

機関番号：11301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2010

課題番号：19049006

研究課題名（和文）

有機-金属ヘテロナノ界面光強結合反応場における反応制御

研究課題名（英文） Reaction Control at Strong Photon-Molecule Coupling Field
Induced on Organic-Metal Hetero Nano-Interface

研究代表者

及川 英俊 (OIKAWA HIDETOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：60134061

研究成果の概要（和文）：

金属表面における局在型表面プラズモン（LSP）共鳴場と光応答性分子またはその分子集団との相互作用はまさに「光-分子強結合反応場」と位置付けられる。LSP を利用したデバイス応用やセンシングが提案されているが、化学反応への適用例証は皆無に近い。本研究計画では、有機-金属ヘテロナノ界面における LSP 励起反応の例証とその反応制御法の確立、その成果を受けた新たなハイブリッドナノ構造体の創成を行う。

研究成果の概要（英文）：

Strong photon-molecule coupled field induced by localized surface plasmon (LSP) on organic-metal hetero nano-interface are recently of much interest. However, only a few studies on LSP-excited chemical reaction on hetero nano-interface has been reported so far. Aiming at investigating the general possibility of such kind of chemical reaction, the photo-polymerization was performed by irradiating visible-light on a patterned gold-sputtered substrate and/or on a silica microparticle. Some research results in the present research project would be very useful and provide the fabrication process for a novel nano-structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	0	9,600,000
2008年度	13,200,000	0	13,200,000
2009年度	13,200,000	0	13,200,000
2010年度	9,600,000	0	9,600,000
年度			
総計	45,600,000	0	45,600,000

研究分野：有機高分子材料化学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ヘテロナノ界面、表面プラズモン、共役高分子、光強結合場、二光子励起、プラズモン励起、固相重合、有機・高分子ナノ結晶

1. 研究開始当初の背景

バルク金属あるいは金属ナノ粒子表面における伝導電子のコヒーレントな集団励起状態である伝搬型あるいは局在型表面プラズモン（以下、単に SP）共鳴場と光応答性分子または分子集団との相互作用はまさに

「光-分子強結合反応場」と位置付けられる。SP を利用した光電変換素子や蛍光分析、表面増強ラマン散乱効果によるバイオセンシングなどが提案されているが、化学反応への積極的な適用例証は皆無に近い。研究代表者はポリジアセチレン（PDA）と銀を構成要素

とするコア-シェル型ハイブリッドナノ結晶の作製手法である「光触媒還元法」や「共沈法」をこれまでに確立し、ヘテロナノ界面相互作用による特異な光学特性の解明を行ってきた。

2. 研究の目的

このような研究背景を踏まえて、研究課題では、「(1) 有機-金属ヘテロナノ界面におけるプラズモン励起反応の例証とその反応制御手法を確立し、(2) これを利用した新たなハイブリッドナノ構造体創成の提案を行う。」を主たる研究目的とする。具体的には、金属ナノ粒子表面に励起されたSPによる光強結合反応場におけるジアセチレンの固相重合、感光性樹脂の二光子重合・架橋反応などの例証を行い、ヘテロナノ界面相互作用の評価から、光強結合反応場における反応制御手法を確立する。さらに、このようなSP励起反応を利用した新たなハイブリッドナノ構造体の創成へとフィードバックする。

3. 研究の方法

(1) 化学還元法による銀および金ナノ粒子の精緻なサイズ・形状制御

・分散安定性を確保：添加界面活性剤および高分子電解質の影響

(2) 銀コア-DA シェル型の光強結合反応場の構築：共沈法の最適化

・DA 溶液の溶媒、濃度、注入量、注入速度および注入圧、銀ナノ粒子水分散液の温度、攪拌速度など

・可視吸収スペクトル、SEM、STM/AFM などによるキャラクタリゼーション

(3) LSP 励起重合反応 (I)

・共鳴励起波長および強度など

・励起子-SP 相互作用

(4) 金蒸着型光強結合反応場の構築：基板作製条件の最適化

(5) LSP 励起重合反応 (II)

