展　望・解　説

三重項-三重項消滅を用いた光アップコンバージョン：イオン液体を溶媒とした試料の開発，特長，および光物理特性

東京工業大学工学院　村上 陽一*

In broad photo-energy conversion systems including photovoltaics, photocatalysis, and photosynthesis, lower energy photons than the threshold of each material have been wasted. This point has posed fundamental limitations to their conversion efficiencies. Photon upconversion (UC) can convert such presently-wasted sub-bandgap photons to usable higher energy photons. Recently, the method of UC based on triplet-triplet annihilation (TTA-UC) has drawn much attention because TTA-UC is applicable even to natural sunlight. In this article, the sample development, advantages, and photophysical properties of TTA-UC in ionic liquids carried out and elucidated by us are to be presented.

Keywords: photon upconversion, triplet state, ionic liquids, photophysics

1　光アップコンバージョン（UC）の意義と原理

地球に到来するエネルギーは太陽からの光エネルギーのみであり，また光は物質変換や電力発生を引き起こす能力を持つため，光エネルギーの効率的利用は重要である．光は波であると同時に光子という単位粒子からなり，光子 1 個のエネルギーと光の波長とは反比例の関係にある（Fig. 1）．

一方，太陽電池・光触媒・光合成などの光エネルギー変換材料では，各材料に固有な閾値エネルギー（E_{th}）より低エネルギー側の光子群は現状利用できておらず，これがエネルギー変換効率に根本的な制限を与えている（Fig. 2）．すなわち，各系に固有な閾値波長（λ_{th}）より長波長側のスペクトル部分が未利用で，エネルギーの損失となっている．このような，現在未利用な E_{th} よりも低エネルギーの光子群（λ_{th} より長波長の光）を，利用可能なより高エネルギーの光子群（λ_{th} より短波長の光）に変換するのが，光アップコンバージョン（以下，UC）である（Fig. 3）．すなわち，UC とは，幅広い光エネルギー利用技術において，光エネルギーの利用効率の増大が行える技術である．

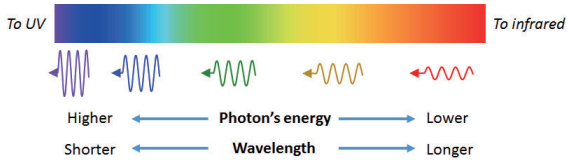

Figure 1.　Schematic description of the relationship between the energy of photons and their wavelength or color on the light spectrum.

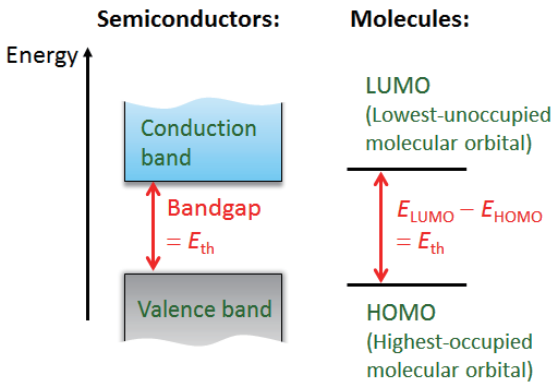

Figure 2.　Schematic descriptions of the existence of a threshold energy (E_{th}) in semiconductors (left) and molecular materials (right).

Photon upconversion based on triplet-triplet annihilation: The development, advantages, and photophysical properties of samples made using ionic liquids as the solvent
Yoichi Murakami* (*School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*),
〒152–8550 東京都目黒区大岡山 2–12–1–I1–15
TEL: 03–5734–3836, E-mail: murakami.y.af@m.titech.ac.jp

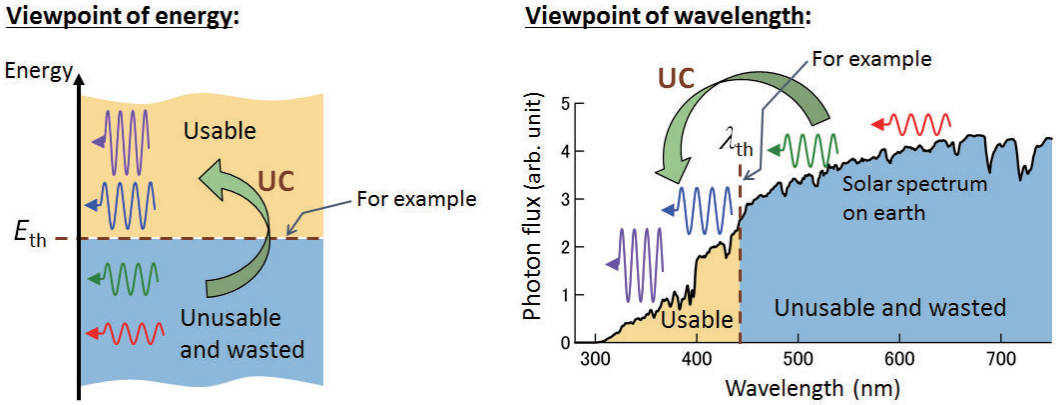

Figure 3. Schematic illustrations of the process of photon upconversion (UC) from the viewpoints of energy (left) and wavelength (right).

