

## 6. 研究活動の現状

分子科学研究所は、現在、理論・計算分子科学、光分子科学、物質分子科学、生命・錯体分子科学の4つの研究領域とそれらを繋ぐ協奏分子システム研究センターおよび、メゾスコピック計測研究センターで研究基盤を構築している。協奏分子システム研究センターでは、多重の階層を越えて機能する分子システムを構築することを目的とした研究を展開している。メゾスコピック計測研究センターでは、広い時空間領域で階層間のエネルギー・情報の変換を可視化する新しい計測手法の開発を目指している。このように、分子機能の開発、そして機能を計測する研究を組み合わせることで、分子科学研究所の特徴を活かしつつ、新しい分子科学研究領域の開拓を目指している。また、自然科学研究機構直属の組織「生命創成探究センター」は、岡崎3研究所（基礎生物学研究所、生理学研究所そして分子科学研究所）の研究力を統合した活動を展開している。さらに、極端紫外光研究施設（UVSOR）を始めとする研究施設を擁し、分子の構造と反応と機能についての先鋭的な基礎研究を進め分子の新たな可能性を探っている。

「特別研究部門」では、分子科学分野を世界的に牽引することが期待される卓越教授による研究、分子研の共同利用の施設や設備の高度な利用を進める研究者や、各研究領域の研究を発展的に展開する研究者のクロスアポイントメントによる招へいを開始した。「社会連携研究部門」では、産学官の連携研究の推進を目指している。ここでは、コンソーシアムを作り所外からのニーズを反映するオープンイノベーションの拠点として研究室を運営している。「小型集積レーザーコンソーシアム」は、平等拓範特任教授をリーダーとして、民間企業を中心に38機関の会員とともに研究を推進している。

## 6-1 論文発表状況

分子研では毎年 Annual Review（英文）を発刊し、これに発表した全ての学術論文のリストを記載している。

論文の発表状況

編集対象期間	ANNUAL REVIEW	原著論文の数	総説等の数
2002.9. ～ 2003.8.	2003	530	45
2003.9. ～ 2004.8.	2004	435	40
2004.9. ～ 2005.8.	2005	402	44
2005.9. ～ 2006.8.	2006	340	21
2006.9. ～ 2007.8.	2007	267	44
2007.9. ～ 2008.8.	2008	214	30
2008.9. ～ 2009.8.	2009	265	67
2009.9. ～ 2010.8.	2010	263	56
2010.9. ～ 2011.8.	2011	252	31
2011.9. ～ 2012.8.	2012	266	59
2012.9. ～ 2013.8.	2013	280	52
2013.9. ～ 2014.8.	2014	171	38
2014.9. ～ 2015.8.	2015	193	40
2015.9. ～ 2016.8.	2016	207	29
2016.9. ～ 2017.8.	2017	160	31
2017.9. ～ 2018.8.	2018	178	52
2018.9. ～ 2019.8.	2019	214	29
2019.9. ～ 2020.8.	2020	211	44
2020.9. ～ 2021.9.	2021	271	52
2021.10. ～ 2022.9.	2022	193	39

## 6-2 メゾスコピック計測研究センター

メゾスコピック計測研究センター（以後「本センター」）は、旧分子制御レーザー開発研究センター（1997年4月設立）からの改組により、2017年4月に設立された。分子科学研究所の研究対象は、広い意味での分子物質であることは設立当初から変わらないが、当初は一つ一つの分子の挙動に重点をおいて注目されていたのが、最近では様々な分子やナノ構造体などがシステムを作って発現する機能・特性の解明と制御、及び新しい機能を持つシステムの構築に重点がシフトしてきている。それによって、分子の物質・エネルギー・情報変換能力を精緻に引き出すことが初めて可能になると考えられる。そのような新しい研究の方向性に対応する一つの方策として、分子科学研究所では2013年4月に協奏分子システム研究センターが設立されたところである。

分子計測の先端的手法では、時間、空間、波長、パワーなどにおいて極限に向かう方向が精力的に推し進められ、大きな成果を上げてきた。そうした手法では、理想化された極限条件下で系に大きなエネルギーの擾乱を与えて素過程の挙動を解析する方法が一般的であった。現在もその方式の重要性に変わりはないが、このような従来型計測法の可能性と限界も少しずつ明らかになってきている。本センターでは、従来の手法とは一線を画した、繊細・広帯域・多次元の計測解析手法で分子システムの挙動・機能のありのままの姿に迫り、また低摂動・超精密制御で新たな量子機能を創出する、革新的実験法の開発が必要という立場をとる。新たな分子能力の創発の現場を、マクロ階層の強靱でロバストな性質と、ミクロ階層の機能に富む特性が絡んだメゾスコピック領域に求め、分子の機能や反応の契機となる過程を明らかにするために、広い時空間領域で階層間のエネルギー・情報の変換を可視化する新発想の計測開発手法を開発する。（ここでいうマクロ、ミクロ、メゾスコピックは、相対的な階層であり、扱う系によって実際のスケールは異なる。また空間だけではなく、時間領域についてもメゾスコピック領域が考えられる。）これらを通じて、分子の素過程が系全体の大域的な機能を生む機構を解明する研究などに主眼を置いて推進する。この目的のために、旧分子制御レーザー開発研究センターの研究業績・資産を引き継ぎながらも、分子科学研究所の基盤となる四つの領域から関連する研究を遂行する研究者の参画を得て、それらをまたぐ領域横断的なセンターとして設置することとした。これにより、同様な組織構成を取った協奏分子システム研究センターとともに、分子物質のシステムとしての挙動・機能を研究する両輪として研究活動を展開することが可能となった。

このような新しい分子計測制御法を開発・利用していくためのセンターとして、2017年4月の発足時に以下の3部門と担当教員を置くこととした。

(1) 物質量子計測研究部門：大森賢治（教授，光分子科学研究領域からの併任），信定克幸（准教授，理論・計算分子科学研究領域からの併任）

(2) 繊細計測研究部門：岡本裕巳（教授・センター長，専任），平等拓範（准教授，専任）

(3) 広帯域相関計測解析研究部門：飯野亮太（教授，生命・錯体分子科学研究領域からの併任），藤 貴夫（准教授，専任）

専任研究グループに所属する助教等のスタッフも本センターの各研究部門に所属する。また、旧分子制御レーザー開発研究センターに所属した技術職員も、引き続き本センターに所属させる。今後分子科学研究所に採用される教授・准教授も、状況に応じて上記のいずれかの部門の専任または併任ポストを占めることが想定されている。それぞれの部門の任務は、(1) 蓄積のある光観測・制御法を先鋭化し、更に量子系の構造変形を操作することによって、新しい量子相を作り出して制御し、量子情報処理など新規な分子の能力を引き出す；(2) 時空間を分解した計測法，増強光場を利用した超高感度・並列計測等による低摂動で繊細な分子計測法等を開発し，分子のありのままの姿を非破壊的に観測する；(3) 多変数スペクトロスコピー・多次元解析手法，高分解能広帯域計測法とその解析法を開発して分子の能力とそれを司る物理過程を明らかにし，従来とは質の異なる情報を獲得する革新的手法を開拓する；等を目指している。なお，信定准教授は2018年1月に残念ながら逝去された。平等准教授は2018年10月に理化学研究所（放射光科学研究センター）に，また藤准教授は2019年

4月に豊田工業大学に、それぞれ転出した。これらの研究領域の扱いについては今後の検討となる。一方、2018年5月には杉本敏樹准教授（物質量子計測研究部門）が物質分子科学研究領域からの、また2019年11月には江原正博教授（繊細計測研究部門）と南谷英美准教授（物質量子計測研究部門）が理論・計算分子科学研究領域からの併任として就任した。南谷准教授は2022年9月に大阪大学に転出した。2021年4月からは、熊谷 崇准教授が広帯域相関計測解析研究部門に専任で就任した。

以上のような方針で分子システムの計測解析に関する研究を遂行すること、及びそれを通じて我が国の関連研究コミュニティにおける人材育成に寄与することが本センターの主なミッションであるが、同時にここで開発された新しいメゾスコピック計測手法を共同研究に供することも重要な機能の一つである。各研究グループの協力研究やその他のチャネルの共同研究を通じてそれを実施するほか、適宜醸成された計測手法・技術に関するセミナー等を開催する。また、さらに新たな革新的計測手法の開拓を念頭に置いた、萌芽的研究テーマとアイデアの発掘、可能性及び将来構想を議論する研究会等の開催も行っている。旧分子制御レーザー開発研究センターでは、分子科学研究所と理化学研究所の連携融合事業「エクストリーム・フォトンクス」を推進する母体となり、その主な研究活動終了後も、合同シンポジウム等の活動を自主的に継続してきたが、本センターはこの活動の継続のための推進母体ともなることが想定されている。なお、旧分子制御レーザー開発研究センターは、発足当初、種々の共用機器を保有して施設利用に供していたが、現在ではそれらの機器とその利用は全て機器センターに移っており、それを受けて本センターでは施設利用は想定していない。

## 織細計測研究部門

岡本 裕 巳 (教授) (2000年11月1日着任)

吉澤 大智 (助教)  
山西 絢介 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))  
AHN, Hyo-Yong (特任助教 (新分野創成センター))  
CHAKRABORTY, Ipsita (特任研究員)  
成島 哲也 (特別訪問研究員)  
石川 晶子 (技術支援員)  
野村 恵美子 (事務支援員)  
伊藤 敦子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：ナノ光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) キラルナノ・マイクロ物質における局所的な光学活性とその応用
- b) 光によるナノ物質の力学操作手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光学活性分光手法と顕微イメージングを組み合わせた新手法を開発し、それらを用いたナノ・マイクロ物質の局所光学活性に関する基礎研究、及び応用研究を推進している。ナノレベルの空間分解能での測定が可能な近接場光学顕微鏡による光学活性イメージングでは、主にキラルな構造を持つ金ナノ構造体を対象とし、局所的な円二色性信号が巨視的な円二色性信号に比べて極めて大きくなること、高い対称性を持つアキラルな金属ナノ構造においても局所的には強い光学活性を示すこと、局所的な誘起双極子が局所的な円偏光場の起源になること等、幾つかの基礎的に重要な結果を得た。その成果を基礎として、蛍光分子とキラルな金属ナノ構造の組み合わせにより、高い円偏光度を示す蛍光が得られ、その起源をプラズモンモードとの関連において明らかにした。通常の遠方場の顕微鏡においても光学活性によるイメージングは未開拓であるが、我々は高い精度・確度で顕微光学活性イメージングを可能とする実験手法を開発し、微結晶試料、液晶、生体組織等への応用を、共同研究を通じて推進している。キラルな構造を持つ金属有機構造体 (MOF) 微結晶の掌性同定に成功しており、多数の微結晶の掌性同定に有効であることを示した。液晶分子集合体をテンプレートとした螺旋状金微粒子集合体では、螺旋の掌性による円二色性信号の差を検出することに成功した。この他に主として所外の研究者と共同で、様々なキラルナノ物質の観察・同定に用いる研究を推進し、また円二色性イメージングの医療応用を想定した基礎研究も、医科学分野の研究者と共同で開始している。更に感度や測定速度を向上させる試み、波長範囲を拡張する試み等を推進している。
- b) レーザー光を強く集光すると、その焦点に微粒子がトラップされる (光トラッピング)。非線形効果、共鳴効果、偏光を有効利用することで、このような光による力学的マニピュレーションの自由度が格段に広がることが予想される。この研究展開を図ることを、現在の研究活動の今一つの柱としている。キラルな物質においては、左右円偏光に対する力学的な作用が異なることが期待され、我々はキラル金ナノ微粒子の円偏光による光トラッピングを行いその挙

動を調べた。その結果、光トラッピングに関する従来知られている機構では説明困難な部分が見いだされ、理論的に解釈した。これにより、キラル物質の光マニピュレーションの基礎となる知見を得た。

#### B-1) 学術論文

**J. YAMANISHI, H.-Y. AHN, H. YAMANE, S. HASHIYADA, H. ISHIHARA, K. T. NAM and H. OKAMOTO**, “Optical Gradient Force on Chiral Particles,” *Sci. Adv.* **8(38)**, eabq2604 (2022). DOI: 10.1126/sciadv.abq2604

**R. NAKAJIMA, D. HIROBE, G. KAWAGUCHI, Y. NABEL, T. SATO, T. NARUSHIMA, H. OKAMOTO and H. M. YAMAMOTO**, “Giant Spin Polarization and a Pair of Antiparallel Spins in a Chiral Superconductor,” *Nature* **613(7944)**, 479–484 (2023). DOI: 10.1038/s41586-022-05589-x

#### B-3) 総説, 著書

**H. OKAMOTO**, “Optical Manipulation with Nanoscale Chiral Fields and Related Photochemical Phenomena,” *J. Photochem. Photobiol., C* **52**, 100531 (2022). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100531

岡本裕巳, 「光と物質の量子相互作用ハンドブック」, 荒川泰彦, 島野 亮, 金光義彦, 岩本 敏, 高原淳一, 立間 徹, 編, エヌ・ティー・エス (2023).

**O. ÁVALOS-OVANDO, E. Y. SANTIAGO, A. MOVSESYAN, X.-T. KONG, P. YU, L. V. BESTEIRO, L. K. KHORASHAD, H. OKAMOTO, J. M. SLOCIK, M. A. CORREA-DUARTE, M. COMESAÑA-HERMO, T. LIEDL, Z. WANG, G. MARKOVICH, S. BURGER and A. O. GOVOROV**, “Chiral Bioinspired Plasmonics: A Paradigm Shift for Optical Activity and Photochemistry,” *ACS Photonics* **9(7)**, 2219–2236 (2022). DOI: 10.1021/acsp Photonics.2c00445

#### B-4) 招待講演

岡本裕巳, 「光学遷移の選択律を破るナノ分光」, 森野ディスカッション, 岡崎 (オンライン開催), 2022年8月.

岡本裕巳, 「キラル光学効果による顕微イメージング」, 早稲田大学理工学術院大学院講演会, 東京, 2022年10月.

岡本裕巳, 「キラル光学効果によるイメージングとその展開」, カイラル物質科学の新展開, 柏, 2022年12月.

岡本裕巳, 「「ねじれた光」で見る鏡写しの世界」, 愛知県と自然科学研究機構岡崎3研究所との連携協定締結式 基礎科学講演会, 名古屋, 2022年12月.

**H. OKAMOTO**, “Imaging with Local Chiro-Optical Effects,” The 13<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Sapporo (Hybrid), July 2022.

**H. OKAMOTO**, “Chiro-Optical Microscopic Imaging of Nano- and Micro-Sized Materials and Analyses of Chiro-Optical Functions,” 12<sup>th</sup> International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META2022), Torremolinos (Spain) (Hybrid), July 2022.

**H. OKAMOTO**, “Optical force arising from chiro-optical light-matter interaction,” Structured Light for Life, Adelaide (Australia), February 2023.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

プラズモニク化学研究会副会長 (2020–).

学会の組織委員等

The 10<sup>th</sup> Optical Manipulation and Structured Materials Conference (OMC2023), Program committee member (2023).

The 31<sup>st</sup> International Conference on Photochemistry (ICP2023), National scientific committee member (2022–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議会員 (2020–2023), 同化学委員会幹事 (2020–2023), 同化学委員会物理化学・生物物理化学分科会委員長 (2020–2023), 同化学委員会分析化学分科会世話人 (2020–2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「構造光科学」, 2022年6月–7月.

早稲田大学理工学術院, 集中講義「先端ナノ光物理化学特論」, 2022年4月–2023年3月.

早稲田大学理工学術院, 客員教授, 2022年4月–2023年3月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「高精度円偏光二色性イメージングによるキラリティ時空間構造の可視化」, 岡本裕巳 (2021年度–2024年度).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「キラルな光によるプラズモン物質の不斉誘起」, 岡本裕巳 (2021年度–2022年度).

科研費学術変革領域研究(A), 「超螺旋光とナノレベル物質のキラルな動的相互作用」, 岡本裕巳 (2022年度–2026年度).

科研費基盤研究(B), 「シングル nm スケールでの物質の円偏光応答の解明」, 山西絢介 (2022年度–2025年度).

科研費学術変革領域研究(A), 「偏光近接場による星間塵ナノ微粒子のキラル分子科学」, 成島哲也 (2021年度–2022年度).

科研費学術変革領域研究(A) (総括班), 「光の螺旋性が拓くキラル物質科学の変革」(代表: 尾松 孝茂), 岡本裕巳 (研究分担者) (2022年度–2026年度).