・ π -共役系モノマー、汎用性ビニルモノマー、光感光性樹脂中の金属ナノ粒子分散系

(7) 高分子薄膜コート金属ナノ粒子の作製

(8) 光異性化分子フォトクロミック分子におけるLSP励起反応の検討

(9) 新規ハイブリッドナノ構造体創成法の提案

4. 研究成果

(1) 共沈法により作製される銀ナノ粒子コア-DAシェル型ハイブリッドナノ結晶において、紫外線照射によるDAシェルの固相重合、つまりポリジアセチレン (PDA) シェルへ変換過程で、銀ナノ粒子コア由来のLSP強度が、共鳴周波数を変えることなく、ダンピングするという現象を見出した。これはナノ界面での分極 (双極子モーメント) 状態が発生し、

その結果、銀ナノ粒子コア表面が局所的に非金属化 (フェルミ準位の消失) することによる自由電子の平均自由行程の減少がダンピングの原因と推定された。

(2) LSP 励起重合の一般的可能性を検証するために、SOR 露光でパターンニングしたSi 基板上に金スパッタし、反応場とした。超音波照射を行いながら、MMA / EGDMA と光重合開始剤 Lucirin TPO を溶解させた後、基板上にスピコートした。可視光照射はキセノンランプ (波長: 420~500 nm) を用い、その後、EtOH 中で30分洗浄、SEM 観察を行った。その結果、金スパッタが疎密な場合のみ、パターンエッジ上にPMMA と思われる不溶物が生成した。一方、金スパッタを稠密且つ平滑に行うと不溶物の生成は確認されなかった。

(3) LSP励起重合の一般的可能性を検証するために、ポリスチレン微粒子 (PSL) 最密充填構造を平坦基板上に形成させた後、金蒸着を施し、PSLを除去して得られる金-NSL (Nano-sphere Lithography) 基板を作製した。この基板を用いて、フォトレジストSU-8の可視光重合 (Xeランプを使用) を試みた。その結果、六方最密充填構造を維持した領域のみにSU-8重合体が形成されている様子がSEM観察から明らかとなった。つまり、規則構造化が乱れ、金ナノ構造体間ギャップが広がった領域ではLSP励起重合が起きないことを意味する。

(4) 共沈法を用いて銀ナノ粒子とジアセチレン (DA) 結晶複合体を作製した後、紫外線照射を行うとDA結晶全体に渡って固相重合が進行し、銀-ポリジアセチレン (PDA) バルク複合体が生成した。これに対して、可視光照射を行った後、リンスした試料をSEM観察すると明らかにコア-シェル型の銀-PDAナノ結晶が得られた。つまり、銀ナノ粒子表面近傍でのLSP二光子励起固相重合を示唆する。

(5) ポリスチレン微粒子 (PSL) をシリコン基板上に六方最密充填配列させ、金蒸着処理を施した新たな基板を作製した。

(6) この基板を用いて、フォトレジストSU-8の可視光重合 (Xeランプを使用、紫外線カットフィルター付き) を試みた。リンス後のSEM観察から、金蒸着PSL粒子間に不溶物、すなわちSU-8の重合・架橋物が得られた (図.1)。この架橋物の生成量は可視光の照射時間および強度に依存し、SU-8のガラス転移点以上で進行することが明らかとなった。これは開始剤からの酸触媒の拡散律速反応であることを示唆する。さらに、金蒸着した表面のラ

フネスとも関連があり、ラフネスが大きい程、重合・架橋反応は速やかに進行した。これは金蒸着表面に形成されるナノギャップの効果によるものであると示唆された。

(7) 同様な可視光による二光子重合は他の多官能生モノマーでも見られ(図.2)、しかも重合様式(ラジカル、カチオン重合)に因らないことが判明した。つまり、以上の結果はSP励起反応の一般性を示唆するものである。