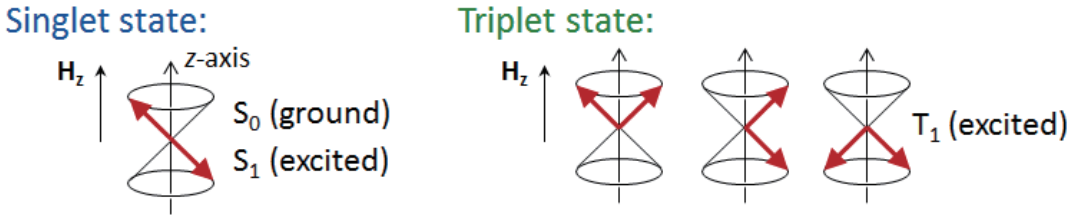

Figure 4. Spin representations of the singlet state (left) and triplet state (right).

UC を行う方法としては，従来，希土類イオンを用いる方法があったが，この方法は高強度の直線偏光のレーザー光が基本的に必要であること[1]，元素の性質を用いるため UC の波長を自由に選択できない等の欠点があった．なお，この方式の UC を太陽光に適用しようという試みもなされたが，非常に低い効率のため現実性のある試みとはなっていない[2]．

一方，今世紀に入り，有機分子の三重項状態（Fig. 4）を用いた UC 法が報告された[3–7]．この図に示すように，有機分子の電子状態は，通常，スピンが反平行に相関した一重項状態（singlet state）または平行に相関した三重項状態（triplet state）のいずれかをとる．通常，分子の電子基底状態は一重項状態であり，S_0 と書く．また，通常，最低励起一重項状態（S_1）から S_0 への遷移は許容であるため，S_1 の励起状態寿命は一般に短く（~ns），この遷移にともなう光子放出は「蛍光（fluorescence）」と呼ばれる．一方，最低励起三重項状態（T_1）から S_0 への遷移は，通常，禁制またはほぼ禁制であるため，T_1 の励起状態寿命は一般に長く（μs–ms），この遷移にともなう光子放出は「りん光（phosphorescence）」と呼ばれる．上述の UC 法は，増感分子（sensitizer）と発光分子（emitter）という二種類の分子を組み合わせて行う方法であり，発光分子間の三重項-三重項消滅（triplet-triplet annihilation, TTA）と，それに引き続く発光分子からの蛍光を用いる方法（TTA-UC 法）である．この原理自体は前世紀から知られていた[8]が，それを前述の工学的な応用意図に結びつけた研究が始まったのは今世紀に入ってからである．

Figure 5 に，TTA-UC の原理の模式図を示す．まず，(1) 増感分子が低エネルギーの光子（長波長の光）を吸収する．使用される増感分子の多くは，図中に示すような，中心に重原子をもつ金属ポルフィリン類である．このため，(2) 光励起で作られた S_1 状態は高速な項間交差によってよりエネルギーの低い T_1 状態となる．T_1 状態は，比較的長くその励起状態を保つことができるが，時間とともに緩やかに S_0 に緩和してゆく．一方，もし T_1 状態の増感分子が，基底状態にある発

