with the coordination by the sub group leaders. I do not see the need to further broaden the scope of the project with new collaborations. The only area that I can see this project can further grow is device fabrication. A collaborative effort with an additional group specialized in solar cells or display devices can bring in additional success to this project.

**海外評価委員 3:** The investigators have organized several national and international symposia/workshops at different locations within Japan and these venues have served as a good platform for interactions. They also publish newsletters and communicate their research through webpage. Recently, Osaka University was also the venue of International IUPAC Photochemistry conference, which drew worldwide attention. The outreach activities are satisfactory. In summary, the Photosynergetics project has made significant strides in research. I enthusiastically support continuation of these research efforts as proposed by the principle investigators.

米国著名研究者のコメント (増原評価委員のご報告、2016 年 3 月、米国)

**著名研究者 1 (UCLA) :** He showed his deep interest in the developing Project and commented 1) it is rare to have such a big group project on the fundamental subjects in USA, 2) chemists usually do not use term “synergetic”, 3) chemists and physicists in USA have been shifting quickly to complex systems where the Project concept will be very useful, and 4) many application-oriented projects are conducted where the Project will find some similar approaches.

## 10. 今後の研究領域の推進方策（2ページ以内）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募研究での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

本新学術領域では、複数光子、局所場、分子集合体の設計・利用により、分子・分子集合体の新規光応答を可能とする励起手法を複合励起とし、また、多くの光子の吸収により駆動される高度化された応答を複合（光）応答として、これらの複合励起・応答に立脚する新規電子励起状態に関わる学問体系の構築、更に具体的な研究結果から得られた知見に基づき、今後の光利用関連諸課題に対応できる共通基盤の構築を目標とし、研究組織としてA01、A02、A03班、また研究実施をサポートする総括班、国際活動支援班（H27年度開始）を設置し、領域全体の研究を展開してきた。

現在までの所、計画班、公募班、また共同研究から優れた成果が多数発表されると共に、測定装置作成などに重点の多い研究グループも初期の目標を達成しつつあり、今後の一層の展開が可能となる。また共同研究についても、総括班からのトップダウン的な助言、また計画班・公募班の個々の研究者からのボトムアップ的な提案も行われ、多数の共同研究が実施されている。若手研究者・大学院生の国内・国際学会の講演賞などの多数の受賞、また学協会の若手研究者を対象とした受賞もあり、大きな問題も無く、研究展開・組織運営は順調に進行していると判断している。基本的にはこの2年間の運営手法を継続し、評価委員のアドバイスも考慮しながら研究領域の推進を行う。

### （1） 総括班：

計画研究の代表者13名からなる実施グループ、国内・国際評価委員6名の評価グループから構成され、① 領域全体の研究方針の策定、企画調整、連絡調整、② 各計画研究及び公募研究課題の調整・遂行に対するアドバイス、③ 班内・班間共同研究の提案と推進、④ 班員間の情報共有プラットフォーム作成、⑤ シンポジウム、領域会議の運営、⑥ 若手研究者・大学院生の育成、⑦ 研究目標、研究成果・評価結果などの広報活動を行ってきた。各総括班メンバーは、①から⑦の中の2つ程度の役割を中心に果たすと共に、領域代表、A01-A03班長、事務局、また若手育成、シンポジウム、広報活動グループの代表からなる運営会議を2-4回程度/年、国内評価グループにも参加していただく全体総括班会議、計画班・公募班参加の領域会議、また班会議をそれぞれ2回/年程度開催し、領域運営の方針決定と実施を行ってきた。今後も、基本的にこの体制を維持する。

### （2） 国際活動支援班：

計画班代表者13名から構成され、(1) 共同研究企画、(2) 国際広報、(3) 融合推進・若手育成、(4) 活動評価の4部門から、国際支援活動を推進する組織を整えた。この役割は基本的に、総括班の担当と業務と対応している。また、今までの国際交流経験などに基づき、(A) 欧米担当、(B) アジア担当のメンバーを置き、必用な場合に招聘あるいは派遣したい海外研究者との仲介とのコンタクトパーソンを設ける体制を構築した。この結果、H27-28年度の開始以来実質的に約半年で既に約30件程度の派遣・受け入れが提案され、既に実施、具体的な日程調整までが完了しているものが20件程度存在するなど活発な国際共同研究が推進されている。今後も、基本的にこの体制を維持し、国際支援活動を推進する。