科研費基盤研究(B), 「スピン流駆動型アインシュタイン・ドハース効果の理論構築と実証実験研究」(代表: 松尾 衛), 成島哲也 (研究分担者) (2020年度–2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

着任以来, ナノ構造物質の観察と, 特徴的な光学的性質, 励起状態の超高速ダイナミクス等を探るための, 近接場分光イメージング装置を開発し, 試料の測定を行ってきた。その中で近接場光学活性イメージング法を開発して金属ナノ構造の局所光学活性, キラルな光場の空間構造の解析に用い, そこからグループの主要な研究内容をキラル物質の局所光学活性のイメージングにシフトした。金属ナノ構造の近接場光学活性イメージングによって, 独自の実験的情報を得ることができ, プラズモン由来の強くねじれた局所光場の存在, また対称性の高いアキラルな構造でも局所的に強い光学活性を示すという, ユニークな成果も得られた。これらの研究から得られたプラズモンのキラリティに関する性質を基礎として, キラルプラズモンが分子の特性に及ぼす効果に関する研究にも展開し, 高い円偏光度を示す発光物質系を見出しその起源を解明するなど, 成果が得られるようになってきた。通常の(遠方場)顕微鏡で精度の高い円二色性イメージングを可能とする装置開発も行い, これは物質開発, 生物科学, 結晶学等の様々な分野の研究者から興味を持って頂いている。これらの近接場及び遠方場円二色性イメージングは, 今後様々なナノ構造光学活性物質の機能解明のための有力な実験手法になることを期待しており, 国内外との共同研究を数件行っている。円二色性顕微鏡を更に汎用性の高い装置とする開発を継続し, 企業との協力も視野に入れている。また物

質および光のキラリティは磁性との相関においても興味を持たれ、ナノ光学の観点からこの方向への研究展開について実際の共同研究も行っている。更に、円二色性イメージングの医療応用に関する共同研究も開始している。微粒子の光による力学的マニピュレーションについても、キラル微粒子の光トラッピングに関する新たな成果が得られ、その展開も進めたい。これらを総合した新たな方向への展開として、キラルな光-物質相互作用による、物質キラリティの創出の試みを進める科研費学術変革領域研究(A)が今般採択され、これに貢献していきたい。

## 広帯域相関計測解析研究部門

熊谷 崇 (准教授) (2021年4月1日着任)

西田 純 (助教)

LIU, Shuyi (学振外国人特別研究員)

伊藤 敦子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 表面科学, 近接場分光

A-2) 研究課題：探針増強分光によるナノ物理化学の研究

- a) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用したプラズモニクナノ接合における物理化学現象の素過程解明
- b) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した原子スケールの時空間極限における分光の開発
- c) 超高速・超広帯域近接場光顕微鏡を応用した多次元・多変量ナノ顕微分光の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) プラズモニクナノ接合では局在表面プラズモン共鳴の励起を介して強く局在化したナノスケールの光を発生させることができる。この強く局在化した光の性質とそれによって引き起こされる現象の微視的機構について低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した極微分光によって調べている。
- b) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡のプラズモニク接合に発生する強く局在化した光を原子スケールで操る技術を開発し、極限空間における極微分光についての研究を行っている。さらに超短パルスレーザーと組み合わせることにより時空間極限における究極的な分光の開発を目指している。現在は低次元物質におけるフォノンダイナミクスを原子スケールで直接観測する研究に取り組んでいる。この研究課題は科研費帰国発展研究に採択されている内容である。
- c) 原子間力顕微鏡に基づいた非開口型近接場光顕微分光を超高速・超広帯域のパルスレーザーと組み合わせた多次元・多変量ナノ顕微分光の開発を行っている。この新しい先端計測によって重要な電子・光学材料の構造、物性そして機能を解明する研究へと展開していくことを目指している。これは分子科学研究所への着任に伴い新しく開始した研究課題であり、JST 創発的研究支援事業に採択されている内容である。

B-1) 学術論文

**S. LIU, M. WOLF and T. KUMAGAI**, “Nanoscale Heating of an Ultrathin Oxide Film Studied by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **128(20)**, 206803 (2022). DOI: 10.1103/physrevlett.128.206803

**T. KUMAGAI**, “Sub-Molecular Diagnostics of Coherent Energy Transfer,” *Nat. Nanotechnol.* **17(7)**, 674–675 (2022). DOI: 10.1038/s41565-022-01171-8

**B. CIRERA, M. WOLF and T. KUMAGAI**, “Joule Heating in Single-Molecule Point Contacts Studied by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy,” *ACS Nano* **16(10)**, 16443 (2022). DOI: 10.1021/acsnano.2c05642

**S. LIU, A. HAMMUD, I. HAMADA, M. WOLF, M. MÜLLER and T. KUMAGAI**, “Nanoscale Coherent Phonon Spectroscopy,” *Sci. Adv.* **8 (42)**, eabq5682 (2022). DOI: 10.1126/sciadv.abq5682

**N. M. SABANÉS, F. KRECINIC, T. KUMAGAI, F. SCHULZ, M. WOLF and M. MÜLLER**, “Femtosecond Thermal and Nonthermal Hot Electron Tunneling Inside a Photoexcited Tunnel Junction,” *ACS Nano* **16(9)**, 14479–14489 (2022). DOI: 10.1021/acsnano.2c04846

**X. XING, J. LI, J. P. BREEN, J. NISHIDA, H. I. KARUNADASA and M. D. FAYER**, “Probing Lattice Dynamics in Two-Dimensional Inorganic Pseudohalide Perovskites with Ultrafast Infrared Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **126(24)**, 10145–10158 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03516

#### B-4) 招待講演

熊谷 崇, 「Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces」, NanospecFY2022mini, オンライン開催, 2023年3月.

熊谷 崇, 「原子スケールの極微分光」, 物性研短期研究会「機能的走査プローブ顕微鏡の新展開」, オンライン開催, 2023年3月.

**T. KUMAGAI**, “Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces,” 14<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22, Nago, October 2022.

**T. KUMAGAI**, “Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces,” The DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section, Regensburg (Germany), September 2022.

**T. KUMAGAI**, “Atomic-Scale Optical Spectroscopy at Surfaces,” JSAP-Optica-SPP Joint Symposia, Sendai (Hybrid), September 2022.

#### B-7) 学会および社会的活動

その他

分子科学若手の会夏の学校講師 (2022). (西田 純)

#### B-8) 大学等での講義, 客員

北海道大学, 客員准教授, 2020年4月–.

京都大学大学院理学研究科, 客員准教授, 2022年4月–2023年3月.

京都大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 2022年4月–2023年3月.

東京工業大学, 非常勤講師, 「化学コース化学特別講義第五」, 2022年9月–2023年3月.

北海道大学触媒科学研究所, 招へい教員, 2022年4月–2023年3月.

#### B-10) 競争的資金

科研費国際共同研究加速基金(帰国発展研究), 「時間分解探針増強ラマン分光による時空間極限における原子層物質のフォノン計測」, 熊谷 崇 (2021年度–2023年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業, 「時空間極限における革新的光科学の創出」, 熊谷 崇 (2021年度–2027年度).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト, 「原子スケールのラマン分光による半導体・酸化物表面の局所構造と化学反応の解明」, 熊谷 崇 (2022年度).

科研費若手研究, 「時空間極限分光測定による有機鉛ペロブスカイトの電子–格子相互作用の実時空間観測」, 西田 純 (2022年度–2023年度).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト,「超局在赤外近接場分光による単一タンパク質内の振動分光」,西田 純 (2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

分子科学研究所の着任に伴い新しく開始した研究課題,「低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した原子スケールの時空間極限における分光の開発」および「超高速・超広帯域近接場原子間力顕微鏡を応用した多次元・多変量ナノ分光の開発」を推進していく。これらの研究課題は科研費帰国発展研究およびJST 創発的研究支援事業に採択されており,加速的に研究を進められると期待している。走査プローブ顕微鏡を基軸とした極限計測技術を研究室の柱として物理化学,分子科学,そしてナノ科学にまたがる学際領域の形成,革新的な光科学・光技術の創出を目指した基礎研究を展開していきたいと考えている。また,マックス・プランク協会フリッツ・ハーバー研究所(ベルリン,ドイツ)と2021年に締結した研究協力協定に基づいた国際的な共同研究や学術交流についても積極的に推進していきたいと考えている。

## 6-3 協奏分子システム研究センター

### 6-3-1 経緯と現状, 将来構想

協奏分子システム研究センターは2013年4月に発足し、分子科学研究所がこれまでに培ってきたナノサイエンスに関する研究資産を基盤に、新しい分子科学の開拓に取り組んでいる。センターのミッションは、「分子それぞれの性質が階層構造を持つ分子システムの卓越した機能発現にどう結びつくのか」という分野横断的な重要課題を解決することである。そのためには、システムの構成要素である分子自身について理解を深めるのに加え、それぞれの分子がどのようなネットワークや制御を介して混然一体となり、複雑かつ高度な機能の発現へと繋がっていくのかを理解しなければならない。

このような目的の達成に向けて、微細なナノスケールの分子科学からタンパク質や細胞のようなマクロで不均一な分子科学まで研究者を幅広く募り、「階層分子システム解析研究部門」、「機能分子システム創成研究部門」、「生体分子システム研究部門」の3部門体制で研究活動を展開している。現在、専任PIが3名（秋山教授、山本教授、倉持准教授）、併任PIが5名（斉藤教授、青野教授、加藤教授、飯野教授、古賀准教授）の計8名となっている。未踏の領域に切り込む若手研究者から、分野をリードするシニア研究者まで、異なる学問領域の研究者が集う、幅広くも層の厚いメンバー構成となっている。

2022年度の特筆すべき研究成果として、磁場によるキラル分子の左右分別に関する共同研究（山本グループ）が科学雑誌「*Nature*」誌に掲載された。その他、階層分子システム解析研究部門からは、概日時計振動体の温度補償性、原子分解能構造、同調性に関する共同研究成果が「*Communications Physics, Science Advances, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*」誌に（秋山グループ）発表され、その学術的な新規性・重要性が高く評価されている。

専任PIはセンターが掲げる目標に向かって、これまでの研究とは違う新しい一歩を踏み出すことが求められる。既に一部のグループ間で共同研究が進行中であるが、より多くのセンター構成員で共有できる新しい研究プロジェクトを練り上げていく必要がある。専門から少し離れた分野でのプロジェクト立案には人的交流が何よりも重要であるため、研究グループの居室を南実験棟の3階の1フロアに集中させ、一部をオープンスペースとして運用しつつ、科学的な議論や交流を活発に進めている。

その他、CIMoSセミナー、ワークショップなどを企画・実施し、それらを通じてセンターの活動や成果を国内外のコミュニティに向けて発信している。

## 階層分子システム解析研究部門

秋山 修志 (教授) (2012年4月1日着任)

向山 厚 (助教)  
古池 美彦 (助教)  
DUBERN, Lucie (インターンシップ)  
LEDOIGT, Magali (インターンシップ)  
SIMON, Damien (大学院生)  
鷺尾 みどり (技術支援員)  
杉坂 かな恵 (技術支援員)  
大原 さとみ (技術支援員)  
山本 優里桂 (技術支援員)  
谷浦 愛子 (技術支援員 (派遣))  
蜂須賀 円 (技術支援員 (派遣))  
鈴木 博子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：生物物理学, 時間生物学

A-2) 研究課題：

- a) タンパク質時計が奏でる概日リズムの分子科学的解明
- b) X線溶液散乱による生体分子システムの動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シアノバクテリアをモデル系とした概日時計研究に取り組み、独自性の高い数々の研究 (Furuike *et al.*, *Sci. Adv.* 2022; Furuike *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2022; Furuike *et al.*, *Commun. Phys.* 2022; ; Mukaiyama *et al.*, *Biochem. J.* 2022; Simon *et al.*, *Biophys. Physicobiol.* 2022; Ito-miwa *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2020; Mukaiyama *et al.*, *Sci. Rep.* 2018; Abe *et al.*, *Science* 2015) や国際基調講演 (SRBR 2022; 5<sup>th</sup> Asian Forum on Chronobiology 2021; ELSI Symposium 2020; V-WCC 2019) をとおして、「概日時計システムの周波数特性が、ごく限られた種類の構成因子にエンコードされている」という新概念を提示した (長瀬研究振興賞 2022; 日本学術振興会賞 2016; 文部科学大臣表彰若手科学者賞 2008; 日本生物物理学会若手奨励賞 2007; 2006 SAS Young Scientist Prize from IUCr)。その間、複数の研究プロジェクト (さきがけ研究 [2005 ~ 2008 年度], 若手研究 (A) [2010 ~ 2012 年度], 基盤研究 (B) [2013 ~ 2015 年度], 基盤研究 (S) [2017 ~ 2021 年度], 基盤研究 (S) [2022 ~ 2026 年度] 等) で代表者を務め、国内外の研究コミュニティの拡大に尽力するとともに (S. Akiyama, *Biophys. Physicobiol.* 2021; S. Akiyama, *Circadian Rhythms in Bacteria and Microbiomes* 2021; S. Akiyama, *Biophys. Rev.* 2020; Mukaiyama *et al.*, *Biol. Rhythms* 2019; Akiyama *et al.*, *Biol. Clocks* 2017; S. Akiyama, *Cell. Mol. Life. Sci.* 2012), 直近では以下に詳述する波及効果の高い成果 (4 件) を輩出してきた。一つ目は、KaiC に隠されたアロステリック制御の解明である (Furuike *et al.*, *Sci. Adv.* 2022; Furuike *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2022; Mukaiyama *et al.*, *Biochem. J.* 2022)。複雑多様なアロステリック制御は細胞機能に振動現象をもたらす非線形性の源であるため、時計タンパク質のアロステリック構造転移を解明するための努力が続けられてきた。しかし、これまでに報告されている KaiC の全構造は、リン酸化修飾の有無に依らず構造が同一であり、概日リ

リズムを駆動するアロステリーについては理解が進んでいなかった。我々は、S431とT432のリン酸化修飾サイクルを網羅する4つの異なる状態のKaiCを結晶化し、検出された複雑多様なアロステリーを詳細に分析することで、KaiCの振動性に必須となる最小単位のアロステリーを特定した。

二つ目は、KaiCの温度補償性に関する成果である (Furuike *et al.*, *Commun. Phys.* 2022)。時計タンパク質は、酵素活性を生理的な温度範囲で一定に保つ温度補償能を有する。他方、酵素を構成するアミノ酸は高温でより頻繁に揺らぎ、それに伴って酵素活性が上昇する傾向が一般的にみられる。よって、温度補償能を有する概日時計タンパク質のダイナミクスが特殊な制御を受けている可能性があるが、それを実験的に証明した例は皆無である。我々は、温度補償型ATPaseであるKaiCのダイナミクスに及ぼす温度の影響を中性子準弾性散乱法で精査した。その結果、KaiCが揺らぎを利用しつつ、高温下でC1-ATPase活性が上昇しないように自律制御していることが明らかとなった。酵素が自らの活性を高めるためだけでなく、恒常性を実現する自律的手段として揺らぎを積極的に利用していることを示す独自性の高い研究成果である。

三つ目は、超短周期(0.6 d = 15 h)から超長周期(6.6 d = 158 h)にわたる多様なリズムを表出せしめる同一サイト(Y402)点変異群の発見である (Ito-miwa *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2020)。温度補償された600%に及ぶ周期長変化を説明する発振モデルは皆無であり、本発見を機に、既存モデルの根本的な書き換えを迫られるであろう。本発見は、概日リズムの基本設計を原点に立ち返って議論しなおすきっかけを世界中の研究者に与え得るだけでなく、概月リズム(海洋生物の産卵、人間の月経周期)や概年リズム(動物の冬眠/繁殖、植物の花芽形成)の設計原理にも指針を与え得るもので、関連分野でも相当の関心を集めている。

四つ目は、概日時計の絶対的な遅さの起源解明である (Furuike *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2022; Simon *et al.*, *Biophys. Physicobiol.* 2022; Abe *et al.*, *Science* 2015)。概日時計は、ゆっくりとした秩序ある細胞ダイナミクスを生み出すが、高速で動く生体高分子で構成されているため、全体としての遅さの原因は不明であった。我々は、周期を規定するC1-ATPaseの遅さが、加水分解に用いられる水分子の隔離や、高い活性化エネルギーを有するペプチド異性化に起因していることを解明した。本成果は国内外の化学誌 (ChemistryWorld June 2015, 現代化学 2015)、専門家評価コメント (<http://smc-japan.org/?p=4072>)、国内の新聞記事(毎日新聞、日本経済新聞)等で取り上げられ、学術的な新規性が世界的に高く評価されている。

それ以外にも、名古屋大学卓越大学院プログラム(トランスフォーマティブ化学生命融合研究大学院プログラム)との連携活動として、同大学農学部の吉村崇教授らとの共同研究を実施して成果を取りまとめた (Maruyama *et al.*, *PLoS ONE* 2022)。

- b) 生体分子システム(時計タンパク質、抗酸化酵素、受容体など)のX線溶液散乱を記録し、散乱データと結晶構造の比較や低分解能モデルの構築を通して、分子システムの動的構造解析を行った (Okumura *et al.*, *Structure* 2021)。

#### B-1) 学術論文

**Y. FURUIKE, D. OUYANG, T. TOMINAGA, T. MATSUO, A. MUKAIYAMA, Y. KAWAKITA, S. FUJIWARA and S. AKIYAMA**, "Cross-Scale Analysis of Temperature Compensation in the Cyanobacterial Circadian Clock System," *Commun. Phys.* **5(1)**, 75 (2022). DOI: 10.1038/s42005-022-00852-z

**Y. FURUIKE, A. MUKAIYAMA, D. OUYANG, K. ITO-MIWA, D. SIMON, E. YAMASHITA, T. KONDO and S. AKIYAMA**, "Elucidation of Master Allosteric Essential for Circadian Clock Oscillation in Cyanobacteria," *Sci. Adv.* **8(15)**, eabm8990 (2022). DOI: 10.1126/sciadv.abm8990

**Y. FURUIKE, A. MUKAIYAMA, S.-I. KODA, D. SIMON, D. OUYANG, K. ITO-MIWA, S. SAITO, E. YAMASHITA, T. NISHIWAKI-OHKAWA, K. TERAUCHI, T. KONDO and S. AKIYAMA**, “Regulation Mechanisms of the Dual ATPase in KaiC,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **119(19)**, e2119627119 (2022). DOI: 10.1073/pnas.2119627119

**A. MUKAIYAMA, Y. FURUIKE, E. YAMASHITA and S. AKIYAMA**, “Highly Sensitive Tryptophan Fluorescence Probe for Detecting Rhythmic Conformational Changes of KaiC in the Cyanobacterial Circadian Clock System,” *Biochem. J.* **479(14)**, 1505–1515 (2022). DOI: 10.1042/bsj20210544

B-4) 招待講演

**S. AKIYAMA**, “Molecular Aspects of Circadian Clock Evolution,” Seminar, Nagoya, 2022年9月.

秋山修志, 「どうして生物の24時間リズムは安定なのか?」, 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば市, 2023年3月.

秋山修志, 「概日時計システムに夜明けを告げる時計タンパク質の自律的な複合体解離」, 日本化学会第103回春季年会, 野田市, 2023年3月.

古池美彦, 「原子分解能でみた概日時計の朝夕昼夜」, 日本生物物理学会年会 若手奨励賞選考会, 函館, 2022年9月.

古池美彦, 「放射光X線で照らす時計タンパク質KaiCの概日振動メカニズム」, SPring-8 シンポジウム 2022 Young Scientist Award 受賞講演, 兵庫県相生町, 2022年9月.