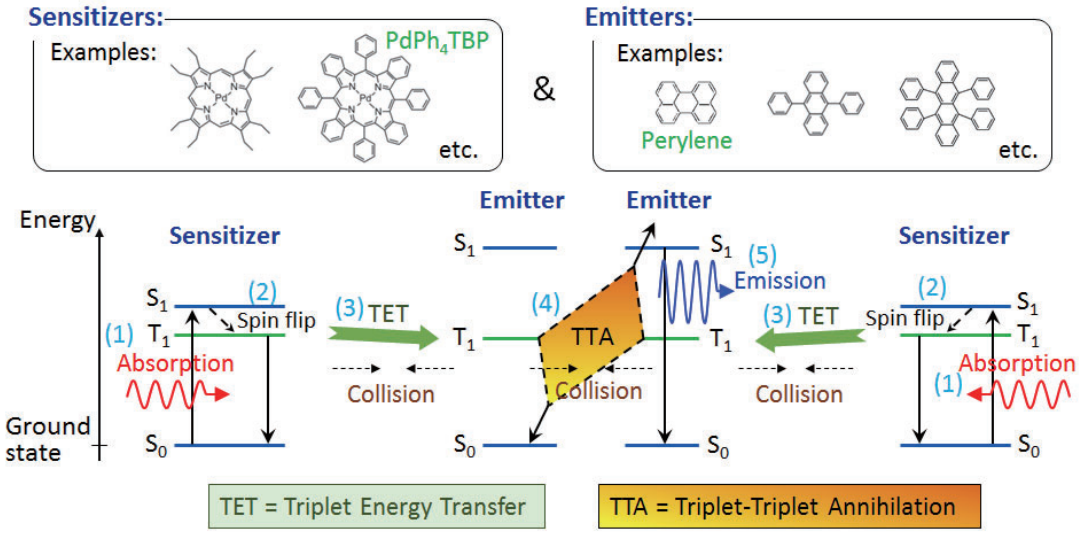

Figure 5. Top: Some examples of the sensitizer and emitter molecules. In all the results in this report, $PdPh_4TBP$ and perylene were used. Bottom: Qualitative energy diagram of the TTA-UC. See the main text for the explanation.

光分子に衝突すると，(3) 電子交換機構（Dexter 機構）によってその励起エネルギーは発光分子に移動し，発光分子が T_1 状態となる．（すなわち，増感分子は，発光分子の T_1 状態を作り出すために用いられる．）さらに，T_1 状態にある二個の発光分子同士が互いに衝突すると，(4) 電子交換機構の一種である TTA がある確率で起こり，一方の状態がよりエネルギーの高い S_1 状態となる．上述のように，$S_1 \rightarrow S_0$ の遷移は許容であるため，(5) 発光分子からその蛍光量子効率に従った光子放出がなされ，UC が完結する．これにより，2 個の低エネルギー光子が，最大で，より高エネルギーな光子 1 個に変換される．すなわち，TTA-UC は一種の遅延蛍光過程である．なお，UC によって行える光子エネルギーのアップ・シフト量は，Fig. 5 の縦軸で決まるエネルギー保存則の制限を受ける．また，TTA が起きるためには，発光分子の S_1 と S_0 とのエネルギー差は，T_1 と S_0 のエネルギー差の 2 倍以下でなくてはならない．TTA-UC では，入射波長と発光波長は，増感分子と発光分子の組み合わせの適切な選択によって選択することができる．

この方法の長所はいくつかあるが，1 つは，増感分子と発光分子がともに有機分子であるため，有機合成の自由度の高さによって，高い波長の選択自由度がある点である．また，TTA-UC は，少数の報告を除き，従来主に溶液系で研究が行われている[3–7] が，その場合，分子は溶液中を拡散運動しており，TTA を起こす発光分子のペアが固定されていないため，比較的低い励起光強度で UC が行える利点もある．より具体的に，本技術はレーザー光を本質的に必要とせず，偏光がランダムな自然太陽光に対しても UC が行える利点がある[3,7]．一方，励起三重項状態を用いるために，試料からの脱酸素が必須となる．また，酸素分子が三重項増感剤からエネルギーを受け取ると活性酸素となり，これは試料劣化を引き起こすため，応用におけるパッケージングでは，何らかの酸素分子対策が必要となる．なお，一部の報告では酸素分子存在下での UC 動作をアピールするものがあるが，これが物理化学的に妥当なものか，あるいはアーティファクトの類なのかはケース・バイ・ケースであり，その判断には相当慎重になる必要があることを述べておく．

2 イオン液体を溶媒とした UC の開発とその利点

筆者が TTA-UC の研究を開始した 2009 年の時点で，この研究を行っているグループは世界でも少ない状況であった．その当時は，報告された試料のほぼすべては増感分子と発光分子をトルエン・ベンゼン・アセトニトリルなどの有機溶媒に溶解させた溶液試料であったし，現在でも報告の多くが有機溶媒を何らかの形で含む試料（オルガノゲル試料[9–11] など）であることに変わりはない．このような有機溶媒ベースの試料は作製しやすく，また，一般に溶媒の粘度が低いため，

