

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究機関：2009～2011

課題番号：21654049

研究課題名（和文） マイクロ波顕微鏡を利用したプロトン移動高速光スイッチの基礎

研究課題名（英文） Study of fundamentals of proton transfer high fast optical switch using microwave microscope

研究代表者

前田 京剛 (MAEDA Atsutaka)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：70183605

研究成果の概要（和文）：

プロトン互変異性体およびその類縁物質における試行実験（マイクロ波伝導度測定）に見られた巨大ヒステリシスに注目し、それを巨視的ならびに局所的交流伝導度測定を併用し、起源を探り、それらに基づき、プロトン互変異性に基づく高速光スイッチの開発を目指したが、巨大ヒステリシスがプロトン互変異性に関連した相転移によるものであるという証拠を得ることはできなかった。しかし、その途上で、新たなプロトン互変異性を利用した光スイッチの候補となる物質の合成に成功し、また、高精度のマイクロ波顕微鏡の製作にも道筋が付けられた。

研究成果の概要（英文）：

Origin of the giant hysteresis in the temperature dependence of the microwave conductivity preliminary observed in proton-transfer and related materials were studied. We tried to clarify the origin of the hysteresis, by both macroscopic and local microwave conductivity measurements, and aimed to develop novel fast optical switches based on the proton transfer mechanisms in these materials. However, we did not find any definite evidences that the hysteresis was the manifestation of the phase transition where proton transfer was related. However, during those researches, we succeeded in obtaining new proton transfer materials, which are novel good candidates for fast optical switches. Also we found a definite route to develop high precision microwave microscope for local conductivity measurement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	0	1,200,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	270,000	3,270,000

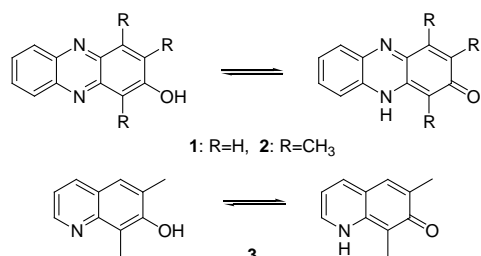
研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学

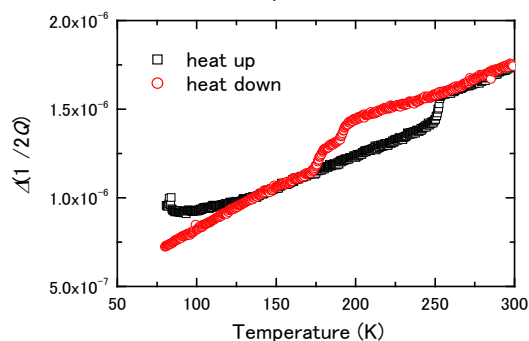
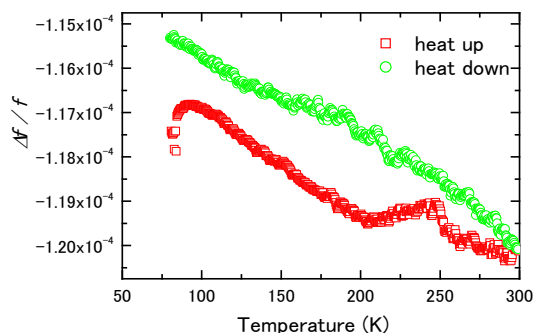
キーワード：ソフトマテリアル, プロトン互変異性, マイクロ波伝導度, マイクロ波顕微鏡, 相転移, 制御, 粉末の電気伝導度, 光スイッチ

1. 研究開始当初の背景

プロトン互変異性は、プロトンの移動とともに π 共役系の組み替えを起こす現象であり(下図)、物質の物理的・化学的性質に著しい変化を引き起こす。特にこれらの結晶中ではプロトン移動が水素結合鎖に沿って結晶