**S. AKIYAMA**, “Molecular Aspects of Circadian Clock Evolution Inspired by the Example of Cyanobacteria,” SRBR 2022 Biennial Conference, Amelia Island (USA), May 2022.

**S. AKIYAMA**, “Autonomous Disassembly of Circadian Clock System at Dawn,” The 60<sup>th</sup> Annual Meeting of the Biophysics Society of Japan, Hakodate (Japan), September 2022.

B-6) 受賞, 表彰

秋山修志, (公財)長瀬科学技術振興財団 長瀬研究振興賞 (2022).

古池美彦, 日本生物物理学会若手奨励賞 (2022).

古池美彦, 日本結晶学会進歩賞 (2022).

古池美彦, SPring-8 ユーザー協団体 The SPRUC 2022 Young Scientist Award (2022).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本時間生物学会 評議員 (2017–). (向山 厚)

学会の組織委員等

第61回(2023年)日本生物物理学会年会実行委員 (2022–). (向山 厚)

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議連携会員 (2020–2024).

SPring-8長期利用分科会委員 (2019–).

学会誌編集委員

*Biophysics and Physicobiology*, Editorial Board Members (2021–2025).

日本蛋白質科学会アーカイブ編集委員 (2017–). (向山 厚)

## 理科教育活動

港区立みなと科学館講演会講師 (2022). (古池美彦)

### B-8) 大学等での講義, 客員

名古屋工業大学, 非常勤講師, 2022年7月–2023年3月.

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月.

理化学研究所, 客員技師, 2021年4月–2024年3月. (古池美彦)

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月. (向山 厚)

### B-9) 学位授与

SIMON, Damien, 「Disassembly Mechanism of Circadian Clock Proteins in Cyanobacteria」, 2022年9月, 博士(理学).

### B-10) 競争的資金

長瀬科学技術振興財団研究助成, 「単純化指向型アプローチによるシアノバクテリア概日時計システムの源振動解明」, 秋山修志 (2022年度).

武田科学振興財団 2022年度生命科学研究助成, 「概日時計タンパク質 KaiC における構造多型の操作と解析」, 秋山修志 (2022年度–2026年度).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「月面閉鎖生態系の構築を目指した改変型シアノバクテリアの設計」, 秋山修志 (2022年度–2023年度).

科研費基盤研究(S), 「概日時計の複雑多様性の単純化」(代表: 秋山修志), 古池美彦(研究分担者), 向山 厚(研究分担者) (2022年度–2026年度).

科研費若手研究, 「時計タンパク質の絡み合ったアロステリック運動を読み解く」, 古池美彦 (2022年度–2024年度).

科研費学術変革領域研究(B), 「時間タンパク質学」(計画研究), 「生命の時間を宿す機能的 KaiC ホモログの探索技術の開発」, 向山 厚 (2021年度–2023年度).

科研費基盤研究(C), 「原始概日時計の試験管内再構成」, 向山 厚 (2022年度–2024年度).

科研費学術変革領域研究(B), 「時間タンパク質学: 時を生み出すタンパク質特性の総括」(代表: 吉種光), 向山 厚(研究分担者) (2021年度–2023年度).

### C) 研究活動の課題と展望

2017年度から取り組んできた基盤研究(S) [統合的多階層アプローチによるシアノバクテリア生物時計システムの新展開: 2017 ~ 2021年度]が終了し, Kai タンパク質時計の普遍性と多様性の解明, ATPase /リン酸化構造基盤の解明, 温度補償性と揺らぎの関係性の解明, いずれにおいても当初の目標を上回る新発見があった(最終年度検証結果: A)。2022年度からは, 基盤研究(S) [概日時計の複雑多様性の単純化: 2022 ~ 2026年度], 挑戦的研究(萌芽) [月面閉鎖生態系の構築を目指した改変型シアノバクテリアの設計研究: 2022 ~ 2023年度], 長瀬科学技術振興財団 2022年度助成 [単純化指向型アプローチによるシアノバクテリア概日時計システムの源振動解明: 2022年度], 武田科学振興財団生命科学研究助成 [概日時計タンパク質 KaiC における構造多型の操作と解析への助成: 2022年度~]を中心に, 波及効果の大きい論文として公表できるよう, 今の質を堅持しつつも更にペースを上げて研究を進める。

## 古賀 信 康 (准教授) (2014年4月1日～2022年9月30日)\*)

小杉 貴洋 (助教)  
古賀 理恵 (特任研究員)  
南 慎太郎 (特別協力研究員)  
鈴木 規子 (技術支援員)  
鈴木 博子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：生物物理学, タンパク質分子デザイン

A-2) 研究課題：

a) 計算機および生化学的アプローチによるタンパク質分子デザイン

A-3) 研究活動の概略と主な成果

望みの機能を持ったタンパク質分子を自在にデザインすることが可能になれば、細胞の制御・設計や医療への貢献、加えて新規酵素やマテリアル開発による産業への応用が期待される。我々は、タンパク質分子を主鎖構造から完全にゼロからデザインすること、更には自然界のタンパク質分子を改造することで、望みのタンパク質分子を創製する理論と技術の開発を行う。

- a) 回転対称多量体タンパク質のデザイン；多くのタンパク質は3次構造を形成した後に4次構造を形成することで機能を発現する。これまでにデザインしたタンパク質をビルディングブロックとして組み合わせることで、多様な形状の新規回転対称多量体をデザインする技術を開発する。これまでに開発した技術を用いて、2量体および5量体の設計に成功し、6量体についてもデザインしたタンパク質のひとつが、6量体を形成していることを示唆する結果を得ている。
- b) ヘム結合タンパク質のデザイン；これまでにデザインしたタンパク質をビルディングブロックとして組み合わせることで、望みの小分子に結合するタンパク質分子をデザインする手法の開発を行う。特に、ヘム結合タンパク質を例として研究を行っている。これまでにデザインしたタンパク質を、2量体のコイルドコイルを形成する $\alpha$ ヘリックスのNC末端それぞれに連結させることで、連結したドメイン間に小分子結合サイトが形成されるか計算機シミュレーションを行い調べている。
- c) ATP結合タンパク質のゼロからのデザイン；自然界にはATPを加水分解して動的機能を発現するタンパク質が存在する。タンパク質がATPを加水分解するためのミニマムな装置を明らかにすることを目的とし、まずATPを結合するタンパク質のゼロからのデザインを行った。これまでに発見した3つのルールとヌクレオチド結合に重要とされるP-loopモチーフを用いることで、計算機上でATP結合タンパク質のデザインを行った。生化学実験により、デザインしたタンパク質は安定な構造を形成し、ATPに対して800 $\mu$ Mくらいの結合親和性を示した。さらに、結晶化して構造を解くことにより、設計通りの構造をしていることを確認した。今後は、より活性を向上させることを目指す。
- d) 動的機能を発現する自然界のタンパク質 F-ATPase および V-ATPase の改造；自然界には、ATP加水分解のエネルギーを利用して構造変化することで機能を発現するタンパク質が存在する。このようなタンパク質がどのようにして動的機能を発現しているのか、回転モータータンパク質である F-ATPase および V-ATPase を改造することで、そのメカニズムに迫った。分子動力学シミュレーション、1分子観測、ATPase 活性測定、cryo 電子顕微鏡構造解析、結晶構造

解析等あらゆる手法を駆使して、構造変化のメカニズムに迫ったところ、F-ATPaseの構造変化に重要な部位を特定した。また、V-ATPaseの非触媒活性部位に、ヌクレオチド結合サイトを設計することで、V-ATPaseに新規アロステリック機構を付与し、V-ATPaseの回転を加速することに成功した。さらに、ここで設計したV-ATPaseと天然のV-ATPaseを比較することで、天然のV-ATPaseの複合体状態に関する知見も得られている。

- e) タンパク質の耐熱性を向上させることは、タンパク質を産業利用する上で重要である。タンパク質をゼロからデザインする技術を応用して、自然界のタンパク質を合理的に安定化する手法の開発を行った。開発した手法を用いて、PET製品のバイオリサイクルに重要なPET分解酵素の安定化に成功した。
- f)  $\alpha$ ヘリカル構造を自在にデザインするための手法の開発を行った。まず自然界のタンパク質構造を解析し、ヘリックス同士をつなぐ典型的なループパターン18種を明らかにしている。これらのループパターンを組み合わせることで、計算機上で疎水性コアパッキングを形成し、加えて表面形状が多様な $\alpha$ ヘリカル構造を構築する手法を開発した。さらに、これら $\alpha$ ヘリカル構造に対して、側鎖-側鎖もしくは主鎖-側鎖水素結合が形成されるよう側鎖設計の手法を開発した。

#### B-1) 学術論文

**M. MIYAZAKI and T. KOSUGI**, “Uncovering the Design Principles of Supramolecular Assemblies through Manipulation of the Structures, Dynamics, and Functions,” *Biophys. Physicobiol.* **19**, e190031 (2022). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v19.0031

**A. OTOMO and T. KOSUGI**, “Tackle “Molecular Engine” by Early-Career Researchers,” *Biophys. Physicobiol.* **19**, e190039 (2022). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v19.0039

#### B-3) 総説, 著書

古賀理恵, 小杉貴洋, 古賀信康, 「タンパク質の新常識 4. de novo デザインタンパク質——生物がもたないタンパク質を設計できる時代」, *実験医学増刊*, **40(12)**, 2046–2054 (2022).

小杉貴洋, 「タンパク質設計技術で目指す未来——特集 現代化学の最前線 2023」, *現代化学*, 2023年1月号 (**662**), 34–36 (2022).

#### B-4) 招待講演

古賀信康, 「Design principles for proteins and exploration of novel ones」, IPR × RIKEN(BDR) Symposium 2023 「Dive into Data of Life」, 豊中, 2023年2月.

古賀信康, 「新規タンパク質配列空間の探索」, 第25回高速分子動画オンラインセミナー, オンライン開催, 2022年10月.

古賀信康, 「新規タンパク質構造の設計」, WINGS-LST/SPRING-GX コロキウム 2022, 大磯プリンスホテル, 大磯町, 2022年10月.

古賀信康, 「新規タンパク質構造の創出 (2SCP 生体分子の人工設計: タンパク質, RNA, DNA)」, 第60回日本生物物理学会年会, 函館, 2022年9月.

古賀信康, 「タンパク質の合理設計手法の開発: 酵素の耐熱化とゼロからの設計」, キリンホールディングス株式会社 R&D 本部キリン中央研究所, 湘南 iPARK, 藤沢, 2022年8月.

古賀信康,「タンパク質の合理設計：自然界のタンパク質の改造, 新規創成 (WS2発動分子エンジニアリング：タンパク質分子機械をいじり倒して実現する新機能)」, 第22回日本蛋白質科学会年会, つくば国際会議場, つくば, 2022年6月.

小杉貴洋,「機能を持った“新しい”蛋白質の設計」, 第22回日本蛋白質科学会年会ワークショップ「AlphaFoldの時代の分子シミュレーション」, つくば, 2022年6月.

小杉貴洋,「蛋白質(計算)科学から始まる生物学を目指して」, 第22回日本蛋白質科学会年会シンポジウム「未来の話をしよう!」, つくば, 2022年6月.

小杉貴洋,「人生の選択：その時私が考えたこと」, 蛋白質科学会若手の会第二回研究交流会, つくば, 2022年6月.

小杉貴洋,「アロステリック部位を設計して回転分子モーターを制御する」, 第6回学術変革(B) SPEED journal club, オンライン開催, 2022年5月.

小杉貴洋,「高次構造体の協奏的機能を合理的に制御することを目指して」, 第60回日本生物物理学会年会JST さきがけ「細胞の動的な高次構造体」共催シンポジウム「高次構造体を自在に操る」, 函館, 2022年9月.

小杉貴洋,「タンパク質設計技術を用いて生体内化学反応を理解・制御する」, 化学反応のポテンシャル曲面とダイナミックス, 京都, 2022年12月.

**N. KOGA**, “De novo design of protein structures,” iNANO-IMS-ExCELLS Interdisciplinary Nanoscience Joint Meeting, Okazaki (Japan), December 2022.

**N. KOGA**, “De novo design of novel protein structures,” Advances In Protein Folding, Evolution, and Design 2022, Bayreuth (Germany), April 2022.

**T. KOSUGI**, “Allosteric control of rotary molecular motor by redesigning non-catalytic interface,” Sendai2022 Workshop, Sendai (Japan), August 2022.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会分野別専門委員：タンパク質設計・ドラッグデザイン (2015–2023).

学会の組織委員等

第60回日本生物物理学会年会シンポジウム「生体分子の人工設計：タンパク質, RNA, DNA」オーガナイザー (2022).

第60回日本生物物理学会年会シンポジウム「高次構造体を自在に操る」オーガナイザー (2022). (小杉貴洋)

第60回日本生物物理学会年会シンポジウム「発動分子科学への若手研究者による挑戦」オーガナイザー (2022). (小杉貴洋)

学会誌編集委員

生物物理学会誌編集委員 (2022–).

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「多様な形状の新規回転対称多量体タンパク質の合理デザイン」, 古賀信康 (2022年度–2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「タンパク質複合体を合理的に改造し, 細胞内機能を理解・制御する」, 小杉貴洋 (2020年度–2023年度).

自然科学研究機構ExCELLS 若手奨励研究,「人工設計タンパク質を多量体化することでヘム結合部位を創る」, 小杉貴洋 (2021年-2022年).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「タンパク質機能制御技術を用いた細胞生物学の創出」,小杉貴洋 (2021年-2022年).

科研費新学術領域研究,「生体発動分子の創成：自然界の生体分子の改造とゼロからの設計」研究計画班(代表：古田健也),古賀信康, 小杉貴洋(研究分担者) (2018年度-2022年度).

#### B-11) 産学連携

共同研究, キリンホールディングス(株),「PET分解酵素の開発」,古賀信康 (2022年).

#### C) 研究活動の課題と展望

2022年10月に大阪大学蛋白質研究所に着任した。これまでの研究活動により様々な形状のタンパク質構造を設計する技術の開発に成功した。蛋白研では、これらの技術を用いて機能タンパク質を設計するとともに、設計したタンパク質構造をビルディングブロックとして組み合わせ、より巨大かつ複雑な形状のタンパク質を設計する技術開発に取り組む。

\*) 2022年10月1日大阪大学蛋白質研究所教授

## 倉 持 光 (准教授) (2020 年 4 月 1 日着任)

米田 勇祐 (助教)

伊藤 敦子 (事務支援員)

神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 超高速分光, 非線形分光, 超短パルス発生

A-2) 研究課題：

- a) 先端的超高速分光による凝縮相複雑分子の機能・構造・ダイナミクスの研究
- b) 極限時間分解分光計測のための先端光源開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 室温・溶液中において分子はさまざまな時間スケールで起こる揺らぎの影響下にあり、分子の状態は時々刻々と変化する。こうした揺動する分子一つ一つの個性を反映した、一つの分子本来の反応性を明らかにし、その多様性の起源を解明することは複雑分子系の化学反応の機構を最も基礎的なレベルで理解するために必須である。われわれは単一分子検出感度を有する新しい超高速分光法を開発し、分子一つ一つの個性を反映した反応ダイナミクスとその変遷（揺らぎ）を直接観測することを目指している。特に本年は、新たに導入した高繰り返し高出力ファイバーレーザー増幅器に基づいて、その出力を波長変換し励起光として用いる自作の共焦点蛍光顕微鏡を構築した。蛍光光子相関解析を用いることで視野内に1分子以下の条件であることを確認し、蛍光検出に基づく単一分子検出感度での時間分解分光計測に成功した。平行して開発を進めている高繰り返しサブ10 fs パルス光源を用いることで、極限的な時間分解能により室温・溶液中における単一分子レベルの超高速分光計測を行う技術的基盤が整いつつある。
- b) 顕微時間分解分光は光機能性物質・材料の時空間ダイナミクスや、単一分子の反応ダイナミクスを調べる上で強力な手法である。これらの測定においては、高い信号雑音比を得るために高い繰り返し周波数を持つパルスレーザー光源を用いることが重要となるが、これまで高い繰り返し周波数で波長可変な極短パルス光を発生させることは困難であった。そこで、われわれは顕微鏡下で単一分子検出感度を有する超高速分光を実現するための、高繰り返し波長可変極短パルス光源の開発に取り組んだ。MHz周波数で発振するYbファイバーレーザー増幅器をベースとして、非線形光学過程を用いた波長変換を行い、さらに自作のパルス整形器を用い分散補償を行うことで、可視光領域全域で波長可変なサブ10 fs パルス光を得た。実際にこの広帯域パルス光を自作の顕微鏡に導入し、単一分子検出感度での顕微分光に成功した。本光源を用いることで、極限的な時間分解能による単一分子レベルでの超高速分光を今後展開する。

B-1) 学術論文

**M. IWAMURA, R. URAYAMA, A. FUKUI, K. NOZAKI, L. LIU, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA,**  
“Spectroscopic Mapping of the Gold Complex Oligomers (Dimer, Trimer, Tetramer, and Pentamer) by Excited-State Coherent Nuclear Wavepacket Motion in Aqueous Solutions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 966–974 (2023). DOI: 10.1039/D2CP04823J

**P. KUMAR, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, “Photoexcited Plasmon-Driven Ultrafast Dynamics of the Adsorbate Probed by Femtosecond Time-Resolved Surface-Enhanced Time-Domain Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 2845–2853 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.2c03813

**Y. YONEDA, E. A. ARSENAULT, S. JR YANG, K. ORCUTT, M. IWAI and G. R. FLEMING**, “The Initial Charge Separation Step in Oxygenic Photosynthesis,” *Nat. Commun.* **13(1)**, 2275 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-29983-1

B-3) 総説, 著書

倉持 光, 田原太平, 「フェムト秒時間分解時間領域ラマン分光で観る光化学反応の超高速構造ダイナミクス」, *光化学*, **53(3)**, 132–137 (2022).

B-4) 招待講演

米田勇祐, 「先端的分光解析で解さほぐす光化学系IIの複雑な励起状態ダイナミクス」, 第29回「光合成セミナー2022」, オンライン開催, 2022年6月.