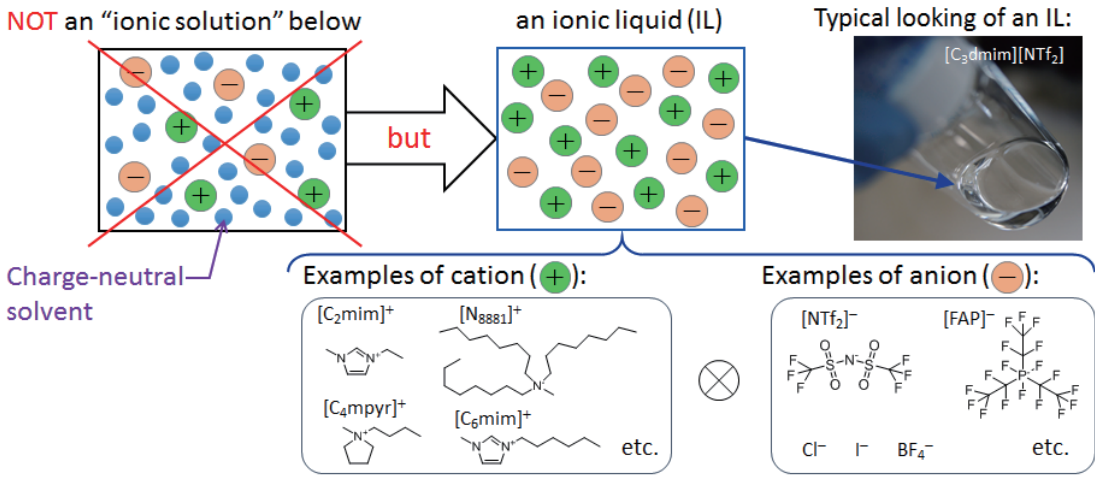

Figure 6. Schematic description of ionic liquids, shown with a typical photograph and some examples of the cations and anions used to form an ionic liquid.

Fig. 5 の TET や TTA に必要な分子間衝突を高いレートで起こすことが可能な利点もある．しかし，このような有機溶媒の使用は応用実現の妨げになっている．有機溶媒は一般に揮発性と可燃性が高く，また，その蒸気は通常有毒または有害であるためである．つまり，このような試料は実験室では成立するが，安全性と安定性の両面から，実際の応用への使用は難しい．

このような試料上の問題を解決するため，筆者は，事実上不揮発・不燃な「イオン液体（ionic liquid）」を TTA-UC の溶媒に用いることを着想した．イオン液体の定義は「イオンのみからなる常温溶融塩」であり，室温で液体の塩（広義には 100 °C 以下で液体の塩）である[12,13]．Figure 6 に，その模式図と典型的な外観（通常，無色透明）を示す．イオン液体は，Fig. 6 に幾つか例を示したような，有機のカチオンと，有機または無機のアニオンとからなり，その種類と組み合わせは事実上無限なため，物性デザインの自由度が極めて高く，しばしば designer's solvent と呼ばれる[12,13]．また，化学プロセスの溶媒としては，気化せず再利用が行いやすいことから，green solvent と呼ばれることもある[12,13]．

このような多くの長所をもつイオン液体であるが，この研究の開始当時，筆者には TTA-UC の溶媒にイオン液体を用いるという着想が上手くゆくとは思えなかった．なぜなら，イオン液体はその名前のとおりイオン性であり，それまでの通常の溶解性の考え方では，Fig. 5 中に示したような，普通の多環芳香族分子を有意な溶解度で溶解できるとは思えなかったためである．事実，ある学術論文には，「典型的な芳香族分子はイオン液体には溶解しないと考える（"we assume that typical aromatic compounds are not soluble in RTILs"）」との見解が示されていた[14]．

筆者の初期の研究は，このような着想が上手くゆかないことを一応確認するために行ったものであった．なお，開発した試料作製法の詳細は既報[15] に示してある．結果として，上記の予想に反し，筆者は，Fig. 5 の上に示すような普通の多環芳香族分子が，イオン液体に比較的高濃度（10^{-3} M–10^{-2} M）かつ熱力学的に安定に溶解することを発見し，その安定溶解のメカニズムを実験による裏付けに基づき提案した[15]．具体的に，筆者が提案したメカニズムは，イオン液体を構成するカチオンと，多環芳香族分子の表面の π 電子との間の相互作用である「カチオン–π 相互作用[16]」である．（なお，イオン液体は極性ドメインと無極性ドメインとにミクロスコピックに相分離している特徴が知られている[17] が，このことによっては，広い範囲の多環芳香族分子類への安定溶解性は説明できない．）その結果，当初の狙い通り，事実上不揮発・不燃で，安全かつ安定な TTA-UC 試料の開発に成功した．なお，炎を直接照射しても着火・発煙しない安全性と安定性を備えた UC 試料は，現在でも世界でこの試料だけと思われる．

Figure 7 に，開発したイオン液体試料に 633 nm のレーザー光を入射したときの UC 発光スペクトル，および，ガラス管に封止した典型的な試料の写真を示す．スペクトルから，入射光が短波長化されていることが