全体で起こるため、誘電性の発現が期待できる。プロトンの移動は、非常に高速(フェムト秒程度)であり、電子状態を大きく変化させるにもかかわらず、分子骨格の動きを伴わないため、これを利用して大きな誘電性・導電性の変化を起こせば、新しいタイプの耐久性に優れたソリッド・ステート高速光スイッチの作成が可能になる。実際、小川(分担者)らは2003年に同物質系がプロトン互変異性にもとづくフォトクロミズムやサーモクロミズムを発現することを見出した(K. Ogawa et al., Chem. Lett. 32 (2003) 840, ibid, J. Phys. Chem. A., 2007, 111, 9854-9858.)。そこで、前田(代表者)らは、独自に開発した粉末試料の比接触マイクロ波複素伝導度測定法(H. Kitano, A. Maeda et



al.: Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 096401.)を利

用して、同物質粉末試料の電気伝導・誘電特性を測定した。その結果、右図の様に(縦軸はいずれも空洞共振器の共振特性変化で、いずれも電気伝導度・誘電率の関数)、200 K付近で伝導度または誘電率にヒステリシスを伴う一次相転移を発見した。この結果は、わずかながらも誘電性・伝導性の変化がプロトン移動により引き起こされていることを示唆している。従って、この相転移のメカニズムを明らかにし、さらに類縁物質の開発を行い、伝導特性・誘電特性の測定にフィードバックすることで、より激しい伝導特性・誘電特性の変化を示す物質が開発でき、さらにその物性を光で制御できる可能性があることを強く示唆している。

以上が本研究開始当初の背景である。

2. 研究の目的

プロトン互変異性物質において、非接触の方法で初めて電気伝導特性を系統的に調べ、さらに、マイクロ波顕微鏡で局所的複素伝導度を測定することにより新しい相転移の機構を明らかにし、さらに相転移を光で制御し、プロトン移動を利用した新タイプの光スイッチの開発を目指す。

すなわち、(a)結晶構造解析とも対応させた詳細な研究、特にマイクロ波顕微鏡の開発を並行して行い、局所高周波伝導度測定を併用することにより、上記一次転移のメカニズムを明らかにし(b)さらに劇的な伝導特性・誘電特性を持つ物質を開発し(c)その物性を光で制御する可能性も検討する。

本研究により、これまで電気伝導特性、誘電特性が全く調べられたことのなかった物質群において、電気伝導特性が明らかにされれば、これらの物質群に対してこれまで考えられたことのなかった応用への道が開け、新しいタイプの分子素子が生まれる可能性も開ける。

以上が研究開始時の研究目的である。

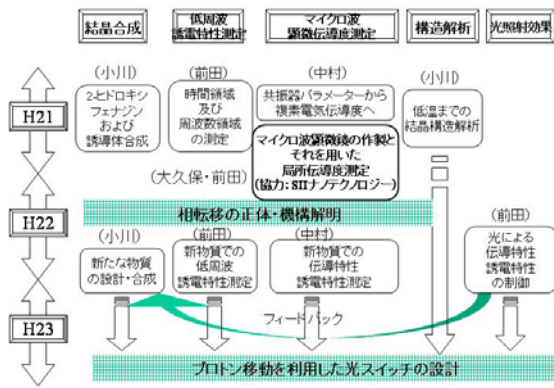
3. 研究の方法

研究開始時に描いていた3年間の研究方法、計画は次ページチャート図の通りである。すなわち、

(1)2-ヒドロキシフェナジン(1)およびその誘導体の合成(小川)

(2)2-ヒドロキシフェナジン(1)およびその誘導体の低温結晶構造解析(小川)

伝導特性に現れる相転移においては、結晶



構造の変化を伴っている可能性（構造相転移）が非常に高い。そこで、X線を用いた結晶構造解析を室温から液体窒素温度まで精密に行う。

(3) 2-ヒドロキシフェナジン(1)およびその類縁体のマイクロ波複素伝導度測定 (*)

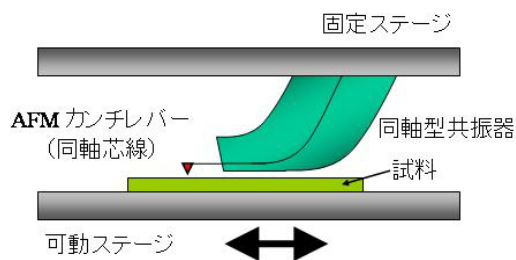
前項で紹介した結果は、縦軸が空洞共振器の共振特性電気伝導度あるいは、誘電率になっていないので、予備の結果というべきである。空洞共振器の共振特性を電気伝導度に直すためには、粉末試料の場合、試料の分量を系統的に変化させて、空洞共振器中のマイクロ波磁場のみに存在する場所に試料をおいての測定（以下「磁場中測定」と略記，上図中H.），マイクロ波電場のみに存在する場所（以下「電場中測定」と略記，上図中E.）の測定の両方に対するロス（上図中の縦軸）を測定が必要である(H. Kitano, A. Maeda et al. : *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 096401.)。