米田勇祐, **E. A. ARSENAULT, S. JR YANG, K. ORCUTT, M. IWAI and G. R. FLEMING**, 「励起子電荷分離混成が酸素発生型光合成を駆動する」, 第60回日本生物物理学会年会, 函館, 2022年9月.

**H. KURAMOCHI**, “Mapping Multi-Dimensional Excited-State Dynamics Using Nonlinear Electronic and Vibrational Spectroscopy,” JPCL summit, Tokyo (Japan), September 2022.

B-6) 受賞, 表彰

米田勇祐, 日本生物物理学会若手奨励賞 (2022).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第8回アジア分光国際会議 (8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference, ASC2022) 運営委員 (2020–2023).

理科教育活動

「科学三昧 in あいち 2022」ポスター指導 (2022). (米田勇祐)

その他

分子科学若手の会夏の学校講師 (2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2022年5月–2024年4月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「構造物性科学」, 2022年11月–2022年12月.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(開拓), 「揺らぐ単一光応答性タンパク質の超高速分光」, 倉持 光 (2021年度–2023年度).

科研費基盤研究(B), 「先端的コヒーレント振動分光による反応性ポテンシャルエネルギー曲面形状の実験的探究」, 倉持 光 (2021年度–2023年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「室温・溶液中における単一分子の極限時間分解分光」, 倉持光 (2021年度-2023年度).

科研費若手研究,「蛍光検出振動分光によるタンパク質発色団構造揺らぎダイナミクスの解明」, 米田勇祐 (2022年度-2023年度).

科研費研究活動スタート支援,「過渡2次元赤外分光による光合成励起・電子移動経路マッピング」, 米田勇祐 (2021年度-2022年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

われわれはバルク溶液・固体に対する(アンサンブル平均を観る)先端的な超高速分光と,新たに開発を進めている室温・溶液中における単一分子レベルでの超高速分光を相補的に用いることで,凝縮相複雑分子系の反応ダイナミクスの研究に新たな途を拓くことを目指している。バルク溶液・固体系の超高速分光に関しては,世界最高性能を有する分光装置と光源を構築・整備した。これら装置を用いることで,所内外の共同研究者と連携しながら,多様な機能性複雑分子の超高速電子・構造ダイナミクスの解明に現在取り組んでいる。単一分子レベルの超高速分光に関しても,顕微分光装置・光源開発が順調に進んでいる。今後光受容タンパク質の時間分解分光計測へと展開し,光-エネルギー変換を決定づける超高速過程と,マイクロ秒~ミリ秒スケールで起こる構造揺らぎの相関を紐解く。

## 機能分子システム創成研究部門

山本浩史(教授)(2012年4月1日着任)

AVARVARI, Narcis (外国人研究職員)  
佐藤 拓朗 (助教)  
WU, Dongfang (特任専門員)  
CABRIERES, Marc (インターンシップ)  
相澤 洋紀 (大学院生)  
鍋井 庸次 (大学院生)  
中島 良太 (大学院生)  
URBAN, Adrian (大学院生)  
MALATONG, Ruttapol (大学院生)  
友田 美紗 (大学院生)  
楠本 恵子 (大学院生)  
村田 了介 (技術支援員)  
石川 裕子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) キラル有機超伝導体を用いたスピントロニクス
- b) キラル分子によるスピン偏極の理論構築
- c) 無機キラル金属における電流誘起スピン偏極

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機キラル超伝導体である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> 塩の薄膜単結晶を用いたスピントロニクスデバイスを作製し、その電氣的磁氣的特性を測定した。その結果、超伝導転移点付近で交流による励起を行うと、磁性電極上に偏極スピンの蓄積が見出された。これは超伝導結晶のキラルな空間群に基づくスピン流生成が原因であると考えられるが、その大きさを見積もると、有機超伝導体が有するスピン軌道相互作用エネルギーから得られるスピン偏極の1000倍以上に達する巨大なスピン蓄積が生じていることが明らかとなった。また、シグナルの磁場角度依存性から、スピン蓄積が結晶の上下で反転していることが明らかとなった。(BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)
- b) CISS (Chirality-Induced Spin Selectivity) 効果はキラル分子に対してトンネル電流を流すと、分子を通過してきた電子のスピンが電流と平行あるいは反平行に偏極する現象であり、近年新たな有機スピントロニクスや光学分割の手段として注目されつつある。我々はこのようなスピン偏極が、分子振動と電子の運動との強い結合によって生み出されるのではないかと考え、動的ヤーンテラー効果による理論的説明を試みた。その結果、スピン軌道相互作用が十分弱い場合においても、核と電子の並進・回転運動が同時に量子化されることによって、キラル分子を通過する電子に高いスピン偏極率が生み出される仕組みを提案することに成功した。また、電子の量子状態を多極子展開することにより、キラリティの秩序変数を表現することが可能となり、キラリティの量子力学的再定義が可能であることを明らかにした。

- c) CISS 効果は有機分子に限定されるものではなく、キラルな構造を有する無機材料でも発現可能であると考えられる。我々はこれまで無機キラル金属に電流を通じることによって CISS 効果の発現を行ってきた。本年度は無機キラル半導体である単体テルルの薄膜に注目し、電界効果トランジスタによるゲート操作で非相反伝導性の変調を試みた。その結果、ゲート電界によって電子注入をした場合、100 倍以上の非相反伝導係数の増大を観測することに成功した。

B-1) 学術論文

- A. KATO, H. M. YAMAMOTO and J. KISHINE**, “Chirality-Induced Spin Filtering in Pseudo Jahn-Teller Molecules,” *Phys. Rev. B* **105(19)**, 195117 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.195117
- D. HIROBE, Y. NABEI and H. M. YAMAMOTO**, “Chirality-Induced Intrinsic Charge Rectification in a Tellurium-Based Field-Effect Transistor,” *Phys. Rev. B* **106(22)**, L220403 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.106.L220403
- R. NAKAJIMA, D. HIROBE, G. KAWAGUCHI, Y. NABEI, T. SATO, T. NARUSHIMA, H. OKAMOTO and H. M. YAMAMOTO**, “Giant Spin Polarization and a Pair of Antiparallel Spins in a Chiral Superconductor,” *Nature* **613(7944)**, 479–484 (2023). DOI: 10.1038/s41586-022-05589-x
- T. THOMAS, T. THYZEL, H. SUN, J. MÜLLER, K. HASHIMOTO, T. SASAKI and H. M. YAMAMOTO**, “Comparison of the Charge-Crystal and Charge-Glass State in Geometrically Frustrated Organic Conductors Studied by Fluctuation Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **105(20)**, 205111 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.205111
- K. HASHIMOTO, R. KOBAYASHI, S. OHKURA, S. SASAKI, N. YONEYAMA, M. SUDA, H. M. YAMAMOTO and T. SASAKI**, “Optical Conductivity Spectra of Charge-Crystal and Charge-Glass States in a Series of  $\theta$ -Type BEDT-TTF Compounds,” *Crystals* **12(6)**, 831 (2022). DOI: 10.3390/cryst12060831

B-3) 総説, 著書

- J. KISHINE, H. KUSUNOSE and H. M. YAMAMOTO**, “On the Definition of Chirality and Enantioselective Fields,” *Isr. J. Chem.* **62(11-12)**, e202200049 (2022). DOI: 10.1002/ijch.202200049

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

山本浩史, 「フィルムを使った超伝導物性探索」, 新機能性材料展 2023, 東京, February 2023.

**H. M. YAMAMOTO**, “Symmetry considerations on the CISS effect,” Wilhelm und Else Heraeus-Stiftung meeting, Bad Honnef (Germany), December 2022.

**H. M. YAMAMOTO**, “Polarized Spins in Chiral Materials,” Andre Collet meeting, Biarritz (France), October 2022. \* (**Plenary**)

**H. M. YAMAMOTO**, “Detection of CISS Effects in Solid State Materials,” Telluride meeting, Telluride (USA), June 2022.

**H. M. YAMAMOTO**, “Chiral metals and superconductors for spin generation,” MRS Thailand 2023, Ubon Ratchathani (Thailand), March 2023. \* (**Keynote**)

B-5) 特許出願

US2022214308, “Chirality Detection Device, Chirality Detection Method, Separation Device, Separation Method, and Chiral Substance Device,” Y. TOGAWA, H. SHISHIDO and H. YAMAMOTO, 2020年.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

分子科学会幹事 (2020–), 顕彰委員長 (2020–2022), 総務委員長 (2022–2024).

日本物理学会第 77 期・第 78 期代議員 (2021–2023).

##### 学会の組織委員等

分子科学会運営委員 (2018–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2021–2022).

##### その他

凝縮系科学賞審査委員 (2019–).

森野基金推薦委員 (2021–).

Scientific Advisory Board member for the ELASTO-Q-MAT (Deutsche Forschungsgemeinschaft) (2022–).

Selection Committee member for Asian Young Scientist Fellowship (2022–).

#### B-8) 大学等での講義, 客員

公立大学法人大阪, 非常勤講師, 2022 年 4 月–2022 年 9 月.

理化学研究所, 客員主管研究員, 2020 年 12 月–2023 年 3 月.

理化学研究所, 客員研究員, 2022 年 4 月–2025 年 3 月. (佐藤拓朗)

#### B-9) 学位授与

鍋井庸次, 「Study of Chirality-induced Spin Polarization and Spin-dependent Photocurrent Response」, 2023 年 3 月, 博士(理学).

中島良太, 「CISS (Chirality-Induced-Spin-Selectivity) Effect in Chiral Molecular Superconductor」, 2023 年 3 月, 博士(理学).

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「有機強相関電子デバイスによる伝導性と磁性の制御」, 山本浩史 (2019 年度–2022 年度).

科研費基盤研究(B), 「電流駆動された磁気スキルミオン系における新奇非平衡相の開拓」, 佐藤拓朗 (2020 年度–2022 年度).

大幸財団研究助成, 「精密電流揺らぎ測定を用いたキラル有機分子における巨大スピン偏極伝導機構の微視的理解と制御」, 佐藤拓朗 (2021 年度–2022 年度).

科研費基盤研究(B), 「カイラリティが誘導するフォノン・スピン・フォトン交差結合の理論」(代表: 岸根順一郎), 山本浩史(研究分担者) (2021 年度–2024 年度).

#### B-11) 産学連携

共同研究, (株) 島津製作所, 「小型検出器に関わる要求仕様の確認と, 試作機による評価」, 山本浩史 (2021 年度–2022 年度).

共同研究, 兼藤産業(株), 「既存する緊急告知防災ラジオと連動して動く防災システムに関する開発研究」, 山本浩史 (2020 年度–2022 年度).

共同研究, (株) アステム, 「アイ・ドラゴン4の機能を広範囲に警報周知するシステムへと機能を拡張する可能性に関する共同研究」, 山本浩史 (2022年度-2023年度).

C) 研究活動の課題と展望

キラリティによるスピン流生成は、近年益々注目されるようになっている。どちらかと言うと化学分野で注目されている CISS のみならず、物性物理分野でも反転対称性を失った物質構造に基づく新たな物性発現が盛んになされており、両者の共通点と相違点を検討しながら実験を進めていく必要があると考えられる。本年の成果により、キラル分子の量子状態が本質的にスピン構造を内包した電気トロイダルモノポールによって表現されることが明らかとなってきた。このようなキラル物質特有の性質と、CISS 効果との関係性解明を進めると同時に、様々な外場によるスピン流の制御に取り組むなど、より広い視点での展開を実現していきたい。

## 6-4 理論・計算分子科学研究領域

### 理論分子科学第一研究部門

齊 藤 真 司 (教授) (2005 年 10 月 1 日着任)

甲田 信一 (助教)

TANG, Zhiye (助教)

CHANDRA, Amalendu (学振外国人招へい研究者)

小泉 愛 (特任研究員)

ZHU, Zhe (大学院生)

千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子系の機能に関する理論研究：時計タンパク質 KaiC における概日リズム
- b) 生体分子系の機能に関する理論研究：光合成タンパク質における励起エネルギー移動
- c) 凝縮系反応に関する理論研究：遅い揺らぎの中で進む構造変化・反応ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体分子系の機能に関して、シアノバクテリアにおける KaiC の概日リズムの解析を進めている。KaiB-KaiC 複合体形成は、ATP 加水分解により生じる ADP の C1 ドメインへの結合により起き、逆反応である ADP/ATP 交換の阻害により複合体形成が促進される、周期決定に重要な過程である。KaiB-KaiC 複合体形成速度の KaiC リン酸化依存性に関する実験結果および仮説に基づき、KaiC における ATP 加水分解、ADP/ATP 交換、構造変化を考慮した反応モデルを構築した。このモデルにより、ADP/ATP 交換の抑制による KaiB-KaiC 複合体形成の加速に KaiC の多量体性の重要性を明らかにした。
- b) 生体分子系の機能に関して、高等植物の光化学系 II 光捕集アンテナ複合体 LHCH における励起エネルギー移動・散逸に関する解析を進めている。励起エネルギー移動の解明には、LHCH 中のクロロフィルの励起エネルギーやその揺らぎの知見が不可欠である。一般的に、クロロフィルやカロテノイドのような大きな分子の電子状態計算には密度汎関数理論 (DFT) や時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) が用いられる。しかし、DFT 計算に用いられるパラメータは小分子に対する結果から決定されており、大きな分子に対する電子状態の適切な記述、とくに、分子周囲の環境の違いによる電子状態変化の記述は困難である。そこで、最近我々は、誘電率の異なる複数の溶液中のクロロフィル分子の電子状態計算に基づき、DFT/TD-DFT 計算に用いるクロロフィル分子のパラメータを決定し直し、様々な環境下にあるクロロフィル分子の励起エネルギーを適切に記述する電子状態計算を可能にした。現在、LHCH 中のクロロフィル分子の電子状態計算の結果を再現する分子動力学 (MD) 計算のためのパラメータの開発を進めている。また、励起エネルギー散逸の解明には、クロロフィル分子に加えてカロテノイド分子の電子励起状態の知見も不可欠である。TD-DFT 計算では二電子励起を考慮しておらず、二電子励起配置が重要となるカロテノイド分子の最低電子励起状態を適切に記述することができない。そこで、まず我々は、二電子励起も考慮した理論を DFT 計算に適用・

実装した。また、LHCII 中の多様な局所環境下にあるカロテノイド分子の電子状態を記述するため、カロテノイド分子の DFT 計算のパラメータを適切に決め直す必要がある。パラメータの決定に向け、現在、複数の溶液中におけるカロテノイド分子の励起状態の計算を行い、実験結果との比較を行っている。

- c) 凝縮系の構造変化・反応に関して、過冷却液体の構造変化や生体分子系の反応の解析を進めている。とくに、非ボアソン過程で表される反応と遅い運動の競合（動的乱れ）の解明を目指している。過冷却液体に関して、温度低下に伴い構造変化の頻度の大ききなばらつき（真のレアイベント）で特徴づけられる再生過程に遷移し、弱エルゴード性の破綻の前兆を示すことを明らかにした。現在、温度とともにボアソン過程から再生過程へと遷移動的過程が変化する過冷却液体の構造変化が分子論的にどのように起こっているのか、とくに、状態や反応経路の多様性の変化の解明に向けた解析を進めている。

#### B-1) 学術論文

**Y. FURUIKE, A. MUKAIYAMA, S.-I. KODA, D. SIMON, D. OUYANG, K. ITO-MIWA, S. SAITO, E. YAMASHITA, T. NISHIWAKI-OHKAWA, K. TERAUCHI, T. KONDO and S. AKIYAMA**, “Regulation Mechanisms of the Dual ATPase in KaiC,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **119(19)**, e2119627119 (2022). DOI: 10.1073/pnas.2119627119

**T. MORI and S. SAITO**, “Molecular Insights into the Intrinsic Dynamics and Their Roles during Catalysis in Pin1 Peptidyl-Prolyl Isomerase,” *J. Phys. Chem. B* **126(28)**, 5185–5193 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02095.

**T. KATO and S. SAITO**, “Kohn–Sham Potentials by an Inverse Kohn–Sham Equation and Accuracy Assessment by Virial Theorem,” *J. Chin. Chem. Soc.* **70(3)**, 554–569 (2023). DOI: 10.1002/jccs.202200355

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2022–2024).

日中韓理論化学ワークショップ幹事 (2013–).

学会の組織委員等

5<sup>th</sup> China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2020–2022).

Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRCS2025) 組織委員 (2022–2025).

文部科学省、学術振興会、大学共同利用機関等の委員等

東北大学金属材料研究所 次世代研究者育成委員会委員 (2020–2023).

東北大学金属材料研究所 計算物質科学人材育成コンソーシアム運営協議会委員 (2022–2023).

その他

森野基金 運営委員会委員 (2020–).

計算物質科学協議会 運営委員会委員 (2020–).

#### B-8) 大学等での講義、客員

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2025年3月.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「高等植物の光捕集アンテナタンパク質における効率的励起エネルギー移動の理論研究」, 齊藤真司 (2021年度-2025年度).

科研費若手研究,「シアノバクテリア時計タンパク質振動子の出力分子機構の理論的解明」, 甲田信一 (2022年度-2024年度).

## B-11) 産学連携

受託研究, (株)ダイセル,「木質バイオマスの溶解シミュレーションに関わる共同研究」, 齊藤真司 (2022年度).