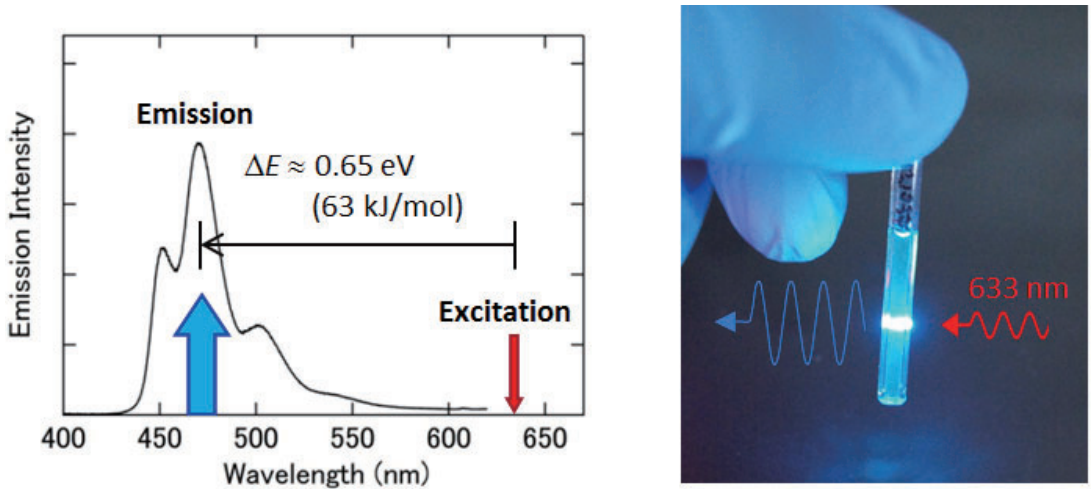

Figure 7.　A typical photoemission spectrum obtained from the developed ionic-liquid-based sample upon excitation of 633 nm light (left) and the photograph of a typical sample (right). This photograph was taken approximately 6 years after this sample was made and sealed in a glass tube, demonstrating the long-term stability of our sample.

わかる．なお，Fig. 7 の右写真は，2012 年の 10 月に作製・封止した試料を，約 6 年間光のあたる実験室の机の上に放置し，2018 年の 8 月に撮影した写真である．すなわち，約 6 年を経過後も試料は安定しており，非常に高い試料の安定性が実証できている．

なお，さらに応用に望まれる試料形態を突き詰めてゆくと，パッケージが破損した際にも液体が漏洩しない，擬固体性の付与が望まれる．この点について，筆者らは，ポリマー塩を用いてこのイオン液体 UC 試料をゲル化した「イオノゲル試料」を開発している[18]．試料をゲル化すると，内部における溶質分子の拡散性が悪化し，UC 効率が低下すると予想したが，結果は予想とは異なり，UC 効率は（ゲル化していない）イオン液体試料の場合から全く低下しなかった[18]．この予想外の結果について，筆者らは，内部のゲル化剤のポリマー・ネットワークの鎖間の間隔が十分に広いため，その存在が溶質分子の 3 次元的なランダム運動を阻害しないため，と考察している．

3　開発したイオン液体 TTA-UC 試料の光物理特性

以下，本節では，上述の（ゲル化していない通常の）イオン液体試料の光物理特性について述べる．筆者がこの試料を最初に開発した際，その UC 効率が，用いるイオン液体の種類によって異なることに気づいた．これは非常に重要な点である．すなわち，事実上無限の種類が存在するイオン液体のどの側面ないし性質が UC 効率を支配するのかを見出さなければ，この試料系における UC 効率向上の指針が立たないためである．このことを系統的に調べるため，筆者らは，不純物のような本質的でない影響を除くべく，14 種類のイオン液体（同じ分子構造で供給メーカーが異なるもの含む）を精製し，それらを試料作製に用いた．これらの分子構造と試料作製法の詳細は，我々の既報[19] に示している．

その結果，我々は，Fig. 8(a) のように，アップコンバージョン効率（この図の縦軸値と比例）が，用いるイオン液体の「粘度」に強く相関することを発見した．すなわち，溶媒であるイオン液体の粘度が上昇するほど UC 効率が増大するという，重要な相関を発見した[19]．なお，溶媒の粘度と UC 効率との相関に気づいたのは，筆者らが初めてであった．

この相関の発見は，次の二点の意味で重要であった．一点目は，これにより，UC 効率を増大させる簡単な方法が，少なくとも本系については発見されたからである．二点目は，通常は溶媒粘度の増大は溶質の拡散性を阻害するため，UC 効率にはネガティブに働くと予想されるところ，その逆に UC 効率を増大させる結果となった事の意味するところである．すなわち，TTA-UC の効率は，以前には「分子間のエネルギー移動速度レートに影響する並進拡散と分子間衝突のキネティクス」によって比較的簡単なモデル化がなされてきたが，UC 効率を支配する要因は実はそれほど単純