### （3） 計画班：

新物質開発、装置構築と計測、あるいは計算手法開発など個々に担当する課題による差はあるが、計画班は全体の研究を牽引して来ている。特に新規材料開発に関わる研究グループからは、新規機能分子、分子集合系、反応ネットワークなどが多数開発されており、具体的にこれらの複合化が提

案される段階に達している研究結果も多い。物性計測に関わる計画研究グループにも、材料開発とのグループとの共同研究を含め、新規複合励起・応答に関わる新規現象の実証に至っている研究も存在する。また新規装置や測定手法の構築を行う研究グループも、概ねこれらの構築を終了しており、新規材料開発に関わる計画班・公募班との共同研究も開始されている。今後も個々の計画研究に加え、共同研究を強力に推進することによって、領域全体の一層の活性化と進捗が期待できる。

(4) **公募班：**

H27年度に参加した19の公募班には、光計測、計算科学、ナノファブ리케이션、分子開発など多様な専門を背景とするが、この中には新規材料開発が可能なグループが13含まれる。この結果、領域内で扱う分子材料の種類が大きく拡大した。これに加えて、新規計算手法開拓の力量を持つ理論研究者、ナノファブ리케이션の専門家などの参加もあった。公募班の参加者の多くも、積極的に計画班、公募班との共同研究を提案・実施しており、領域全体の研究が大きく拡大・活性化した。一方、評価委員からの意見にもあるように領域趣旨の理解が不足する班員も見受けられた。これらの班員については各班長を通じて研究の進捗と展望に関するヒアリングを実施し、一部は書面にて研究方針の確認と今後の展望について別途フィードバックを行い、領域趣旨の徹底を行った。これらの結果をふまえ、ボトムアップ的な提案も促しながら、また期間内に優先する課題を整理しつつ、総括班から支援活動を継続する。一方、海外評価委員からは、より多数の理論・計算科学、また物性物理などの研究者の参加の提案もあった。次回の公募班の採択にあたり考慮を行うが、理論科学研究者については、現在、計画班の分担者、連携研究者として参画しているものもあり、より積極的な共同研究の提案を総括班から行う。

(5) **共同研究（国内、国際）：**

既述のように、総括班からの助言、また班員相互による提案のトップダウンとボトムアップを組み合わせ、また、**本新学術領域の期間内に達成すべき課題を優先**させながら、領域内共同研究を実施する。既に60以上の共同研究が推進されているが、2グループ間の共同研究にとどまらず、3以上のグループが共同し“6. 研究組織”に記したタイプ2型の研究を推進する。

現在のところ、光計測や計算科学、また、新物質開発の多様な研究者が参画しているが、特殊な測定やファブ리케이션、新規材料として利用が困難なものが生じた場合には、領域外国内研究者、また、国際共同研究により補充する。ただし、特に国際共同研究では情報の管理などにおいて国内の共同研究よりは、注意が必要な場合も多い。このような懸念がある場合には、国際活動支援班のアジア担当および欧米担当者（様式2-1:国際活動支援班）と協力し、相手先研究者に関する情報を入手し国際共同研究の推進を行う。

(6) **若手研究者育成：**

“7. 若手研究者の育成に係る取組状況”において述べたように、若手セミナー（年2回）、若手の会（年1回）を継続する。領域に所属する若手研究者・大学院生の比較的多くのメンバーに関係する課題について講義を行うチュートリアルセミナーは、当初は年1回程度の開催を予定していたが、非常に好評であったので、年に3回程度開催し、若手研究者・大学院生の研究遂行に必要な知識の取得を促進する。これらに活動を通して、① 各課題に関わる実験や計算、また解析法等の技術的なスキル向上、② 周辺学問領域や社会的情勢含めた情報収集能力、③ 自らの研究に対する位置づけの置き方、④ 研究結果の優劣に関する判断基準、⑤ 論文や学会発表などのプレゼンテーション力などの観点から、若手育成を継続する。