## C) 研究活動の課題と展望

我々は、生体分子系の機能および凝縮系のダイナミクスに関する理論研究を進めている。これらの研究に関する展望は、以下の通りである。

- a) 生体分子系の機能に関する研究の1つとして、時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構の解明に向け、様々なスケールでの解析を行っている。とくに、周期の決定に重要な KaiB と KaiC の複合体形成について数値モデルや分子動力学 (MD) 計算に基づく研究を進める。さらに、これらの結果をもとに、概日リズムに対する包括的な数値モデルの構築を目指す。
- b) 生体分子系の機能に関する2つ目の研究として、電子状態計算、MD 計算、密度行列の時間発展などを駆使し、高等植物の LHCII における励起エネルギー移動・散逸機構の解析を進めている。励起エネルギー移動に関しては、LHCII 系に対する適切な MD 計算を行うため、LHCII 中の個々のクロロフィル分子の電子状態を適切に再現する MD 計算のパラメータの決定を進めている。これらのパラメータを決定し、MD 計算により励起エネルギーおよびその揺らぎ、エキシトンの密度行列の時間発展などを解析することにより、LHCII における効率的励起エネルギー移動の機構の解明を目指す。
- c) 凝縮系のダイナミクスに関する研究として、化学反応論、確率過程論、計算科学的解析に基づき、凝縮系における構造変化や反応が如何に起こっているのかについて解析を進めている。これらの系では、系の熱力学的性質などにより構造変化や反応の時間スケールおよび動的過程の性質が変化し、定数と仮定していた反応速度が時間とともに大きく変動するようになる。(過冷却)液体の構造変化に現れる分類や反応座標を適切に決定し、動的過程の変化に伴う反応経路分布の変化や分類される状態の変化、さらに、fragility (ダイナミクスの温度変化) の異なるモデル過冷却液体における構造変化ダイナミクスの変化などの解明を目指す。また、このアイデアを生体分子系における生体酵素反応に展開し、基質分子の様々な濃度における生体分子系の反応の様相の変化の解明、それらの起源などの解明も目指す。

## 南 谷 英 美 (准教授) (2019 年 4 月 1 日～2022 年 8 月 31 日)\*)

下出 敦夫 (助教)  
赤羽 厚子 (事務支援員)  
増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：計算材料学，物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体におけるフォノン物性：電子フォノン相互作用及び熱物性
- b) 吸着原子・分子が生み出す新奇界面磁性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フォノンは格子振動の量子であり，電気抵抗，超伝導体をもたらすクーパー対形成，絶縁体における熱伝導など，固体物理の各所で重要な役割を果たしている。これらの物性は，電子とフォノン，そしてフォノンとフォノンの相互作用によって決定されている。我々は特に，これらの相互作用が伝導特性や熱物性に与える影響に着目している。電子フォノン相互作用については，密度汎関数摂動理論を用いた相互作用強度の定量計算に加え，電子とフォノンのボルツマン方程式に基づいた，電子系からフォノン系へのエネルギー移行を追跡するためのプログラム開発を行った。それをバルク Si に適応し，高電界下でのドリフト速度の飽和を再現するだけでなく，電子キャリアとホールキャリアのジュール熱発生に寄与するフォノンモードが異なることを明らかにした。固体の熱物性については，アモルファス材料における研究を進めている。アモルファスの構造の特徴と熱伝導率を結びつけるために，パーシステントホモロジー群を用いて，トポロジカルな特徴を定量的に抽出し，それと熱伝導率を結びつける回帰モデルが作成できることを示した。
- b) 分子吸着が表面物性に様々な影響を与えることは，表面科学の分野では広く知られている。我々はこれまで，磁性を持った原子や分子が吸着した際の近藤効果の発現を中心に理論的研究を進めてきた。本年は，さらにそれを発展させ，超伝導体である Pb(111) 表面上の Tb 錯体分子における特異な電子状態の研究を実験グループと共同で行った。ターゲットとした錯体分子は，2つの Tb 原子がフタロシアニン骨格3つに挟まれたトリプルデッカー構造を取る Tb<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub> である。この分子は，単体では Tb の f 軌道以外のスピンを持たないが，Pb(111) 表面上では電荷移動にともない，フタロシアニンリガンド部位に不対電子が生じることが判明した。さらに，この不対電子が持つスピンの Pb(111) 中の電子と相互作用することによって，超伝導体中のクーパー対形成と，伝導電子と磁性不純物間の近藤効果の拮抗によって現れる Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 束縛状態を生じていることが判明した。先行研究では，微分コンダクタンスの測定結果には，不対電子が1つであれば，YSR 束縛状態の形成によってギャップ内にピークのペアが1つ現れることが報告されている。しかし Pb(111) 表面上の Tb<sub>2</sub>Pc<sub>3</sub> では，不対電子が1つであるにも関わらず，ピークのペアが2つ現れた。そこで，電子状態を第一原理計算によって詳細に解明した結果，不対電子が入る軌道の2重縮退が表面吸着の際のひずみによって僅かに解けることで，1つの軌道が価数揺動状態になり，その結果低エネルギー励起で遷移できる状態が増えたことによって追加のピークが現れていることが判明した。軌道自由度とスピン自由度の結合が，YSR 束縛状態にも変調を与える例である。

B-1) 学術論文

**E. MINAMITANI, T. SHIGA, M. KASHIWAGI and I. OBAYASHI**, “Relationship between Local Coordinates and Thermal Conductivity in Amorphous Carbon,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **40(3)**, 33408 (2022). DOI: 10.1116/6.0001744

**E. MINAMITANI, T. SHIGA, M. KASHIWAGI and I. OBAYASHI**, “Topological Descriptor of Thermal Conductivity in Amorphous Si,” *J. Chem. Phys.* **156(24)**, 244502 (2022). DOI: 10.1063/5.0093441

**A. SHITADE and G. TATARA**, “Spin Accumulation without Spin Current,” *Phys. Rev. B* **105(20)**, L201202 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.L201202

**A. SHITADE**, “Spin Accumulation in the Spin Nernst Effect,” *Phys. Rev. B* **106(4)**, 045203 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.106.045203

**S. SAKAMOTO, E. JACKSON, T. KAWABE, T. TSUKAHARA, Y. KOTANI, K. TOYOKI, E. MINAMITANI, Y. MIURA, T. NAKAMURA, A. HIROHATA and S. MIWA**, “Control of Perpendicular Magnetic Anisotropy at the Fe/MgO Interface by Phthalocyanine Insertion,” *Phys. Rev. B* **105(18)**, 184414 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.184414

**K. SHIMIZU, Y. DOU, E. F. ARGUELLES, T. MORIYA, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “Using Neural Network Potential to Study Point Defect Properties in Multiple Charge States of GaN with Nitrogen Vacancy,” *Phys. Rev. B* **106(5)**, 54108 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.106.054108

**N. KAWAKAMI, R. ARAFUNE, E. MINAMITANI, K. KAWAHARA, N. TAKAGI and C. L. LIN**, “Anomalous Dewetting Growth of Si on Ag(111),” *Nanoscale* **14(39)**, 14623–14629 (2022). DOI: 10.1039/d2nr03409c

**H. N. XIA, E. MINAMITANI, R. ŽITKO, Z. Y. LIU, X. LIAO, M. CAI, Z. H. LING, W. H. ZHANG, S. KLYATSKAYA, M. RUBEN and Y. S. FU**, “Spin–Orbital Yu-Shiba-Rusinov States in Single Kondo Molecular Magnet,” *Nat. Commun.* **13(1)**, 6388 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-34187-8

**K. YOKOTA, S. INAGAKI, W. QIAN, R. NEMOTO, S. YOSHIZAWA, E. MINAMITANI, K. SAKAMOTO and T. UCHIHASHI**, “Non-Charge-Transfer Origin of  $T_c$  Enhancement in a Surface Superconductor Si(111)-( $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ )-In with Adsorbed Organic Molecules,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **91(12)**, 123704 (2022). DOI: 10.7566/JPSJ.91.123704

B-3) 総説, 著書

下出 敦夫, 「スピン流によらないスピンホール(ネルンスト)効果の定式化」, *日本物理学会誌*, **78(3)**, 146–151 (2023). DOI: 10.11316/butsuri.78.3\_146

B-4) 招待講演

南谷 英美, 「発熱と熱輸送の第一原理計算」, 日本表面真空学会 2022年度関東支部講演会, オンライン開催, 2022年4月.

**E. MINAMITANI**, “Relationship between structural characteristics and thermal conductivity in covalent amorphous solids,” The 26<sup>th</sup> SANKEN International Symposium, Osaka (Japan) (Hybrid), January 2023.

**E. MINAMITANI**, “Topological descriptor of thermal conductivity in covalent amorphous solids,” 14<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22, Nago (Japan). October 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会ダイバーシティー推進委員会委員 (2018-).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月-2024年3月.

東京大学物性研究所 MP-CoMS, オンライン講義「マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用」, 2022年9月.

東京理科大学理学部, オンラインセミナー講師, 「スピン流によらないスピン蓄積」, 2022年07月. (下出敦夫)

東京大学物性研究所, セミナー講師, 「スピン流によらないスピンHall効果・スピンNernst効果」, 2022年10月. (下出敦夫)

東京工業大学理学院, セミナー講師, 「スピン流によらないスピンHall効果・スピンNernst効果」, 2022年12月. (下出敦夫)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「データサイエンス技術を活用した二次元アモルファス材料における熱物性の理論研究」(代表: 南谷英美), 下出敦夫(研究分担者)(2021年度-2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究, 「構造トポロジー情報を応用した靱やかな機械学習力場の構築」, 南谷英美(2021年度-2024年度).

科研費基盤研究(C), 「曲がった時空における波束の半古典論の構築と非線形応答への応用」, 下出敦夫(2022年度-2024年度).

科研費基盤研究(B), 「層状物質とその局所構造におけるフォノン関連物性の理論解析」(代表: 渡邊 聡), 南谷英美(研究分担者)(2019年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

トポロジカルデータ解析を用いた, アモルファス材料を始めとする乱れを含んだ系へ研究を進めている。実際に, パーシステントホモロジーの情報が物理量と相関を持つことが見えてきており, 乱れた複雑な系での物理現象に取り組む有望なテクニックであるという手応えを感じている。これまでは熱物性を主な対象としてきたが, 弾性定数といった力学特性に対しても応用を広げていきたい。さらに, 機械学習ポテンシャルなどにこの技術を応用するためには, 異なった構造におけるパーシステントホモロジーのあいだの距離をどのように定義するか, その距離を用いて損失関数をどう設計するかの部分に工夫が必要である。近年, 画像認識の分野ではこの課題に対して最適輸送理論や Wasserstein 距離を用いた事例が報告されている。先行している分野での進展をキャッチアップして物性科学に応用していきたい。

\*) 2022年9月1日大阪大学産業科学研究所教授

## 理論分子科学第二研究部門

石 崎 章 仁 (教授) (2016 年 4 月 1 日着任)

三輪 邦之 (助教)  
布能 謙 (特任助教(分子科学研究所特別研究員))  
坂本 想一 (特任研究員)  
YAN, Yaming (特任研究員)  
赤羽 厚子 (事務支援員)  
増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

a) 光・量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 量子光は、レーザーなどの古典的な光には無い特有の性質を持ち、分光計測などに対する光の非古典性の巧みな適用法を見出すことで、光計測技術は革新的な発展を遂げる可能性がある。本研究課題では、複雑分子系の動的過程を時間分解計測することを念頭に、量子光の一種である量子もつれ光子の非古典相関を利用する量子分光計測の理論研究に取り組んでいる。これまでに我々は、ポンプ光に CW レーザーを用いたパラメトリック下方変換 (PDC) によって発生させた周波数もつれ光子対を光源とする時間分解スペクトルの定式化を行ってきた。本年は、複雑分子系の動的過程の観測に対する本手法の有用性を明らかにするため、光合成色素タンパク質複合体の一つ Fenna-Matthews-Olson (FMO) 複合体における時間分解スペクトルの詳細な数値解析を行った。FMO 複体内の色素分子が吸収する周波数帯域のもつれ光子対の発生方法としては、 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 結晶、周期分極反転 KTiOPO<sub>4</sub> 結晶などの非線形光学結晶による PDC 過程を考えた。解析の結果、もつれ光子対の周波数分布は信号処理における sinc フィルターとして機能し、PDC 過程における位相整合条件の調節によって FMO 複合体のスペクトル上の特定のピークを選択的に増強できることを示した。したがって、本手法は、複雑分子系における動的過程を電子状態ごとに追跡するのに利用できると期待される。また、この周波数フィルター機能は現在利用可能なもつれ光子発生技術の範疇で分光計測に実現可能であることを明らかにした。
- b) 分子と光の相互作用は、分子の物性やそこで進行するダイナミクスを観測する上だけでなく、それらを制御する上においても重要な役割を果たす。近年、微小光共振器に閉じ込められた光や、金属ナノ構造の表面近傍に励起される局在表面プラズモンと、分子を強く結合させることによりポラリトンを形成させ、系の物性を制御する試みが盛んに行われている。分子の集団を用いた強結合系の場合、分子の分極の位相が揃った少数の状態がポラリトンの形成に寄与し、残りの多くの状態はポラリトン形成を介した特性制御の影響をほとんど受けないか、所望する制御の阻害要因になりうる。単一分子を用いた強結合系においては、光学特性を調べた先行研究が報告されている一方、電界発光や光誘起電流発生といった光電変換を調べた研究はほとんど報告されていない。また、分子の電界発光を利用する有機発光ダイオードにおいては、その材料として熱活性化遅延蛍光を示す分子が注目されている。このような分子では、第一励起一重項 (S<sub>1</sub>) 状態と三重項 (T<sub>1</sub>) 状態のエネルギー差が小さく、また、基底状態との間の遷移

における振動子強度が  $T_1$  に比べ  $S_1$  の方が数桁大きいことが知られている。本研究では、上記の特性を持つ分子一個を用いた強結合系に着目し、ポラリトン形成を通して単一分子の電界発光特性を制御する方法を提案した。ポラリトン形成には  $S_1$  が支配的に寄与し、ポラリトンと  $T_1$  のエネルギー位置の関係や、 $S_1$  と電磁場モードの離調および結合強度により、発光特性が変化することを示した。現在、解析を進め、発光効率を向上させるための設計指針を提示することを試みている。

- c) 近年、超電導量子ビット系などの量子系で熱流を測定することが可能となってきた。このような実験の進展に伴い、系の非平衡ダイナミクスに伴う熱・仕事のエネルギー変換効率の限界や、熱力学的不可逆性を特徴づけるエントロピー生成を最小化する手法などが、基礎原理の理論的理解や実験への応用という立場から注目を集めている。しかし、微小量子系では熱ゆらぎに加えて量子ゆらぎも無視できず、ゆらぎの熱力学の理論を量子系へと拡張する必要に迫られる。我々は、量子ブラウン運動による非マルコフダイナミクスを基軸として、ゆらぎの量子熱力学の構築に関する理論的研究に取り組んでいる。特に、熱浴の自由度を縮約したシステムの時間発展を記述する手法の一つである超演算子形式に着目し、エントロピー生成の表式を求めた。エントロピー生成は熱力学における最も重要な量の一つであるため、非マルコフ過程で厳密な表式が得られたことは重要な進展と考えられる。さらに、エントロピー生成が非負であること（熱力学第二法則）を証明することで、量子系の熱力学的不可逆性の物理的意味を明らかにしようとしている。現状では、熱浴とシステムの相互作用が十分弱い弱結合領域で証明が完了し、現在は一般的な場合に拡張を行っている。

#### B-1) 学術論文

**M. IMAI-IMADA, H. IMADA, K. MIWA, Y. TANAKA, K. KIMURA, I. ZOH, R. B. JACULBIA, H. YOSHINO, A. MURANAKA, M. UCHIYAMA and Y. KIM,** “Orbital-Resolved Visualization of Single-Molecule Photocurrent Channels,” *Nature* **603(7903)**, 829–834 (2022). DOI: 10.1038/s41586-022-04401-0

#### B-4) 招待講演

石崎章仁, 「Quantum Biophysics: Old Roots, New Shoots」, 量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所 90<sup>th</sup> KPSI Seminar, 木津市, 2022年7月.

**A. ISHIZAKI,** “TBA,” WATOC 2020 12<sup>th</sup> Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Vancouver (Canada), July 2022. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

**A. ISHIZAKI,** “Investigating Excited-state Dynamics in Molecules with Quantum Entangled Photons,” The 22<sup>nd</sup> International Conference on Ultrafast Phenomena, Montreal (Canada), July 2022.

**A. ISHIZAKI,** “TBA,” In-Person TSRC workshop: Spatio-Temporal Dynamics of Excitons: Bridging the Gap Between Quantum Mechanics and Applications, Telluride, Colorado (USA), September 2022. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

**A. ISHIZAKI,** “Theoretical study on quantum dynamics in condensed phase molecular systems,” Quantum Innovation 2022: The International Symposium on Quantum Science, Technology and Innovation, Tokyo (Japan), November 2022.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会 学術委員会委員 (2019–2024).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術政策研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2015-).

東京大学物性研究所協議会委員 (2022-2024).

B-8) 大学等での講義, 客員

関西学院大学, 非常勤講師, 2022年4月-2023年3月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学II」, 2022年7月.

理化学研究所, 客員研究員, 2020年12月-2023年3月. (三輪邦之)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「量子分子計測と動力学解析の理論基盤」, 石崎章仁 (2021年度-2024年度).