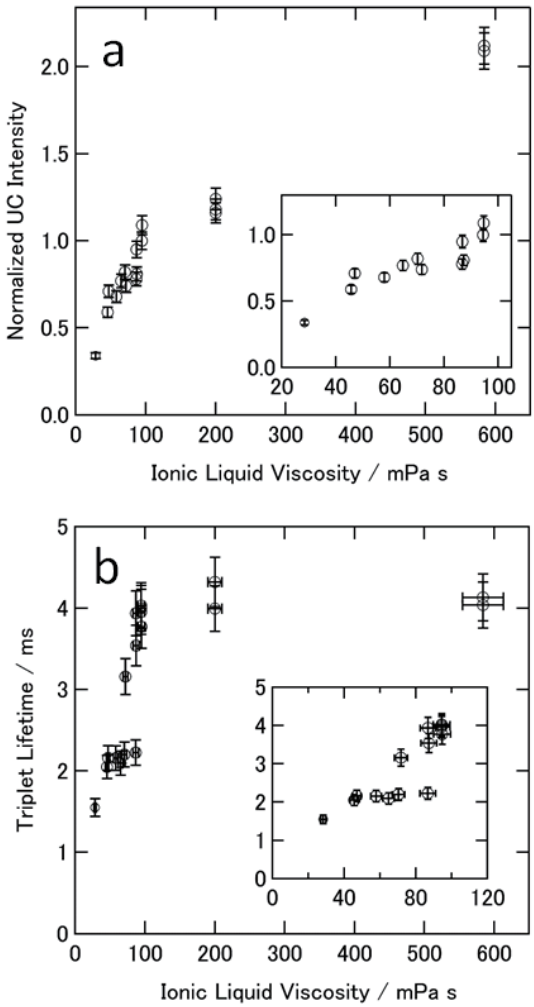

Figure 8. Discovered viscosity dependences of (a) the upconversion photoemission intensity and (b) the triplet lifetime of the emitter perylene.

なものではないという事が明らかになった点である．具体的に，Fig. 8(a) の結果は，UC 効率が分子の運動ダイナミクスに強く支配を受けることを意味している．

筆者らが提案したメカニズムの説明は少し後回しにし，それに先立って Fig. 8(b) に，発光分子の三重項状態寿命（T_1 寿命）と，イオン液体の粘度との関係を示す．この図が示すように，イオン液体が高粘度な場合には T_1 寿命はほぼ一定（~4 ms）であるが，ある粘度以下になると，粘度の低下とともに T_1 寿命が低下することが見出された．この結果について，我々は，Fig. 9 に模式的に示すように，イオン液体の粘度低下

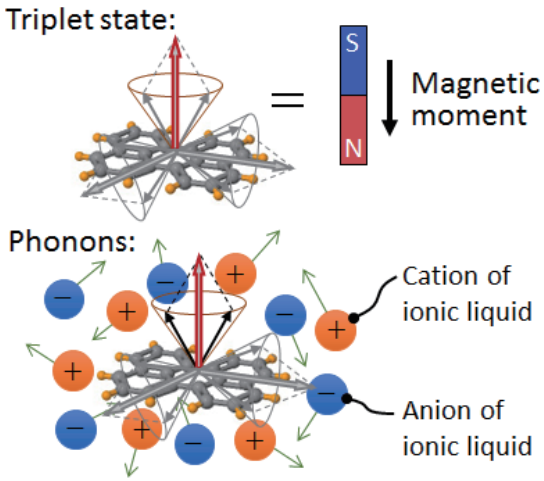

Figure 9. Schematic of a spin-lattice coupling between the triplet spin moment on a solute molecule and the thermal motion of solvent molecules, which are the cations and anions of an ionic liquid in this case.

とともに，イオン液体を構成する分子の熱運動が活発になり，それにより引き起こされる磁気的擾乱が強くなったために，いわゆる spin-phonon 相互作用によって，発光分子の T_1 寿命が低下したと説明した[19]．また，原因となる磁気的擾乱には，溶媒粘度の低下にともない溶質分子の回転運動が活発になるために生じる spin-rotational coupling も含むと考えている[19]．このような T_1 寿命の溶媒粘度への依存性は，本研究を通じて発見された重要な特性である．さらに，我々は，イオン液体より低コストな類似液体として近年注目を集める「深共晶溶媒（deep eutectic solvents）」を TTA-UC の溶媒とした場合でも，同様な T_1 寿命の溶媒粘度への依存性を見出している[20]．なお，これらの依存性は，試料作製時の徹底した脱酸素（イオン液体試料の場合は，1 mL 以下の少量をターボ分子ポンプによって長時間脱気した後，グローブボックス中でガラス管に封止）により，溶存酸素による影響とは考えられない．