(4) 2-ヒドロキシフェナジン(1)およびその類縁体の低周波誘電率測定（前田）

一般に誘電特性異常は低周波ほど顕著である。従って、10GHz で観測された誘電異常も低周波ではさらに劇的に現れることが期待される。そこで、新たに備品を購入し、同物質の低周波(1MHz 以下)での誘電特性を測定する。

(5) 走査プローブ顕微鏡 (SPM) の改造によるマイクロ波顕微鏡の開発 (**・前田)

SII ナノテクノロジー社の SPM:SPA-300HV 型（最低到達温度 150 K, 原子分解能: SII ナ



ノテクノロジー社現有) のヘッド部に装着できるようにマイクロ波顕微鏡ユニットを作製する。以前我々が開発した同軸共振器型の局所誘電率測定装置(R. Inoue et al. : *IEEE Trans. Microwave Theo. Tech.* 54 (2006) 522.)がプロトタイプとなる。AFMのカンチレバーを共振器の芯線として用いた構造を作成する(下図)。

6) マイクロ波顕微鏡を用いた局所高周波伝導度測定と相転移機構の解明（前田**）

開発した装置を用いて、上記物質系の局所マイクロ波伝導度を測定し、一次転移の前後で局所的な電気特性がどのように変化するかを明らかにし、一次相転移の起源を確定する。さらに、プロトン移動の観点から、最もプロトン移動が起こりやすい条件を探る。

(7) 光による伝導特性・誘電特性の制御（前田・*）

ライトパイプで空洞共振器内に局部的に光を導入し、その状態でマイクロ波伝導度を寒剤中で測定し、相転移あるいは複素伝導特性がどのように変化するかを調べる。

(8) 新たなプロトン互変異性物質の設計・合成（小川），伝導特性評価（前田・*）

(9) プロトン移動を利用した光スイッチの設計（提言）（前田・小川）

上記中、(*)および(**)は、これらの内容遂行のために、代表・分担者に加えて、大久保紀雄（当時（株）SII ナノテクノロジー主任研究員）及び中村大輔（当時東大総合文化・博士課程大学院生）に研究協力者として協力してもらうことになり、彼らの参加する部分を、(*)および(**)で示したものである。

4. 研究成果

(1) 2-ヒドロキシフェナジン(1)及びその誘導体の合成を行った。

(2) 2-ヒドロキシフェナジン(1)およびその類縁体のマイクロ波複素伝導度測定をおこなった。それらの結果は、(A)どの物質もヒ明瞭な、かつ大きなステリシスを示すが、その大きさ、ヒステリシスの温度には一見して系統性がなく、現在に至るまで、構造などとの明確な相関は見られなかった。

(3) 2-ヒドロキシフェナジン類(1)と同一の基本骨格をもつより単純な分子である 7-ヒドロキシキノリン類(2)について検討を行うため、2 とそのメチル置換体を合成した。それらは、有機ガラスマトリックス中において、紫外光照射によりプロトン移動を起こし、その互変異性体を生成することを見いだした。

また、化合物によっては、固体中でも光誘起分子間プロトン移動が進行することを見出した。これらにより、7-ヒドロキシキノリン類も固体中でプロトン移動にもとづく光スイッチ材料となる可能性が示唆された。

(4) マイクロ波顕微鏡の開発を行った。

(i) 当初は、SII 社の設計思想に基づくコントローラー・ならびにヘッドを含む基本ユニットを導入・設置したが、不測のトラブルとその修復に予想外の時間を要し、また、拡張性の悪さなどが露呈し、最終的にはこのユニットを利用することを断念せざるを得なくなった。