科研費若手研究, 「単一分子接合系における光・電子・スピンの超高速ダイナミクスに関する理論的研究」, 三輪邦之 (2021年度-2024年度).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「Flagship プロジェクト: 量子生命技術の創製と医学・生命科学の革新」 (代表: 馬場嘉信), 「量子論的生命現象の解明・模倣」, 石崎章仁 (研究分担者) (2020年度-2022年度).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「基礎基盤研究: 複雑分子系としての光合成機能の解明に向けた多次元量子もつれ分光技術の開発」 (代表: 清水亮介), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

現在のグループメンバー (日本人PD, 助教, 特任助教, 外国人PD) がすべて最近2年 (それぞれ2021年4月, 2021年12月, 2022年7月, 2022年8月) に着任しており, 2022年4月-2023年3月は研究活動・成果を論文として発表することが困難な期間となったが, 現在3報の論文を投稿中, 1報の論文を投稿準備中である。理論研究に耐えうる卓越した若手人材を定常的に確保することは今後も重要な課題となる。

生体及び有機物質系における励起子及び電荷移動などの動力学過程は, 周囲の溶媒, タンパク質, 分子の核運動等の影響を受けることによって多様かつ頑健な機能を生み出しており, その全容を明晰に理解することは物理学の最も魅力的な問題の一つである。このような複雑な相互作用により生ずる非自明な機能を理解するためには, 各動力学過程における様々な要素の適切な理論的取り扱いが必要である。我々は, 量子散逸系のダイナミクス理論を用い, または新たに発展させ, 複雑な分子系における物理現象の本質的かつ簡明な理解を得ることを目指している。また同時に, 最新の量子科学技術を適用することで, 従来技術と比較してより詳細な分子系の情報を得ることが可能な手法の開発に向けて研究を進めている。

## 計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

ZHAO, Pei (特任研究員)

金澤 悠紀 (特任研究員)

稲井 直人 (特任研究員)

杉本 縁 (事務支援員 (派遣))

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 量子逆設計理論による分子-金属ナノ粒子系の光物性の最適化
- b) 細胞内でリン光発光する  $\text{CAu}_6\text{Ag}_2$  クラスタ：発光のメカニズムと量子収率の理論解析
- c) 凝縮相銀ナノクラスタのゲスト分子によるキラリティ反転制御の機構
- d) 修飾単層カーボンナノチューブの置換基による発光波長制御
- e) 白金族担持微粒子触媒による NO 活性化の担体効果に関する系統的な理論解析
- f) 薄膜太陽電池の界面の安定化による光電変換効率の向上に関する理論解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の光物性は金属ナノ粒子近傍で大きく増幅され，分子-金属ナノ粒子系は多様な光機能をもつ。分子-金属ナノ粒子系の機能のポテンシャルを引き出すには，適切な設計指針が必要である。本研究では，量子逆設計理論および量子最適制御理論を開発・実装し，所望の光物性を発現する最適な分子-金属ナノ粒子系と入射電場の設計を行った。逆設計理論では，「機能空間」の勾配に基づく最適化と探索を行い，「化学空間」の設計を行う。本研究では，分子を時間依存配置間相互作用法で記述し，金属ナノ粒子を誘電体モデルに基づく境界要素法で記述して分子-金属ナノ粒子系を表現し，各要素の最適化問題に帰着した。また，入射電場は量子最適制御理論で最適化した。これらの理論により，分子種・空間配置，金属ナノ粒子の金属種・形状，入射電場の最適化に成功した。本手法は，分子-金属ナノ粒子系と入射電場の設計方法として有望であり，分子プラズモニクスシステムへの適用が期待される。
- b) 発光性金属ナノクラスタは，配位子構造や金属の種類・核数や配列により，クラスタ構造に特異な物性が発現することが期待される。本研究では，含窒素複素環状カルベン (NHC) 配位子を用いた炭素中心金銀 ( $\text{CAu}_6\text{Ag}_2$ ) クラスタを設計・合成し，このクラスタが溶液中で強いリン光を発光することを見出し，NHC 配位子がリン光発光に寄与することを理論計算により明らかにした。また，スピン軌道相互作用を含む解析によって発光速度定数を算出し，最小エネルギー交差点へのエネルギー障壁で量子収率を議論した。さらに，この発光寿命の長いリン光性金銀クラスタを細胞イメージングに用いたところ，細胞への取込みの経路や特定の小器官に選択的に局在することが明らかになり，従来のホスフィン配位子の非選択的な取込みとは異なる優れた機能が確認された。これらの結果から，高設計性の配位子と金属イオンから成る多核金属イオンクラスタが，強リン光性の新物質群として，光バイオ分析の発展に貢献しうることを示した。

- c) 金属クラスターは、キラリティを導入することで機能や応答性を付与することができる。本研究では、ゲスト分子の導入によって銀ナノクラスターのキラリティ制御を行った。銀ナノクラスターの合成にエナンチオマー配位子である  $\alpha$ -ジヒドロリボ酸 (DHHA) を用いると、銀-ジチオレート骨格からなる片手キラルな  $\text{Ag}_{29}(\text{DHHA})_{12}$  クラスターを生成することができる。さらに、ピリジン等の小さなルイス塩基分子をゲスト分子として導入し、右手系と左手系のナノクラスターの相対的安定性を速度論的に逆転させ、キラリティが逆転したナノクラスターを生成することに成功した。理論計算を用いて、ゲスト分子によってキラリティが逆転するメカニズムを明らかにした。このメカニズムは、ナノクラスター間の相互作用によるキラリティの自己制御や自己複製へと拡張される。
- d) 単層カーボンナノチューブ (SWNT) に置換基を導入することによって、発光ピークは赤色シフトし、発光強度が向上する。しかし、化学修飾と発光波長の精密制御は依然として課題である。本研究では、SWNT を段階的に化学修飾することで、部位特異的な機能化がなされ、発光強度・波長を制御できることを実験および理論計算によって示した。数種類のキラル角をもつ SWNT について、 $^n\text{Bu-SWNTs-}^n\text{Bu}$  および  $^n\text{Bu-SWNTs-H}$  付加体を合成し、それぞれ  $E_{11}^{**}$  発光および  $E_{11}^*$  発光が主に得られることを実証した。DFT/TD-DFT 法により、SWNT の 1,2- および 1,4- 付加体の熱力学的安定性と遷移エネルギーに基づいて発光を系統的に帰属した。その結果、付加基の立体障害と  $R$  値 ( $(n,m)$ -ナノチューブの  $R = \text{mod}(n-m, 3)$ ) が、付加位置と局所バンドギャップの大きさを制御する重要な因子であることを示した。
- e) 白金族金属は、自動車から排出される有害物質を低減するための三元触媒として広く利用されている。担持微粒子触媒では、金属微粒子と金属酸化物の界面が重要な役割を持つ。本研究では、NO 結合活性化について、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  担体と白金族金属クラスター (Pd, Pt, Rh) の組み合わせによる金属/酸化物界面について Slab model DFT 計算により系統的に研究した。金属クラスターに近い酸素空孔を一つ構築し、Mars van Krevelen 機構による、NO の活性化を評価した。NO の O 原子は NO の解離後に金属酸化物の酸素欠陥を埋め、N 原子は金属クラスター上に残される。酸素欠陥がある場合、NO の活性化では発熱過程が確認され、金属クラスターと酸素欠陥の相互作用が重要であることが示された。
- f) 薄膜太陽電池の界面は、デバイスの効率と耐久性を決定する上で極めて重要な役割を担っている。本研究では、実験的にペロブスカイト表面をピペラジン (PP) で処理すると電荷抽出が促進され、 $\text{C}_{60}$  ピロリジントリスアジッド (CPTA) で処理するとヒステリシスが減少して、光電変換効率が最大 22.7% に増強されることを見出した。さらに、DFT 計算によってペロブスカイト表面の A サイト空孔は  $\text{PP}^{2+}$  カチオンによって安定化され、CPTA は表面のヨウ化物空孔に吸着することを示した。また、 $\text{Pb}^{2+}$  よりも  $\text{Sn}^{2+}$  の方が欠陥形成エネルギーが低いいため、CPTA は膜表面の  $\text{Sn}^{2+}$  サイトに優先的に結合することも示した。

#### B-1) 学術論文

**T. SHIRAOGAWA, G. DALL'OSTO, R. CAMMI, M. EHARA and S. CORNI**, "Inverse Design of Molecule-Metal Nanoparticle Systems Interacting with Light for the Desired Photophysical Properties," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(37)**, 22768–22777 (2022). DOI: 10.1039/d2cp02870k

**J. YIN, M. EHARA and S. SAKAKI**, "Single Atom Alloys vs Phase Separated Alloys in Cu, Ag, and Au atoms with Ni(111) and Ni, Pd, and Pt atoms with Cu(111): A Theoretical Exploration," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(17)**, 10420–10438 (2022). DOI: 10.1039/d2cp00578f

- T. NAKASHIMA, R. TANIBE, H. YOSHIDA, M. EHARA, M. KUZUHARA and T. KAWAI**, “Self-Regulated Pathway-Dependent Chirality Control of Silver Nanoclusters,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**, e202208273 (2022). DOI: 10.1002/anie.202208273
- M. HAN, S. TASHIRO, T. SHIRAOGAWA, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Substrate-Specific Activation and Long-Range Olefin Migration Catalysis at the Pd Centers in a Porous Metal-Macrocyclic Framework,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95(9)**, 1303–1307 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20220185
- S. HU, P. ZHAO, B. LI, P. YU, L. YANG, M. EHARA, P. JIN, T. AKASAKA and X. LU**, “Cluster-Geometry-Associated Metal–Metal Bonding in Trimetallic Carbide Clusterfullerene,” *Inorg. Chem.* **61(29)**, 11277–11283 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c01399
- P. ZHAO, K. UEDA, R. SAKAI, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI**, “Surface Modification of  $M\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ ) by Cu-Doping: Theoretical Prediction and Experimental Observation of Enhanced Catalysis for CO Oxidation,” *Appl. Surf. Sci.* **605**, 154681 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154681
- Z. LEI, M. ENDO, H. UBE, T. SHIRAOGAWA, P. ZHAO, K. NAGATA, X. L. PEI, T. EGUCHI, T. KAMACHI, M. EHARA, T. OZAWA and M. SHIONOYA**, “*N*-Heterocyclic Carbene-Based C-Centered Au(I)-Ag(I) Clusters with Intense Phosphorescence and the Organelle-Selective Translocation in Cells,” *Nat. Commun.* **13(1)**, 4288 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-31891-3
- Y. SHUI, G. PEI, P. ZHAO, M. XIONG, S. LI, M. EHARA and T. YANG**, “Understanding Electronic Structures, Chemical Bonding, and Fluxional Behavior of  $\text{Lu}_2@C_{2n}$  ( $2n = 76\text{--}88$ ) by a Theoretical Study,” *J. Chem. Phys.* **157(18)**, 184306 (2022). DOI: 10.1063/5.0100652
- Y. MAEDA, R. MOROOKA, P. ZHAO, D. UCHIDA, Y. KONNO, M. YAMADA and M. EHARA**, “Controlling Near-Infrared Photoluminescence Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes by Substituent Effect in Stepwise Chemical Functionalization,” *J. Phys. Chem. C* **127(5)**, 2360–2370 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06153
- S. HU, P. ZHAO, K. NAKANO, R. D. J. OLIVER, J. PASCUAL, J. A. SMITH, T. YAMADA, M. A. TRUONG, R. MURDEY, N. SHIOYA, T. HASEGAWA, M. EHARA, M. B. JOHNSTON, K. TAJIMA, Y. KANEMITSU, H. J. SNAITH and A. WAKAMIYA**, “Synergistic Surface Modification of Tin–Lead Perovskite Solar Cells,” *Adv. Mater.* **35(9)**, 2208320 (2023). DOI: 10.1002/adma.202208320

#### B-4) 招待講演

- 江原正博, 「Theoretical Studies on Photofunctional Systems and Heterogeneous Catalysts (English)」, 第41回CMD3 ワークショップ(先端事例講義), 大阪大学エマージングサイエンスデザインR<sup>3</sup>センター, オンライン開催, 2022年9月.
- 江原正博, 「分子集合体・金属クラスターのキラル光物性に関する理論的研究」, 計算アストロバイオロジー 2022, 筑波, 2022年11月.
- 江原正博, 「不均一系触媒・クラスター触媒の理論・計算科学」, 触媒学会界面分子変換研究会ワークショップ「固体触媒の活性構造を知る」, オンライン開催, 2022年11月.
- 江原正博, 「DFT・TDDFT法の基礎: 分子系・金属クラスター系のキラル光物性の理論計算」, キラル光物質科学第1回トレーニング工房, オンライン開催, 2022年12月.

江原正博,「励起子結合法と量子逆設計理論の光物性への応用」,キラル光物質科学第1回トレーニング工房,オンライン開催,2022年12月.

江原正博,「多孔性分子結晶Pd<sup>II</sup>-MMFによる光照射オレフィン移動反応の反応機構」,IQCE量子科学探索講演会2022「量子化学で探る化学の最先端」,オンライン開催,2023年1月.

江原正博,「分子集合系と金属クラスターの光物性に関する理論研究」,ワークショップ「キラルな光とキラルな物質」,大阪,2023年3月.

**M. EHARA**, “Inverse Design Approach of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Nanocluster Systems (English),” Workshop 2022 on Multiscale Simulation of Complex Reacting Systems (StudyCamp2022), Shiga, 2023年3月.

**M. EHARA, T. SHIRAOGAWA and P. ZHAO**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Nanocluster Systems for Optical Properties with Inverse Design Approach,” The 10<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry (APCTCC), Quy Nhon (Vietnam), February 2023.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020–2023).

理論化学会副会長 (広報・会誌・懸賞担当)(2021–2023), 幹事 (2019–2023), 企画委員 (2019–2023).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

触媒学会コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018–).

量子化学研究協会理事 (2006–2023).

日本化学会東海支部常任幹事 (2022–2023).

### 学会の組織委員等

The V<sup>th</sup> Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019–2023).

The VIII<sup>th</sup> Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019–2024).

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2020–2024).

東京大学物性研究所計算物質科学研究センター運営委員会委員 (2020–2024).

東北大学金属材料研究所共同利用委員会および採択専門委員会委員 (2021–2025).

東北大学金属材料研究所イノベーション創出人材育成委員会委員 (2015–2023).

東京大学物性科学研究所データ創出活用型マテリアル研究開発プロジェクトデータ連携部会委員 (2022–2023).

### 学会誌編集委員

*Journal of Computational Chemistry*, Editor-in-Chief (2012–).

*Theoretical Chemistry Accounts*, Editorial Board (2015–).

*The Chemical Record*, Editorial Board (2015–).

*Wiley Periodicals*, Editor (2022–2023).

## その他

量子化学スクール世話人 (2011-).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

計算物質科学協議会運営委員会委員 (2020-), 代表 (2022-2023).

総合研究大学院大学特別教育プログラム等 WG 委員 (2021-2023).

## B-8) 大学等での講義, 客員

大阪大学, 非常勤講師, 2022年4月-2022年9月.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博 (2020年度-2022年度).

日本学術振興会学術動向等に関する調査研究, 「基礎物理化学関連分野に関する学術研究動向—複雑系の理論・計算科学の新たな潮流と展開—」, 江原正博 (2022年度).

科研費学術変革領域研究(A), 「超螺旋光に基づくキラル光物性の量子逆設計理論」, 江原正博 (2022年度-2026年度).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」 (代表: 君塚信夫), 江原正博 (研究分担者) (2020年度-2024年度).

科学技術振興機構CREST研究, 「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」 (代表: 塩谷光彦), 江原正博 (共同研究者) (2022年度-2027年度).

## C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として、光機能性分子の電子過程や金属微粒子・バルク触媒を主たる対象とした理論研究を実施し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は未だ開発途上にあり、さらに開発を進める必要がある。高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに、固体表面を高精度に記述できる理論開発を行う。光機能性分子の電子過程の研究では、励起状態における構造緩和や分子間相互作用について検討し、分子システムとしての機能設計へと展開する。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、錯体光化学反応に関する理論研究を実験と協力して進める。2022年度から、学術変革領域研究(A)「光の螺旋性が拓くキラル物質科学の変革」が発足した。量子逆設計理論を用いて、超螺旋光に基づくキラル光物性の理論解析・設計に関する研究を推進する。また、CREST「多元素金属イオンクラスターの精密設計と自在配列が拓く新物質科学」では、多元素金属イオンクラスターの光物性や触媒反応活性について理論解析・設計の研究を推進する。

## 奥村久士（准教授）（2009年5月1日着任）

伊藤 暁（助教）

谷本 勝一（学振特別研究員）

福原 大輝（大学院生）

大多和 克紀（大学院生）

川口 律子（事務支援員）

A-1) 専門領域：理論生物物理学，理論化学物理学

A-2) 研究課題：

- a) アミロイドβペプチドの凝集初期過程の解明
- b) 赤外線レーザーによるポリアラニンのアミロイド線維破壊の分子動力学シミュレーション
- c) 温度とレプリカの組み合わせをランダムに並べたリストを用いるレプリカ置換ソルトテンパリング法の開発
- d) ポリフェノールによるアミロイドβフラグメント凝集阻害効果を解明するレプリカ置換ソルトテンパリングシミュレーション
- e) 生体膜上の流れを再現する分子動力学シミュレーション手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アルツハイマー病はアミロイドβ (Aβ) ペプチドの凝集体が原因で発症する。Aβには42残基からなるAβ42と40残基からなるAβ40の2種類がある。Aβ42の方が凝集速度が速く毒性も高いが、その理由は明らかではなかった。我々は独自に開発してきた分子動力学手法を使ってまずAβがβヘアピン構造を形成している時に凝集しやすいことを発見した。次にAβ42の方がβヘアピン構造を取りやすく、そのため凝集しやすいことも明らかにした。さらに、凝集を促進しているのは5番目のアミノ酸であるアルギニンであることを理論的に予言した。この理論的予言の真偽を検証するために加藤晃一グループに依頼してArg5を変異したAβについて凝集実験を行ってもらった。その結果、変異体では凝集が大幅に抑制されることが明らかとなり、シミュレーションで予測された通りの結果を得ることができた。様々な物質について理論的手法で実験結果を説明する研究は数多くあるが、実験結果を事前に予言する理論研究は少ない。特に病気の原因物質については他に皆無であり、我々は病気の発症機構を予言する理論・計算化学のフロントランナーとなっている。
- b) 昨年度、我々は赤外線レーザーを照射してAβアミロイド線維を破壊する非平衡分子動力学シミュレーションを行い、水分子がアミロイド線維を破壊する新たな機構を発見した。今年度はポリアラニンのアミロイド線維を赤外線レーザー照射により破壊する非平衡分子動力学シミュレーションを行った。ポリアラニン病は長いアラニン鎖を含むタンパク質が凝集することで発症し、手足の多指症、合指症などを引き起こす。シミュレーションの結果、Aβアミロイド線維よりもポリアラニンのアミロイド線維の方が破壊されにくいことが分かり、この原因を次のように解明した。アミロイド線維の破壊は、レーザーパルスが照射される度にC=OとN-Hの間の分子間水素結合が切断され、その隙間に水分子が入り込むことで起こる。ポリアラニンには疎水性残基しかないため、アミロイド線維の周囲にもともと水分子が少なく、C=OとN-Hの間の分子間水素結合が破壊された後にその再形成が阻害されにくい。このためポリアラニンのアミロイド線維の方が破壊されにくいのである。