再び説明を Fig. 8(a) に戻す．Figure 8(a) は，励起光の強度が十分高く，分子の励起状態寿命がボトルネックにならない，いわゆる強励起極限（strong excitation limit）の条件[21] で取得されたデータであるため，この図の縦軸の値（∝UC 効率）は，T_1 寿命からほぼ独立したものとなっている．すなわち，Fig. 8(a) の傾向は，「T_1 寿命以外の何か」への依存性の傾向を表している．この依存性を生じるキネティクスは，本 UC 法の原理

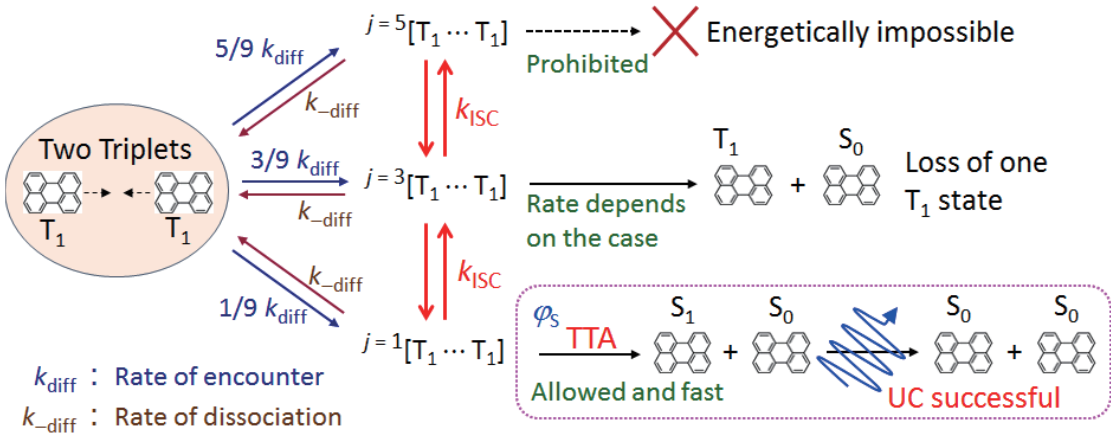

Figure 10. Description of the branching to different spin multiplicities (j = 1, 3, and 5) after the formation of an encounter complex pair by two triplet molecules in a solvent cage.

の中心にある TTA 過程（Fig. 5）に関するキネティクスにあると考えられる．

光化学の基礎の 1 つとして知られているように，溶媒中で 2 つの T_1 状態の分子が出会うと遭遇会合体（encounter complex）を形成し，2 つの T_1 スピンが相関し，全体として一重項（$^1[T_1 \cdots T_1]$），三重項（$^3[T_1 \cdots T_1]$），五重項（$^5[T_1 \cdots T_1]$）のいずれかのスピン多重度をとる[22]．ここで，表記 $^j[T_1 \cdots T_1]$ における j がスピン多重度を表す．Figure 10 に，遭遇会合体の形成にともなう異なるスピン多重度への分岐を示す模式図を示す．j = 5 の場合には，通常，先に進む状態はエネルギー的に存在しない．j = 3 の分岐を進んだ場合には，T_1 状態が 1 個失われる．j = 1 の分岐を進んだ場合のみ S_1 状態が生成され（狭義の TTA），UC の成功につながる．会合体の形成時に各多重度をもつ会合体が生成される比は，多重度の比から，それぞれ 5:3:1 となる．

溶媒の粘度が高くなった際，Fig. 10 のキネティクスに何が起きるのであろうか．我々は，次の 2 つのメカニズムにより，溶媒粘度の上昇とともに j = 1 の分岐に進む割合 φ_s が増大すると提案した[19]．1 つ目は，溶媒粘度の増大とともに，T_1 状態にある発光分子の回転相関時間が増大し（＝回転運動が遅くなり），磁気双極子モーメントが明確に存在できるようになり，会合体にある 2 つの T_1 磁気モーメント間の磁気双極子–双極子相互作用（magnetic dipole-dipole interaction, MDDI）が顕在化し，これが磁気的擾乱となって異なる j 間に項間交差（Fig. 10 の k_{ISC}）を起こす，というメカニズムである[19]．電子スピン共鳴の分野でよく知られているように，三重項スピンの磁気モーメントの異方性は，粘度の低い液体中では回転によって平均化され消失している．つまり，低粘度の溶媒中では，MDDI は T_1 分子の高速な回転運動によって方向平均化されて消失し，k_{ISC} を起こす駆動力が無くなる（ので φ_s が低いままである）と考えられることに基づくメカニズム提案である．2 つ目は，溶媒粘度が増大すると，会合体を取り巻く溶媒分子のケージ（溶媒かご）の寿命が増大する，つまり，Fig. 10 の会合ペアの解離レート $k_{\text{-diff}}$ は低下すると考えられる点に基づく．従って，もし仮に k_{ISC} の溶媒粘度への依存性が弱い（あるいは無い）場合であっても，溶媒粘度の増大とともに $k_{ISC}/k_{\text{-diff}}$ の比は増大するはずであり，これは異なる j 間での項間交差が発生する割合の相対的増大に帰結するはずである．つまり，溶媒粘度の上昇は溶媒ケージの寿命を増大させ，2 つの T_1 磁気モーメント間の相互作用時間を増やすため，項間交差して j = 1 の分岐に進むチャンスが増えるはず，というのがこのメカニズムの提案である．いずれのメカニズムでも，Fig. 8(a) に示した実験結果を合理的に説明ができる．これ以上の議論は本稿の目的を超えるため，詳細な議論については我々の既報[19] を参照頂くこととしたい．