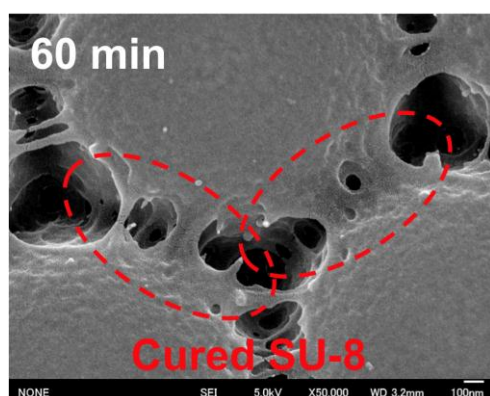


図.1 金蒸着 PSL 粒子間に生成した SU-8 の重合・架橋物の SEM 像

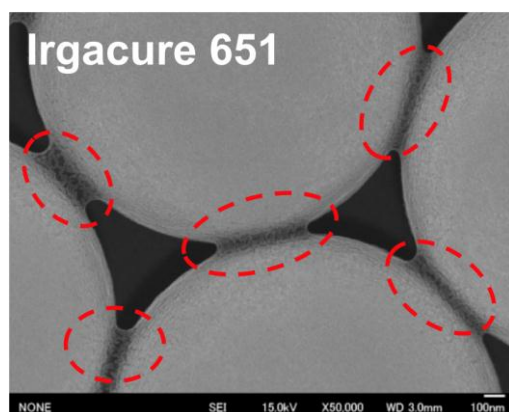


図.2 金蒸着 PSL 粒子間に生成した 5-官能性ビニルモノマーの重合・架橋物の SEM 像

(8) 昨年度に構築した反応探索用基板を用いて、SU-8 の系に引き続き、DA モノマーの二光子固相重合の動力学について詳細に検討した。通常、紫外線照射により、DA は固相重合性を示す。

金蒸着基板の上に2種類のDAモノマー(14,8-ADAおよびDCHD)をキャストし、顕微ラマン分光法($\lambda_{ex} = 532 \text{ nm}$)を用いて、ラマン励起光一固相重合過程を解析した。すなわち、ラマン強度およびそのシフト量の時間変化より固相重合速度定数を見積もり、その励起光強度依存性を解析した。その結果、青相一赤相相転移を示すPoly(14,8-ADA)では、

その指数依存性はほぼ2乗となり(図.3)、二光子固相重合であることが示唆された。

(9) これに対して、Poly(DCHD)での指数依存性は極めて低く、ほぼゼロであった。固相重合過程で生じる臨界現象に近いモノマー単結晶一ポリマー単結晶相転移がその要因であると推定された。

これまでの研究成果から、SP励起反応の一般性と汎用性が示され、新規のナノ構造体創製プロセスとして今後、さらに期待される。

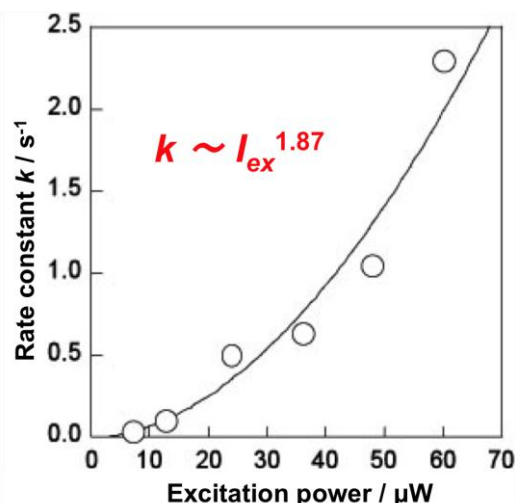


図.3 金蒸着基板上的の Poly(14,8-ADA) の可視光照射重合過程における反応速度定数の励起光強度依存性

(10) 昨年度の研究実施項目(8)と(9)の再現性の確認、つまり、固相重合速度の励起光強度依存性に及ぼす基板ナノ構造の評価を行い、全研究股間の成果の取り纏めおよび学会発表、論文公表などを行った。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 39 件)

1. “Hybridized Organic Nanocrystals for Optically Functional Materials”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **84**, 223-250 (2011), Hidetoshi Oikawa. [査読有]