(ii) 新たに、制御性・拡張性に優れた高精度コントローラー別の研究補助金で購入し、設置した。現在このコントローラーを用いて駆動するヘッド部を設計し、室温の操作が可能になったところで、本研究補助金の期間の終了を迎えた。

(5) 以上のように、本研究は当初の計画と比べて、見た目アウトプットの低いものとなってしまった。これは内外それぞれに要因がある。第一に、注目した現象自身にイントリンジックな成果を見出すことができなかったことが挙げられる。第二には、本研究が採択された後、予期せぬ研究スペースの変更と装置の移動、大規模工事（全て当該部局の事情による）のため前後研究を3-4ヶ月ストップせざるを得なかったこと、昨年の震災、大学院生の顕著な減少、鉄系超伝導体の研究プロジェクトに採択されたことで、エフォートの高い新たなチューティーが発生してしまったこと、当初計画に入れたS P Mシステムに次々と問題が発覚し、関連してチームメンバーの交代ならびに関連する諸事にエネルギーを費やされたことなど、当初のスタート段階では予期しなかった種々の外的要因が発生した。

しかし、上述のように、新しい物質の合成にも成功し、また、マイクロ波伝導度顕微鏡については、これらの苦い経験を経て、高精度装置への道筋が付けられた。マイクロ波顕微鏡開発に関しては、別の補助金の助けを借りて、本補助金による研究が終了した現在も進捗中であり、近い将来、低温まで測定可能な高精度のシステムが完成すると確信している。これは、本研究での経験が不可欠である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 24 件)

(特に関連の深い論文のみ抜粋)

- ①K. Ota, K. Hamada, R. Takemura, M. Ohmaki, T. Machi, K. Tanabe, M. Suzuki, A. Maeda, H. Kitano. "Comparative study of macroscopic Josephson tunneling in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ intrinsic Josephson junctions with different device structures"; *Physical Review B* 79 (2009) 134505/1-11. 査読有.
- ②T. Ohashi, H. Kitano, I. Tsukada, A. Maeda. "Critical charge dynamics of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films probed by complex microwave spectroscopy: Anomalous changes of the universality class by hole doping"; *Physical Review B* 79 (2009) 184507/1-20. 査読有.
- ③Y. Imai, T. Akiike, R. Tanaka, H. Takahashi, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Maeda. "Superconductivity of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition"; *JJAP* 49 (2010) 023101/1-5. 査読有. DOI: 10.1143/JJAP.49.023101
- ④I. Tsukada, M. Hanawa, Seiki Komiya, T. Akiike, R. Tanaka, Y. Imai, A. Maeda. "Hall effect in superconducting $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ thin films"; *Physical Review B* 81 (2010) 054515/1-6. 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.054515
- ⑤Y. Imai, T. Akiike, M. Hanawa, I. Tsukada, A. Ichinose, A. Maeda, T. Hikage, T. Kawaguchi, and H. Ikuta. "Systematic Comparison of Eight Substrates in the Growth of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Superconducting Thin Films"; *Appl. Phys. Exp.* 3 (2010) 043102/1-3. 査読有. DOI: 10.1143/APEX.3.043102
- ⑥A. Maeda, D. Nakamura, Y. Shibuya, Y. Imai, I. Tsukada. "THz conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ in the pseudogap region and in the superconductivity state"; *Physica C* 470 (2010) 1018-1020. 査読有.
- ⑦J. Harada, K. Ogawa. "Pedal motion in crystals"; *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2244-2252. 査読有. DOI: 10.1039/B813850H.
- ⑧J. Harada, M. Harakawa, S. Sugiyama, K. Ogawa. "Single crystal *cis-trans* photoisomerizations of 2-(9-anthrylmethylene)-1-indanones"; *CrystEngComm* 11(2009)1235-1239. 査読有. DOI: 10.1039/B821900A.
- ⑨T. Fujiwara, J. Harada, and K. Ogawa. "Hydrogen-Bonded Cyclic Dimer Formation in Temperature-induced Reversal of Tautomerism of Salicylideneanilines" *J. Phys. Chem. A* 113(2009)1822-1826. 査読有. DOI: 10.1021/jp808847h
- ⑩J. Harada, M. Harakawa, K. Ogawa. "Crystalline-state conformational change of β -nitrostyrenes and its freezing at low temperature" *Cryst. Eng. Comm.*

11(2009)638-642. 査読有.