4　まとめ

本稿では，筆者および筆者らのグループがこれまで取り組んできた光アップコンバージョンの試料開発とその特性解明を通じて得られた知見について，全体の概略を示した．冒頭で述べたように，光エネルギーの

効率的な利用は広い応用で重要である．つまり，現状ほぼすべての光利用技術において，各材料の閾値エネルギー（バンドギャップ・エネルギーやHOMO-LUMOギャップ・エネルギーなど）より低エネルギーの光子は未利用で，不可逆的なエネルギー損失になっているという根本的な問題がある．光アップコンバージョンは，このような根本的な制限を回避しうる技術であり，今後一層の研究開発の進展が望まれる．筆者らの研究室では現在，それぞれの具体的応用に適した形態で，安定性・耐久性のある試料の開発に取り組んでおり，その目的に向けて広く共同研究等を受け入れている．しかし，実際の使用状況に適する形態を持ち，その要求条件を満たす試料の開発はまだ途上であり，引き続き解決に向けた努力が必要となっている．

〈参 考 文 献〉

1) F. Auzel, Chem. Rev., 104 (2004) 139.
2) A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91 (2007) 829.
3) S. Baluschev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, G. Wegner, Phys. Rev. Lett., 97 (2006) 143903.
4) T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, Coord. Chem. Rev., 254 (2010) 2560.
5) A. Monguzzi, R. Tubino, S. Hoseinkhani, M. Campione, F. Meinardi, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 4322.
6) V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 10345.
7) T. F. Schulze, T. W. Schmidt, Energy Environ. Sci., 8 (2015) 103.
8) C. A. Parker, C. G. Hatchard, Proc. Chem. Soc., (1962) 386.
9) K. Sripathy, R. W. MacQueen, J. R. Peterson, Y. Y. Cheng, M. Dvorak, D. R. McCamey, N. D. Treat, N. Stingelind, T. W. Schmidt, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 616.
10) R. Vadrucci, C. Weder, Y. C. Simon, Mater. Horizons, 2 (2015) 120.
11) P. Duan, N. Yanai, H. Nagatomi, N. Kimizuka, J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 1887.
12) M. J. Earle, K. R. Seddon, Pure Appl. Chem., 72 (2000) 1391.
13) N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 123.
14) A. Kawai, T. Hidemori, K. Shibuya, Mol. Phys., 104 (2006) 1573.
15) Y. Murakami, Chem. Phys. Lett., 516 (2011) 56.
16) D. A. Dougherty, Science, 271 (1996) 163.
17) J. N. A. C. Lopes, A. Padua, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 3330.
18) Y. Murakami, Y. Himuro, T. Ito, R. Morita, K. Niimi, N. Kiyoyanagi, J. Phys. Chem. B, 120 (2016) 748.
19) Y. Murakami, T. Ito, A. Kawai, J. Phys. Chem. B, 118 (2014) 14442.
20) Y. Murakami, S. K. Das, Y. Himuro, S. Maeda, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 30603.
21) T. W. Schmidt, F. N. Castellano, J. Phys. Chem. Lett., 5 (2014) 4062.
22) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, Principles of Molecular Photochemistry, University Science Books, California, 2009.

〈著 者 略 歴〉

村上 陽一：1998 年東京工業大学工学部卒業，2001 年東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了，2001 年–2002 年ソニー（株）VAIO ノートブックコンピュータ部門エンジニア，2005 年東京大学大学院工学研究科博士課程修了，博士 (工学)，2006 年–2009 年日本学術振興会特別研究員 PD，ライス大学客員研究員，2009 年–2014 年東京工業大学グローバルエッジ研究院テニュア・トラック助教，2014 年–2016 年東京工業大学大学院理工学研究科准教授，2016 年より現在東京工業大学工学院准教授