2. “Fabrication and Photocurrent Generation of Multilayer Assemblies Consisting of Silver-Nanoparticles, Polydiacetylene, and Polyions”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**, 04DH15 (2011), Tsuyoshi Akiyama, Akito Masuhara, Yoshihisa Matsuda, Taichi Arakawa, Takatoshi Munaoka, Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, and Sunao Yamada. [査読有]

3. “Silver Nanoparticles-Accelerated Photopolymerization of a Diacetylene

Derivate”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 22121-22125 (2011), Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

4. “Plasmon-Enhanced

Photopolymerization of SU-8 on Rough Gold Surfaces”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 19596-19599 (2010), Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

5. “Monodispersed and Size-Controlled Diarylethene Nanoparticles Fabricated by the Reprecipitation Method”, *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, **520**, 245-250 (2010), Norio Tagawa, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

6. “Nanostructural Characterization and Catalytic Analysis of Hybridized Platinum / Phthalocyanine Nanocomposites”, *Journal of Electron Microscopy*, **58**, 289-294 (2009), Kenji Kaneko, Kazuki Furuya, Ana B. Hungria, Juan-Carlos Hernandez-Garrido, Paul A. Midgley, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Yusuke Yaguchi, Hidetoshi Oikawa, Yohei Nomura, Hiroki Harada, Tatsumi Ishihara, and Norio Baba. [査読有]

7. “Development of Fabrication Process for Ag / Polydiacetylene (Core / Shell) Hybridized Nanocrystals”, *Synthetic Metals*, **159**, 897-899 (2009), Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

8. “Hybridization of Polydiacetylene Core and Metal Shell”, *ECS Transactions*, **16**, 1-12 (2009), Tsunenobu Onodera, Jun-ichi Ujita, Daisuke Ishikawa, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

9. “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Core (Silver) - Shell (Polydiacetylene) Type Hybridized Nanocrystals”, *Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **7**, 711-714 (2009), Hideki Yoshikawa, Aurel M. Vlaicu, Masahiro Kimura, Akito Masuhara, Shigeo Tanuma, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

10. “A Convenient Method to Prepare Gold-Coated C₆₀ Nanocrystals”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **492**, 262-267 (2008), Akito Masuhara, Zhenquan Tan, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa. [査読有]

11. “Chemical Doping into Nanocrystals of Polydiacetylene”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 3769-3771 (2008), Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Yoshikazu Shinohara, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi. [査読有]

12. “Silver-Deposited Polydiacetylene Nanocrystals Produced by Visible-Light-Driven Photocatalytic Reduction”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L336-L338 (2007), Tsunenobu Onodera, Hidetoshi Oikawa, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Takashi Sekiguchi, and Hachiro Nakanishi. [査読有]

13. “Surface Structure Effect on Optical Properties of Organic Nanocrystals”, *Chemical Physics Letters*, **441**, 106-108 (2007), Eunsang Kwon, Hae-Ryong Chung, Yasuyuki Araki, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Osamu Ito, and Hachiro Nakanishi. [査読有]

14. “A Fabrication Method of Organic Nanocrystals Using Stabilizer-Free Emulsion”, *Crystal Growth and Design*, **7**, 600-602 (2007), Eunsang Kwon, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi. [査読有]

15. “Diacetylene Nanowire Crystals Prepared by Reprecipitation / Microwave-Irradiation Method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, 7558-7561 (2007), Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Akito Masuhara, Shuji Okada, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi. [査読有]

16. “Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L268-L270 (2007), Sadahiro Masuo, Akito Masuhara, Takeaki Akashi, Mai Muranushi, Shinjiro Machida, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, Hidetoshi Oikawa, and Akira Itaya. [査読有]

[学会発表] (計 53 件)

1. 「マイクロジョイント構造を有する高分子微小球連鎖光導波路」、小野寺恒信、2011 高分子学会東北支部研究発表会、米沢、(山形大学)、2011.11.18.

2. “Recent Progress on Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics”, Hidetoshi Oikawa, *23rd Korea-Japan Joint Forum on Organic Materials for Electronics and Photonics*, Gyeongju, Korea, 2011.9.15.