DOI: 10.1039/B815869J.

①原田潤, 小川桂一郎. “有機結晶の色変化を理解する-サリチリデンアニリン類のサーモクロミズムの真相-”; 現代化学, 2009年, 1月号, 25-30. 査読有.

②北野晴久・大橋健良・前田京剛. “超伝導揺らぎから見た高温超伝導銅酸化物の超伝導発現機構”; 個体物理 45(2010)511-527. 査読有.

③Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko, M. Machida, A. Maeda. “Microwave surface impedance measurements of LiFeAs single crystals”; J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 013704/1-4. 査読有.

DOI: 10.1143/JPSJ.80.013704

④I. Tsukada, M. Hanawa, S. Komiyama, A. Ichinose, T. Akiike, Y. Imai, A. Maeda. “Mobility analysis of FeTe thin films”; J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 023712/1-4. 査読有.

DOI: 10.1143/JPSJ.80.023712

⑤J. Harada, Y. Kawazoe, K. Ogawa. “Photochromism of spiroopyrans and spirooxazines in the solid state: low temperature enhances photocolorations” Chem. Commun., 46 (2010) 2593-2595. 査読有.

DOI: 10.1039/B925514A

⑥D. Nakamura, Y. Imai, A. Maeda, I. Tsukada. “Superconducting fluctuation investigated by THz conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films”; J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 044709/1-12. 査読有.

DOI: 10.1143/JPSJ.81.044709.

⑦F. Nabeshima, Y. Kobayashi, Y. Imai, I. Tsukada, A. Maeda. “Effect of Co impurities on superconductivity of $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ single crystals”; Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 010102/1-4. 査読有. DOI: 10.1143/JJAP.51.010102.

⑧M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiyama, I. Tsukada, Y. Imai, A. Maeda. “Empirical selection rule of substrate materials for Iron chalcogenide superconducting thin films”; Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 010104/1-6. 査読有.

DOI: 10.1143/JJAP.51.010104.

⑨Y. Imai, H. Takahashi, K. Kitagawa, K. Matsubayashi, N. Nakai, Y. Nagai, Y. Uwatoko, M. Machida, A. Maeda. “Microwave surface impedance measurements of LiFeAs single crystals”; J. Phys. Soc. Jpn., 80 (2011) 013704/1-4. 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.80.013704.

⑩I. Tsukada, M. Hanawa, Seiki Komiyama, A. Ichinose, T. Akiike, Y. Imai, A. Maeda. “Mobility analysis of FeTe thin films”; J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 023712/1-4. 査読有.

DOI: 10.1016/j.physc.2011.05.012.

⑪ I. Tsukada, M. Hanawa, T. Akiike, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Ichinose, S. Komiyama, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, A. Maeda.

“Epitaxial growth of FeSeTe thin films on CaF₂ substrates with high critical current density”; Appl. Phys. Express 4(2011) 053101/1-3. 査読有. DOI: 10.1143/APEX.4.053101.

⑫ M. Hanawa, A. Ichinose, S. Komiyama, I. Tsukada, T. Akiike, Y. Imai, T. Hikage, T. Kawaguchi, H. Ikuta, A. Maeda. “Substrate dependence of structural and transport properties in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films”; Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 053101/1-9. 査読有.

DOI: 10.1143/JJAP.50.053101.

⑬ 前田京剛, 今井良宗, 高橋英幸. “鉄系超伝導体研究の現状”; 固体物理 46 (2011) 453-477. 査読有.

⑭ J. Harada, K. Ueki, M. Anada, Y. Kawazoe, K. Ogawa. “Solid-State photochromism of chromenes: Enhanced photocoloration and observation of unstable colored species at low temperatures”; Chem. Eur. J. 17 (2011) 14111-14119.

[学会発表] (計 16 件)

(招待講演および特に関連の深い発表のみ抜粋)

① A. Maeda. “Criteria for validity of anontons coulomb law -Study of friction using dynamics of driven vortices of superconductors (**invited**)”; Interdisciplinary Perspective for Tribology, May 20, 2009, 国立オリンピック記念青少年総合センター.