- c) 生体分子のように複雑な自由エネルギー地形を持つ系でも効率良くその構造を探索できるシミュレーション手法である「レプリカ置換法」を我々は開発してきた。この方法では異なる温度を持つ系のコピー（レプリカと呼ぶ）を複数用意し、シミュレーションの途中で3つ以上のレプリカ間で温度を置換する。さらに昨年度、溶質の自由度にのみ注目するレプリカ置換法である「レプリカ置換ソルトテンパリング法」を開発し、巨大な分子系にも対応できるよう、その適用範囲を広げることに成功した。この手法はレプリカ交換法など他の類似の手法よりも短時間に様々な構造データを収集でき、最も優れた構造探索手法である。ただ、従来のレプリカ置換法では、温度とレプリカの組み合わせを系統的に並べたリストを用いており、このリストを用いたレプリカ交換ソルトテンパリング法では、大きなレプリカ番号を持つレプリカで遷移確率が減少するという問題点が見つかった。この問題の原因を解明し、さらに解決するため、温度とレプリカの組み合わせをランダムに並べたリストを用いるレプリカ置換ソルトテンパリング法を開発した。その結果、全てのレプリカにおいて遷移確率を上昇させることに成功した。
- d) ポリフェノールはA $\beta$ ペプチドの凝集を阻害する効果がある。我々はレプリカ置換ソルトテンパリング法をA $\beta$ フラグメントとポリフェノールの系に適用して、凝集阻害のメカニズムを明らかにした。ポリフェノールにはミリセチン、ロスマリン酸の二種類を用いた。まず、ミリセチンやロスマリン酸が相互作用することで、A $\beta$ フラグメントで分子間 $\beta$ シートを形成する残基が減少することを示した。ミリセチンのグルタミン酸はA $\beta$ フラグメントの親水性残基と、フェニルアラニンはA $\beta$ フラグメントの疎水性残基と相互作用をすることが見られた。一方、ロスマリン酸は、A $\beta$ フラグメントのグルタミン酸およびリジンと親水性相互作用をすることがわかった。このことから、ミリセチンとロスマリン酸は異なるメカニズムでA $\beta$ フラグメントの凝集を阻害していることを明らかにした。
- e) 生体膜表面で溶液の流れを発生させるための非平衡分子動力学シミュレーション法を開発した。この手法では生体膜の重心をラグランジュ未定乗数法で固定しながら、生体膜上の溶液には一定の加速度を加えることで生体膜上の流れを作り出している。この手法を用いてジミリストイルホスファチジルコリン（DMPC）二重膜上のNaCl溶液の流れのシミュレーションを行った。その結果、系内の温度を一定に保ちながら溶液に放物線状の流れ場を作ることになった。また、DMPC二重膜の重心は固定されながらも揺らぎを生じさせることができた。

#### B-1) 学術論文

**S. G. ITOH, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and H. OKUMURA**, “Key Residue for Aggregation of Amyloid- $\beta$  Peptides,” *ACS Chem. Neurosci.* **13**(22), 3139–3151 (2022). DOI: 10.1021/acscchemneuro.2c00358

**D. FUKUHARA, M. YAMAUCHI, S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Ingenuity in Performing Replica Permutation: How to Order the State Labels for Improving Sampling Efficiency,” *J. Comput. Chem.* **44**(4), 534–545 (2023). DOI: 10.1002/jcc.27020

**M. X. MORI, R. OKADA, R. SAKAGUCHI, H. HASE, Y. IMAI, O. K. POLAT, S. G. ITOH, H. OKUMURA, Y. MORI, Y. OKAMURA and R. INOUE**, “Critical Contributions of Pre-S1 Shoulder and Distal TRP Box in DAG-Activated TRPC6 Channel by PIP2 Regulation,” *Sci. Rep.* **12**(1), 10766 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-14766-x

**M. JINDO, K. NAKAMURA, H. OKUMURA, K. TSUKIYAMA and T. KAWASAKI**, “Application Study of Infrared Free-Electron Lasers towards the Development of Amyloidosis Therapy,” *J. Synchrotron Radiat.* **29**, 1133–1140 (2022). DOI: 10.1107/S1600577522007330

B-3) 総説, 著書

**H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Molecular Dynamics Simulation Studies on the Aggregation of Amyloid- $\beta$  Peptides and Their Disaggregation by Ultrasonic Wave and Infrared Laser Irradiation,” *Molecules* **27(8)**, 2483 (2022). DOI: 10.3390/molecules27082483

**Y. TACHI, S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Molecular Dynamics Simulations of Amyloid- $\beta$  Peptides in Heterogeneous Environments,” *Biophys. Physicobiol.* **19**, e190010 (2022). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v19.0010

谷本勝一, 伊藤暁, 奥村久士, 「新型コロナウイルスのRNA依存性RNAポリメラーゼによるリガンド認識の分子動力学シミュレーション」, *シミュレーション*, **41**, 83–94 (2022).

**S. TANIMOTO, S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “State-of-the-Art Molecular Dynamics Simulation Studies of RNA-Dependent RNA Polymerase of SARS-CoV-2,” *Int. J. Mol. Sci.* **23(18)**, 10358 (2022). DOI: 10.3390/ijms231810358

奥村久士, 「赤外自由電子レーザーによるアミロイド線維破壊の分子動力学シミュレーション」, *レーザー加工学会誌*, **29**, 160–165 (2022).

**H. OKUMURA, T. KAWASAKI and K. NAKAMURA**, “Probing Protein Misfolding and Dissociation with an Infrared Free-Electron Laser,” *Methods in Enzymology*, Volume 679 “Integrated Methods in Protein Biochemistry: Part B,” Arun K. Shukla, Ed., Chap. 3, 65–96 (2023). DOI: 10.1016/bs.mie.2022.08.047 ISBN: 978-0-323-99264-0

B-4) 招待講演

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第16回分子シミュレーションスクール—基礎から応用まで—, 岡崎市, 2022年9月.

奥村久士, 「アミロイド $\beta$ ペプチド凝集体の非平衡分子動力学シミュレーション」, Mie Meeting of Quantum Science, 津市, 2022年12月.

奥村久士, 「非平衡分子動力学シミュレーションで見る極限環境下におけるアミロイド線維破壊」, 第63回高压討論会シンポジウム: 高压力および関連する極限環境下の化学・生物・生命科学, 茨木市, 2022年12月.

奥村久士, 「アミロイド線維の非平衡分子動力学シミュレーション」, 山形大学理学部 離散数理セミナー, 山形市, 2022年12月.

奥村久士, 「生体機能に重要な分子の全原子分子動力学シミュレーション」, Biothermology Workshop 2022, 静岡市, 2022年12月.

奥村久士, 「病気の原因となるタンパク質の分子動力学シミュレーション」, 企業研究会第36期CAMMフォーラム本例会, 東京都港区, 2023年2月.

奥村久士, 「生命分子動態シミュレーション研究グループの最近の研究について」, ExCELLS ファカルティデベロップメント, 蒲郡市, 2023年2月.

奥村久士, 「物質—生命の境界探査のための分子動力学シミュレーション」, 物質—生命の境界探査プラットフォーム2022年度報告会, 岡崎市, 2023年3月.

奥村久士, 「アルツハイマー病の原因となるタンパク質凝集体の分子動力学シミュレーション」, 慶應義塾大学理工学部物理情報工学科渡辺研セミナー, 横浜市, 2023年3月.

**H. OKUMURA**, “Disaggregation of amyloid- $\beta$  aggregates observed by nonequilibrium molecular dynamics simulations,” 18<sup>th</sup> International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Heraklion (Greece), October 2022.

H. OKUMURA, “Protein aggregation and disaggregation by generalized-ensemble and nonequilibrium molecular dynamics simulations,” 4<sup>th</sup> International Conference on Materials Research and Innovation, Bangkok (Thailand), December 2022.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble and nonequilibrium molecular dynamics simulations of protein aggregates,” Asia and Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry, Quy Nhon (Vietnam), February 2023.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会名古屋支部役員 (2017–).

学会の組織委員等

日本蛋白質科学会年会若手奨励賞審査委員 (2016–).

XXXIV IUPAP Conference on Computational Physics (CCP2023), Steering Committee member (実行委員) (2021–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所スーパーコンピュータ共同利用委員会委員 (2016–).

理科教育活動

出前授業「分子研授業～授業の先に何があるのか～『病気に関わるタンパク質をコンピュータシミュレーションで観察する』」愛知県立岡崎北高等学校あいちSTEMハイスクール研究指定事業 (2022).

その他

分子動力学シミュレーションの普及のため, 奥村の講義を動画に収録してYouTubeで無料公開した (<https://www.youtube.com/watch?v=6B3BE7-iIPk>). これは動画公開のために改めてカメラの前で私が講義を行い, それを配信しているものである。合計約16時間かけて分子動力学シミュレーションの基礎から発展的な内容まで系統的に説明している。昨年末に公開を始めて以来約3ヶ月で視聴回数は2200回を超え, 大きな反響を得た。この回数は大学の講義動画としては異例の多さであり, 全国の学生および若手研究者の育成に貢献している。

#### B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「生体分子シミュレーション入門」, 2022年12月.

名古屋市立大学大学院薬学研究科, 客員准教授, 2019年4月–.

#### B-9) 学位授与

福原大輝, 「Development of calculation methods for proteins and their application to the inhibition of amyloid- $\beta$  fragment aggregation」, 2023年3月, 博士(理学).

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「レーザー照射によるアミロイド線維の破壊機構を分子動力学シミュレーションで解明する」, 奥村久士 (2021年度–2023年度).

科研費基盤研究(C), 「計算機シミュレーションによる脂質膜上でのアミロイドペプチドの凝集過程の解明」, 伊藤 暁 (2021年度–2023年度).

科研費若手研究, 「アルギニンによるポリグルタミンタンパク質の凝集阻害過程の理論研究」, 谷本勝一 (2021年度–2023年度).

### C) 研究活動の課題と展望

- a) 生体内は血液や細胞間液、細胞内液などの液体で満たされ、これらの液体は常に流動している。この流れがタンパク質のアミロイド線維化を促進していることが最近明らかになった。しかし、流れ場がアミロイド線維化を促進する機構はまだ分かっていない。そこで、今年度開発した流れを生み出す非平衡分子動力学シミュレーション手法を行って、流れによりアミロイド線維化が促進される理由を解明する。
- b) 全長のA $\beta$ ペプチド(40および42残基)を32本水溶液中に配置した巨大系の分子動力学シミュレーションを行っている。これはA $\beta$ ペプチドに関する世界最大のシミュレーションである。これまでに1.6マイクロ秒の計算が終了し、現在その解析を行っている。このシミュレーションを通じて、単量体→二量体→三量体→四量体と凝集していく過程での構造変化を調べる。特にどのアミノ酸残基が凝集に重要な役割を果たしているのか見つけ出す。
- c)  $\alpha$ シヌクレインの凝集には細胞膜との結合が重要である。そこで $\alpha$ シヌクレインのN末領域が細胞膜に結合する過程の分子動力学シミュレーションを現在実行中である。数種類の細胞膜についてシミュレーションを行い、 $\alpha$ シヌクレインが結合しやすい細胞膜とそうでない細胞膜の特徴とその理由も明らかにする。

## 岡崎圭一（准教授）（2020年12月1日着任）

大貫隼（助教）

小林稜平（学振特別研究員）

MAHMOOD, Md Iqbal（特任研究員）

千葉史朱香（事務支援員）

A-1) 専門領域：理論生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 分子モーターの1方向性運動メカニズムの解明
- b) トランスポーターの輸送メカニズムの解明
- c) タンパク質が引き起こす細胞膜変形メカニズムの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子モーターは、生体内でATP加水分解エネルギーなどの化学エネルギーを消費して、1方向性の運動をするタンパク質である。また、このような運動を阻害する因子が存在することが知られている。一例として、回転モーターF<sub>1</sub>-ATPaseの回転運動を阻害するIF<sub>1</sub>があるが、興味深いことに、阻害状態を解除するには合成方向に回転させる必要があり、ここで再び1方向性の運動が必要になる。この1方向性の阻害状態解除メカニズムを分子シミュレーションによって解明する。シミュレーション中に、回転子にトルクをかけて加水分解・合成方向のそれぞれに回転させて、阻害因子・回転子の相互作用、回転に伴う仕事等の観点から解析を行なっている。
- b) シュウ酸は多量に摂取すると、体内で尿管結石等の症状を引き起こす。このシュウ酸は腸内細菌により分解され制御されているが、その際にシュウ酸を細菌内に輸送するのがシュウ酸トランスポーターである。このシュウ酸トランスポーターの原子レベル構造が岡山大・山下教授のグループで解かれた。我々は、山下教授のグループとの共同研究により、シュウ酸トランスポーターによる基質輸送の際の基質結合やトランスポーター構造ダイナミクスを量子化学・分子動力学計算を用いて取り組んだ。まず、基質結合サイトの量子化学計算により結合したシュウ酸がねじれた構造をしていることを明らかにした。次に、トランスポーターの全原子分子動力学シミュレーションにより、閉塞状態から外向き開状態へ構造遷移する際に基質結合に関わる特定のアミノ酸残基とゲートの役割をしているアミノ酸残基の動きが重要でスイッチになっていることを同定した。さらに、構造変化に重要な部位の相互作用を人工的に弱めたシミュレーションにより、これまで未知であった内向き開構造が解明されつつある。
- c) 細胞膜は、多種多様なタンパク質と相互作用して、ダイナミックに変形する。例えば、エンドサイトーシスなどで見られるように一部切り離されて袋状構造（ベシクル）を作って細胞内外の物質輸送に使われる。このような細胞膜変形に関わるタンパク質が、膜を曲げるPacsin1や、GTP加水分解エネルギーを用いて膜を切断するダイナミンである。我々は、全原子シミュレーションより大規模で長時間のシミュレーションが可能な粗視化Gō-MARTINIモデルの開発を行って、Pacsin1に応用することで、その構造揺らぎが正しく再現できることを示した。さらに、チューブ状膜とダイナミンの大規模多量体からなるシミュレーション系を構築して、ダイナミンによる膜切断の分子メカニズムに迫ろうとしている。

B-1) 学術論文

**T. KIKUTSUJI, Y. MORI, K. OKAZAKI, T. MORI, K. KIM and N. MATUBAYASI**, “Explaining Reaction Coordinates of Alanine Dipeptide Isomerization Obtained from Deep Neural Networks Using Explainable Artificial Intelligence (XAI),” *J. Chem. Phys.* **156(15)**, 154108 (2022). DOI: 10.1063/5.0087310

**J. NOJI, A. YOSHIMORI, J. OHNUKI and M. TAKANO**, “Effects of Solvent Density Distribution and Dipole–Dipole Interaction on a Polarization Fluctuation near an Electrically Neutral Surface,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **91(11)**, 114602 (2022). DOI: 10.7566/jpsj.91.114602

B-3) 総説, 著書

**S. J. CHEN, M. HASSAN, R. L. JERNIGAN, K. JIA, D. KIHARA, A. KLOCZKOWSKI, S. KOTELNIKOV, D. KOZAKOV, J. LIANG, A. LIWO, S. MATYSIAK, J. MELLER, C. MICHELETTI, J. C. MITCHELL, S. MONDAL, R. NUSSINOV, K. OKAZAKI, D. PADHORN, J. SKOLNICK, T. R. SOSNICK, G. STAN, I. VAKSER, X. ZOU and G. D. ROSE**, “Protein Folds vs. Protein Folding: Differing Questions, Different Challenges,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **120(1)**, e2214423119 (2023). DOI: 10.1073/pnas.2214423119

B-4) 招待講演

**K. OKAZAKI**, “Molecular simulation and machine learning of rare-event conformational dynamics of biomolecular machines toward controlling their functions,” Sendai 2022, An Update on Molecular Machines: Open Challenges and New Perspectives, Sendai (Hybrid), 2022年8月.

岡崎圭一, 「分子シミュレーションによるトランスポータータンパク質の基質輸送メカニズムの解明」, 第95回日本生化学会大会, 名古屋市, 2022年11月.

**K. OKAZAKI**, “Molecular Simulation and Statistical Inference of Functional Motions of Biomolecular Machines,” The 5<sup>th</sup> R-CCS International Symposium: Fugaku and Beyond, Kobe (Hybrid), 2023年2月.

岡崎圭一, 「ベイズ推定によるモータータンパク質の化学力学共役メカニズム解明」, 第45回日本分子生物学会年会, 幕張メッセ, 千葉市 (ハイブリッド開催), 2022年12月.

岡崎圭一, 「分子シミュレーションによるトランスポータータンパク質の基質輸送メカニズムの解明」, 令和4年度新学術領域研究「高速分子動画」シンポジウム, 淡路市 (ハイブリッド開催), 2022年11月.

**K. OKAZAKI**, “Coarse-grained simulations of curvature induction and sensing of the F-BAR protein Pacsin1 on lipid membranes,” The 6<sup>th</sup> Telluride Workshop on Coarse-Grained Modeling of Structure and Dynamics of Biomacromolecules, Online, July 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

分子シミュレーション学会幹事 (分子シミュレーションスクール担当) (2021–2025).