3. 「有機ナノ結晶のハイブリッド化と光デバイス用素材への展開」、及川英俊、*日本化学*

- 会 平成 22 年度化学系学協会東北大会 有機化学コロキウム、盛岡 (岩手大学)、2010.9.26.
4. “Core-Shell Type Hybridized Nanocrystals for Photonics”, Hidetoshi Oikawa, *International Conference on Molecular Electronics*, Jeju, Korea, 2010.7.27.
 5. “Hybridized Nanocrystals and Their Ordered Structures for Photonic Materials”, Tsunenobu Onodera and Hidetoshi Oikawa, *3rd Taiwan-Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience*, Hualien, Taiwan, 2010.4.23
 6. 「ハイブリッド系有機・高分子ナノ結晶の創製とその集積化高機能光材料への展開」、及川英俊、*日本化学会第 90 春季年会学術賞受賞講演*、東大阪 (近畿大学)、2010.3.27.
 7. “Recent Progress in Polymer Hybridized Nanoparticles and the Ordered Array Structure toward Photonics Device Application”, Hidetoshi Oikawa, *Tohoku University - INSA Workshop on Advanced Progress and Characterization of Polymer Structure and its Relevance to Functional and Structural Properties of Polymer*, Sendai, Japan, 2009.10.28.
 8. “New Class Materials of Organic - Inorganic Hybridized Nanocrystals”, Tsunenobu Onodera, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa, *The 16th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME'16)*, Changchun, China, 2009.9.27.
 9. “Core - Shell Type Hybridized Nanocrystals / Microparticles And Their Ordered Array Structure”, Hidetoshi Oikawa, *International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO11), and International Conference on Organic Photonics Electronics (ICOPE2009)*, Beijing, China, 2009.9.24.
 10. “Two - Dimensional Ordered Array Structure of Encapsulated Polymer Nanocrystals on Patterned Substrate”, Hidetoshi Oikawa, *The 3rd Asian Symposium on Emulsion Polymerizations and Functional Polymeric Microspheres (ASEPFPM)*, Jeju, Korea, 2009.9.21.
 11. “Fabrication of Novel Hybridized Nano / Microparticles and Their Assembled Structure toward Photonic Devices”, Hidetoshi Oikawa, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics*, Jeju, Korea, 2009.8.25.
 12. 「新規な光機能発現を目指した有機・高分子微粒子の創出」、及川英俊、*第 31 回光化学若手の会*、京都、2009.6.27.
 13. “Polymer Hybridized Nanocrystals and Ordered Array Structure”, Hidetoshi Oikawa, *Industry-Academic Forum on Active Polymers for Pattern Integration*, Jeju, Korea, 2009.6.19.
 14. 「有機-金属ヘテロナノ界面光強結合反応の探索」、及川英俊、増原陽人、*第 56 回応用物理学関係連合講演会 —シンポジウム：ナノ・マイクロ構造を利用した効率的な光エネルギー変換—*、つくば、2009.4.1.
 15. 「ナノサイズに制御した有機発光体からの単一光子発生」、増尾貞弘、増原陽人、西信弘、村主 舞、村上 巧、町田真二郎、笠井 均、及川英俊、板谷 明、*Optics & Photonics Japan 2008*、つくば、2008.11.5.
 16. “Fabrication of Hybridized Nano / Microparticles and Their Ordered Array Structure for Photonic Materials”, Hidetoshi Oikawa, *The 2nd Japan-Taiwan Joint Symposium on Organic Nanomaterials and Nanostructure Related to Photoscience*, Kyoto, Japan, 2008.11.6.
 17. “Recent Progress on Organic/Inorganic Hybridized Nanocrystals and Their Ordered Array toward Photonics”, Hidetoshi Oikawa, *214th ECS Meeting and PRIME 2008*, Honolulu, USA, 2008.10.13.
 18. “Photon Antibunching Behavior of Single Organic Nanostructures”, Sadahiro Masuo、Akito Masuhara、Mai Muranushi、Takumi Murakami、Yoshihisa Matsuda、Shinjiro Machida、Hitoshi Kasai、Hidetoshi Oikawa、Akira Itaya、*4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium*, Osaka, 2008.10.1.
 19. “Recent Progress on Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles”, 及川英俊、*日本化学会東北支部第 28 回物理化学コロキウム*、仙台、2008.9.21.
 20. “Photon Antibunching Behavior of a Single Organic Nanocrystal”, Sadahiro Masuo、Akito Masuhara、Mai Muranushi、Takumi Murakami、Yoshihisa Matsuda、Shinjiro Machida、Hitoshi Kasai、Hidetoshi Oikawa、Akira Itaya、*Symposium on Organic Micro- and Nano-Crystals*, Sendai, Japan, 2008.8.22.
 21. 「有機-無機ハイブリッドナノ結晶・粒子の創製」、及川英俊、*第 57 回高分子学会年次大会*、横浜、2008.5.28.
 22. 「C₆₀ マイクロ結晶を用いたハイブリッドナノ結晶の作製」、増原陽人、譚 振権、