② A. Maeda. “Experimental studies to realize Josephson junction and qubits in cuprate-and Fe-based superconductors (**invited**)”; 7th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (NEW3 SC) & Zhongguancun International Consortium of R & D of Superconductivity Technology Inaugurating Meeting, May 13-16, 2009, Beijing, China.

③ A. Maeda. “Criteria for the validity of amontons - Coulomb law - study of friction using dynamics of driven vortices of superconductor (**invited**)”; World Tribology Congress 2009, September 6-11, 2009, Kyoto, Japan.

④ D. Nakamura. “Transient dynamics of driven vortices and superconducting fluctuation of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin films (**invited**)”; Univ. of Tokyo Symposium, 12th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, September 12-16, 2009, Lake Yamanaka, Japan.

⑤ K. Ogawa. “Proton tautomerism in the solid State. Roles of Hydrogen Bonding and self-association (**invited**)”; 19th International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State, June 15, 2009, Setri Levante, Italy.

⑥ A. Maeda. “Superconductivity fluctuation of cuprate superconductors observed from

microwave to THz frequencies (**invited**); International Workshop on Superconductivity in Reduced Dimensions, 7 May, 2010, Salzburg, Austria.

⑦A. Maeda. “Superconductivity fluctuation of cuprate and Fe-based superconductors observed from microwave to THz frequencies (**invited**); 6th International Workshop on Nanomagnetism and Superconductivity, 2 July, 2010, Coma Ruga, Spain.

⑧A. Maeda. “Criteria for the Validity of Amontons-Coulomb Law -Study of Friction using Dynamics of Driven Vortices of Superconductor- (**invited**); The ISSP International Workshop on Soft Matter Physics, 9 August, 2010, Univ. of Tokyo, ISSP.

⑨A. Maeda. “Dynamics of driven vortices of high- T_c superconductor, $(La,Sr)_2CuO_4$ at high frequencies under magnetic field (**invited**); International Conference on Science of Friction, 16 September, 2010, Ise-Shima, Mie.

⑩K. Ogawa. “Photochromism by intermolecular Proton transfer (**invited**); Pacifichem2010, Dec. 17, 2010, Honolulu, Hawaii.

⑪A. Maeda. “Superconductivity of Fe-based superconductors investigated by microwave to THz conductivity measurement, and comparison with cuprate superconductors (**invited**); The 13th International Workshop on Vortex Matter in Superconductors, Aug. 5, 2011, Chicago, USA.

⑫A. Maeda. “Superconductivity of Fe-based superconductors investigated by microwave to THz conductivity measurement, and comparison with cuprate superconductors (**invited**); Search for new physics in transition metal compounds by spectroscopies, Jul. 30, 2011, (IMR), Tohoku Univ., Japan.

⑬A. Maeda. “Superconductivity of Fe-based superconductors investigated by microwave to THz conductivity measurement (**invited**); 7th International Workshop on Magnetism and Superconductivity at the Nanoscale, Jul. 3, 2011, Coma-ruga, Spain.

⑭A. Maeda. “THz spectroscopy of cuprate superconductors and Fe-based superconductors (**invited**); 8th International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (NEW3SC-8), June 9, 2011, Chongqing, China.

⑮酒井正史. “7-ヒドロキシキノリン類のプロトン移動フォトクロミズム”; 日本化学会 第92春季年回, 2012年3月27日, 慶応大学日吉キャンパス.

⑯前田京剛. “超伝導体渦糸ダイナミクスで調べる固体界面摩擦(招待講演).” 日本物理学会 2011

年秋季大会, 2011年9月22日, 富山大学五福キャンパス.

[図書] (計2件)

①前田京剛. “超伝導ハンドブック (ポルテックスマター)”; 朝倉書店, 福山秀敏, 秋光純編, 2009年, 総頁数 328.

②小川桂一郎. “講談社サイエンティフィック”; 「新版現代物性化学の基礎」小島憲道編, 2010年, 総頁数 255.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○ 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://maeda3.c.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 京剛 (ATSUTAKA MAEDA)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：70183605

(2) 研究分担者

小川 桂一郎 (KEIICHIRO OGAWA)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授
研究者番号：50114426

(3) 連携研究者

なし