笠井 均, 中西八郎, 及川英俊, 2008 日本化学会春季年会, 東京, 2008.3.27.

23. 「有機-金属ヘテロナノ界面における光強結合反応」, 及川英俊, 第55回応用物理学関係連合講演会「光-分子強結合場の基礎・応用・展開」シンポジウム, 船橋, 2008.3.27.

24. “Fabrication and Characterization of Shape-Controlled C₆₀ Nano / Microcrystals by Solvent-Participated Reprecipitation Process (SPRP)”, Akito Masuhara, Zhenquan Tan, Hitoshi Kasai, Hachiro Nakanishi, and Hidetoshi Oikawa, 2007 Korea-Japan Young Scientist Symposium, Sendai, Japan, 2007.11.12-2007.11.13

25. 「フラーレンマイクロナノ結晶の形態制御」, 及川英俊, 第68回応用物理学学会学術講演会「フラーレン系低次元ナノマテリアル研究の最前線」シンポジウム, 札幌, 2007.9.4-2007.9.8

26. 「π-共役系有機・金属ハイブリッドナノ結晶材料」, 及川英俊, 第50回記念白樺夏季大学, 草津, 2007.8.31-2007.9.1

[図書] (計 4 件)

1. “New Class Materials of Organic-Inorganic Hybridized Nanocrystals / Nanoparticles, and Their Assembled Micro- and Nano-Structure Toward Photonics”, *Advanced Polymer Science*, **231**, 147-190 (2010), Springer, Hidetoshi Oikawa, Tsunenobu Onodera, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, and Hachiro Nakanishi. [査読無]

2. “Recent Progress in Our Studies on Organic Nanocrystals”, *Nonlinear Optics, Quantum Optics*, **38**, 297-308 (2009), Old City Publishing Inc., Hachiro Nakanishi, Hidetoshi Oikawa, Hitoshi Kasai, Akito Masuhara, Tsunenobu Onodera, Jun-ichi Mori, and Yousuke Miyashita. [査読無]

3. “Fabrication of Organic Nanocrystals and Novel Nano-Hybrid Materials (Chap. 4)”, In *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials*, eds., Atsushi Muramatsu and Tokuji Miyashita, Springer, p.81-p.100 (2009), Springer, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, and Hachiro Nakanishi. [査読無]

4. 「有機・高分子ナノ粒子の作製と応用展開」, 光機能性高分子材料の新たな潮流 —最新の技術とその展望—, シーエムシー出版, 第3章, p.187-199 (2008), 笠井 均, 石坂孝之, 及川英俊, 中西八郎. [査読無]

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://photomolecule.net/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

及川 英俊 (OIKAWA HIDETOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号 : 60134061

(2) 研究分担者

増原 陽人 (MASUHARA AKITO)

山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号 : 30375167

小野寺 恒信 (ONODERA TSUNENOBU)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号 : 10533466
(H19→H21 : 連携研究者)