分子シミュレーションスクール世話人 (2016–2023).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2022–). (大貫 隼)

日本生物物理学会第61回生物物理学会年会実行委員 (2022–). (大貫 隼)

学会誌編集委員

日本生物物理学会「生物物理」会誌編集委員 (2021–2022).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「細胞膜変形分子マシンの動作メカニズム：多量体形成と構造変化による膜変形の理論研究」, 岡崎圭一 (2022年度–2025年度).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、生体分子マシンの機能ダイナミクスを理論的な手法で解明して、そのデザイン原理を探求する研究を進めている。回転モーター  $F_1$ -ATPase の阻害因子  $IF_1$  については、シミュレーションによる解析が進んでおり、その阻害メカニズムに基づいた改変等により新規阻害因子の開発に繋げたい。シュウ酸トランスポーターについては、今まで未知であった内向き開構造が明らかになりつつあるので、その構造遷移における律速過程や、内向き開構造における基質解離・結合過程について詳細な分子メカニズムを明らかにしていきたい。細胞膜変形については、細胞膜切断に関わるダイナミン多量体とチューブ状膜からなるシミュレーション系が構築できたので、膜切断の分子メカニズムの解明を目指す。その他、AlphaFold による高精度構造予測と分子シミュレーションを組み合わせたバイオセンサーの合理設計を目指している。

## 6-5 光分子科学研究領域

### 光分子科学第二研究部門

大 森 賢 治 (教授) (2003 年 9 月 1 日着任)

素川 靖司 (助教)  
DE LÉSÉLEUC, Sylvain (助教)  
富田 隆文 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))  
BHARTI, Vineet (特任研究員)  
CHAUHAN, Vikas Singh (特任研究員)  
周 鳥居 諭来 (特任研究員)  
藤川 武敏 (特命専門員)  
川本 美奈子 (特任専門員)  
鈴木 光一 (特任専門員)  
牧野 茜 (特任専門員)  
松尾 友紀子 (特任専門員)  
MORLA AL YAHYA, Joa (インターンシップ)  
DENECKER, Tom (インターンシップ)  
KOCIK, Robin (インターンシップ)  
BARRE, Maxence (インターンシップ)  
MARTHOURET, Hugo (インターンシップ)  
DELABRE, Antoine (インターンシップ)  
北出 聡太 (インターンシップ)  
梅岡 雅人 (インターンシップ)  
MAURICIO URBINA, Jorge Antonio (インターンシップ)  
TIRUMALASETTY PANDURANGA, Mahesh (大学院生)  
VILLELA ESCALANTE, Rene Alejandro (大学院生)  
田中 亮 (技術支援員)  
中井 愛里 (技術支援員 (派遣))  
西岡 稚子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：量子物理学，原子分子光物理学，量子情報科学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) アト秒精度のコヒーレント制御法の開発
- b) 量子論の検証実験
- c) コヒーレント分子メモリーの開発
- d) 分子ベースの量子情報科学
- e) 強レーザー場非線形過程の制御
- f) バルク固体の極限コヒーレント制御
- g) 超高速量子シミュレータの開発

## h) 超高速量子コンピュータの開発

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。コヒーレント制御を実現するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルス照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器 (APM) を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。
- b) APM を用いて、分子内の 2 個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉をデコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを実験的に検証した。さらに、固体パラ水素中の非局在化した量子状態 (vibron) の干渉を観測し制御する事に成功した。
- c) 光子場の振幅情報を分子の振動固有状態の量子振幅として転写する量子メモリーの開発を行なった。ここでは、フェムト秒光パルス対によって分子内に生成した 2 個の波束間の量子位相差をアト秒精度で操作し、これらの干渉の結果生成した第 3 の波束を構成する各振動固有状態のポピュレーションを観測することによって、光子場の振幅情報が高精度で分子内に転写されていることを証明することができた。また、フェムト秒光パルス対の時間間隔をアト秒精度で変化させることによって波束内の固有状態のポピュレーションの比率を操作できることを実証した。さらに、固体パラ水素中の振動量子状態 (vibron) の位相情報の 2 次元分布を操作し可視化することによって、固体 2 次元位相メモリーの可能性を実証することに成功した。
- d) 分子メモリーを量子コンピュータに発展させるためには、c) で行ったポピュレーション測定だけでなく、位相の測定を行う必要がある。そこで我々は、c) の第 3 の波束の時間発展を別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測した。これによって、ポピュレーション情報と位相情報の両方を分子に書き込んで保存し、読み出すことが可能であることを実証した。振動固有状態の組を量子ビットとして用いる量子コンピュータの可能性が示された。さらに、分子波束を用いた量子フーリエ変換を開発した。
- e) 分子の振動波束を構成する振動固有状態の振幅と位相を強レーザー場で制御することに成功した。
- f) バルク固体中の原子の超高速 2 次元運動をフェムト秒単位で制御し画像化する新しい光技術を開発した。
- g) ほぼ絶対零度 (~50 ナノケルビン) まで冷やした極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶にアト秒精度のコヒーレント制御法を適用することによって、3 万個の粒子の量子多体問題を近似無しに 1 ナノ秒 (ナノ =  $10^{-9}$ ) 以内でシミュレートできる世界唯一・最速の「超高速量子シミュレータ」を開発することに成功した。それぞれ異なる研究分野で発展してきた「超高速化学」と「極低温物理」の手法を融合させた世界初の試みであり、材料科学・固体物理・溶液化学など広範囲の領域に波及効果を及ぼす新しい方法論として期待されている。
- h) 上記の人工原子結晶とアト秒精度のコヒーレント制御法を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子コンピュータ」の開発を進めている。

B-1) 学術論文

**Y. CHEW, T. TOMITA, T. P. MAHESH, S. SUGAWA, S. de LÉSÉLEUC and K. OHMORI**, “Ultrafast Energy Exchange between Two Single Rydberg Atoms on a Nanosecond Timescale,” *Nat. Photonics* **16**, 724–729 (2022). (Front cover page highlight) DOI: 10.1038/s41566-022-01047-2

B-4) 招待講演

大森賢治, 「量子力学に残された 100 年の謎に迫る」, LG Japan Lab (株) 横浜 R&D Center 開所式・記念講演, 横浜, 2022 年 7 月.

大森賢治, 「量子力学に残された 100 年の謎に迫る」, 令和 4 年度 (2022 年度) 第 122 回 熊本県立熊本高等学校 創立記念講演会, 熊本, 2022 年 10 月.

大森賢治, 「ロックミュージシャンだった物理学者」, Kumamoto Education Week 2023——みんなの夢が未来を創る——オープニングトーク, 熊本, 2023 年 1 月.

大森賢治, 「量子スピード限界で動作する冷却原子型・超高速量子コンピュータ」, KEK (高エネルギー加速器機構) 素核研・物構研 連携研究会, 高エネルギー加速器機構, 筑波 (オンライン開催), 2023 年 2 月.

大森賢治, 「量子力学 100 年の謎と量子コンピュータへの挑戦」, 文部科学省 GIGA スクール特別講座, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2023 年 3 月.

大森賢治, 「量子スピード限界で動作する冷却原子型・超高速量子コンピュータ」, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 上智大学, 東京, 2023 年 3 月.

大森賢治, 「量子スピード限界で動作する冷却原子型超高速量子コンピュータ」, 自然科学研究機構 経営協議会・教育研究評議会, 御茶ノ水ソラシティカンファレンスセンター, 東京, 2023 年 3 月.

大森賢治, 「大規模・高コヒーレンスな動的原子アレー型・誤り耐性量子コンピュータ」, ムーンショット目標 6 公開シンポジウム 2023・プロジェクト紹介講演, ヘルサール秋葉原, 東京, 2023 年 3 月.

**K. OHMORI**, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” The 4th Asia-Pacific Workshop on Trapped Quantum Systems (APTQS 2022), 精華大学, Beijing (China) (Online), April 2022.

**K. OHMORI**, “Moonshot proposal: Large-scale and high-coherence fault-tolerant quantum computer with dynamical atom arrays,” ColdQuanta, Inc., Boulder (USA) (Hybrid), July 2022.

**K. OHMORI**, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” Special Summer 2022 Quantum Seminar Series, CUBit Quantum Initiative, University of Colorado Boulder and JILA/NIST, Boulder (USA) (Hybrid), July 2022.

**K. OHMORI**, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” ColdQuanta, Inc., Boulder (USA) (Hybrid), July 2022.

**K. OHMORI**, “Ultrafast quantum computer/simulator operating at the single-atom level,” Virtual Humboldt Colloquium “Top Global Research” and the Humboldt Network: New Frontiers of German-Japanese Scientific Cooperation, Alexander von Humboldt Foundation, Germany (Online), November 2022.

**K. OHMORI**, “Ultrafast quantum computer/simulator with attosecond precision,” The 4th International Symposium on Quantum Physics and Quantum Information Sciences, 北京量子信息科学研究院 (Beijing Academy of Quantum Information Sciences), Beijing (China) (Online), November 2022.

**K. OHMORI**, “Ultrafast quantum simulation and quantum computing with ultracold atom arrays,” The Chicago Quantum Exchange (CQE) Seminar, The University of Chicago, Chicago (USA) (Hybrid), February 2023.

**K. OHMORI**, “Ultrafast quantum simulation and quantum computing with ultracold atom arrays,” MIT-Harvard Center for Ultracold Atoms (CUA) Seminar, Harvard University, Cambridge (USA), February 2023.

#### B-5) 特許出願

特許登録(米国)US11567450,「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法(Quantum Simulator and Quantum Simulation Method)」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), 武井宣幸(自然科学研究機構), 豊田晴義, 大竹良幸, 兵土知子, 瀧口優(浜松ホトニクス)(登録日 2023年1月31日).

特願 2020-145826,「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), シルヴァンド レゼルック, 富田隆文, 素川靖司(自然科学研究機構), 大竹良幸, 豊田晴義(浜松ホトニクス), 2020年.

特願 2020-145812,「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), シルヴァンド レゼルック, 富田隆文, 素川靖司(自然科学研究機構), 大竹良幸, 豊田晴義(浜松ホトニクス), 2020年.

WO2022045146 (PCT),「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), シルヴァンド レゼルック, 富田隆文, 素川靖司(自然科学研究機構), 大竹良幸, 豊田晴義(浜松ホトニクス), 2020年.

WO2022045147 (A1) (PCT),「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), シルヴァンド レゼルック, 富田隆文, 素川靖司(自然科学研究機構), 大竹良幸, 豊田晴義(浜松ホトニクス), 2020年.

#### B-6) 受賞, 表彰

周 鳥居 諭来, 第9回SOKENDAI賞(2022).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

European Science Foundation (ESF), ESF College of Expert Reviewers (2018-).

European Commission, HORIZON 2020, EU Future and Emerging Technologies, Scientific and Industrial Advisory Board (SIAB) (2017-).

Center for Quantum Engineering, Research and Education (CQuERE), TCG, CREST (India), Scientific Advisory Board (2021-).

日本分光学会代議員(2022-).

学会の組織委員等

原子・分子・光科学(AMO) 討論会プログラム委員(2003-).

iSAP HAMAMATSU (International Symposium on Advanced Photonics) 組織委員(2016-).

米国ゴードン研究会議 (Gordon Research Conference: GRC, USA) “Quantum Control of Light and Matter,” 2023 議長, 2021 議長 (Covid-19 パンデミックのため 2023 年に延期) (2019-).

米国ゴードン研究会議 (Gordon Research Conferences: GRC, USA) 評議会メンバー (2019-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省 科学技術・学術審議会 専門委員 (2015-).

文部科学省 科学技術・学術審議会 量子科学技術委員会 主査代理 (2015-2023), 主査 (2023-).

文部科学省 研究計画・評価分科会 臨時委員 (2023-).

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 研究領域「量子状態の高度な制御に基づく革新的量子技術基盤の創出」(研究総括: 荒川泰彦) 中間評価委員 (2020-).

学会誌編集委員

*Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP, UK, Section Editor for Quantum Technologies (2019-) and Executive Editorial Board (2021-).

競争的資金等の領域長等

内閣府「ムーンショット型研究開発制度」, 「大規模・高コヒーレンスな動的原子アレー型・誤り耐性量子コンピュータ」, プロジェクト・マネージャー (PM) (2022-).

文部科学省「光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)」量子情報処理・大規模基礎基盤研究, 「アト秒ナノメートル領域の時空間光制御に基づく冷却原子量子シミュレータの開発と量子計算への応用」, 研究代表者 (2018-).

その他

冷却原子型・量子コンピュータ開発において従来技術を2桁上回る世界最速の制御量子ゲート(量子コンピューティングに不可欠な条件つき2量子ビットゲート)を達成し, *Nature Photonics* 2022年10月号の表紙を飾るとともに, 日米欧中を中心に世界中の200件以上のニュース報道でハイライトされることによって, 分子研の世界的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献. (<https://www.ims.ac.jp/news/2022/09/0824.html>)

上記の世界最速の制御量子ゲート(量子コンピューティングに不可欠な条件つき2量子ビットゲート)の成果を受けて, 日本の学術会議はもとより, 米国を代表する量子技術開発コンソーシアムである Chicago Quantum Exchange (CQE), シカゴ大学, マサチューセッツ工科大学(MIT), ハーバード大学などの米国の量子技術開発の最重要拠点の数々や, ドイツのフンボルト財団, 原子物理分野で由緒ある大規模な国際会議 ICPEAC (今年の開催地: オタワ) などから, 次々にコロキウムや全体講演 (Plenary Lecture) 等に招待され, 世界のアカデミアで大反響を呼んでおり, 分子研の世界的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献.

上記の世界最速の制御量子ゲート(量子コンピューティングに不可欠な条件つき2量子ビットゲート)の成果を受けて, 日本光学会誌「光学」において「2022年の日本の光学研究を代表する成果」として解説記事を依頼されている他, 「日本物理学会誌」, 応用物理学会機関誌「応用物理」, 自動車技術会誌「自動車技術」などからも, 次々に解説記事を依頼されるなど, 光学, 物理学, 自動車技術など様々な研究分野に強烈なインパクトを与え, 分子研の全国的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献.

文部科学省の指名を受けて、量子科学技術をテーマにした文部科学省GIGA スクール特別講座「量子力学 100 年の謎と量子コンピュータへの挑戦」の企画と講師を務めることによって、分子研を「日本における量子科学技術の中心拠点」として広く社会に認知させるとともに、わが国の量子科学技術の将来を担う若い世代の人材育成に大きく貢献。

日本の量子技術政策の象徴である「文科省Q-LEAP プロジェクト」の前半(2018–2022年度)のステージゲート審査(2022年5月12日)において最高評価「S:評価項目を満たしており、特に優れたところが認められる」を獲得し(2022年6月24日に結果通知)、分子研の全国的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

文部科学省 科学技術・学術審議会 量子科学技術委員会の主査代理 専門委員(2015–2023)、同委員会の主査(2023–現在)、ならびに文部科学省 研究計画・評価分科会 臨時委員(2023–現在)として、量子テクノロジー開発および分子研 UVSOR を含む量子ビーム(放射光施設・大型レーザー施設)利用推進に関する政策検討に大きく貢献。

世界最高レベルの学術会議である米国ゴードン研究会議(Gordon Research Conferences: GRC, USA)の評議会メンバー(2019–)としてGRCの運営に貢献することによって、科学技術分野全般における分子研の国際的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

量子科学技術分野における世界最高レベルの学術会議である米国ゴードン研究会議(Gordon Research Conference: GRC, USA)“Quantum Control of Light and Matter”の2023年会議 議長, 2021年会議 議長(Covid-19 パンデミックのため2023年に延期)、および2019年会議 副議長として2017年から2023年の長期に渡り、GRCの運営に貢献することによって、量子科学技術分野における分子研の国際的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

米国を代表する量子テクノロジー企業からの強い要望で、分子研・大森グループとの今後の協業に向けた協議を継続的に進めることによって(2022年2月18日–), 米国の産業界における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

文部科学省と、わが国の量子科学技術政策に関する意見交換・ブレインストーミングを継続的に行うことによって日本政府の政策立案、および日本政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

科学技術推進機構(JST)に対して国内外の研究動向やJSTが推進すべき研究領域などについてアドバイスを行うことによってわが国の量子技術の発展と分子研のプレゼンス向上に貢献。

文部科学省研究振興局大学研究基盤整備課のメンバーに対して、大森グループの超高速量子シミュレータ・量子コンピュータラボの研究開発状況に関するレクチャーおよびラボツアー(2023年3月30日)を行うことによって、日本政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

#### B-8) 大学等での講義, 客員

Heidelberg University(ドイツ), 客員教授(フンボルト賞受賞者), 2012年–.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「量子動力学」, 2022年12月13日, 15日, 20日, 22日.

#### B-9) 学位授与

周 鳥居 諭来, 「光ピンセット配列中の冷却リユードバリ原子を用いた超高速量子ダイナミクスの研究」, 2022年9月, 博士(理学).

## B-10) 競争的資金

内閣府「ムーンショット型研究開発制度」,「大規模・高コヒーレンスな動的原子アレー型・誤り耐性量子コンピュータ」, 大森賢治 (2022年度-2030年度).

文部科学省「光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)」量子情報処理・大規模基礎基盤研究,「アト秒ナノメートル領域の時空間光制御に基づく冷却原子量子シミュレータの開発と量子計算への応用」, 大森賢治 (2018年度-2028年度).

内閣府官民研究開発投資拡大プログラム (PRSIM),「超高速・高機能な冷却原子型量子シミュレータ・コンピュータの高度化」, 大森賢治 (2021年度-2022年度).

科研費基盤研究 (B),「強相関リユードベリ原子を用いた非平衡量子開放系の量子シミュレーション」, 素川靖司 (2021年度-2025年度).

科研費研究活動スタート支援,「Rydberg atoms at sub-micron distance with overlapping electronic clouds」, Sylvain de LÉSÉLEUC (2019年度-2022年度).

科研費研究活動スタート支援,「冷却原子の個別観測と事後選択的統計処理に基づく開放量子多体系の研究」, 富田隆文 (2019年度-2022年度).

## B-11) 産学連携

浜松ホトニクス (株),「超高速量子シミュレータの開発」, 大森賢治 (2016年-).

(株) 日立製作所,「超高速量子コンピュータの開発」, 大森賢治 (2022年-).

ColdQuanta, Inc. (米国),「超高速量子コンピュータの開発」, 大森賢治 (2022年-).

## C) 研究活動の課題と展望

今後我々の研究グループでは, APM を高感度のデコヒーレンス検出器として量子論の基礎的な検証に用いると共に, より自由度の高い量子位相操作技術への発展を試みる。そしてそれらを希薄な原子分子集団や凝縮相に適用することによって, 「アト秒量子エンジニアリング」と呼ばれる新しい領域の開拓を目指している。当面は以下の5テーマの実現に向けて研究を進めている。

- ① デコヒーレンスの検証と抑制: デコヒーレンスは, 物質の波としての性質が失われて行く過程である。量子論における観測問題と関連し得る基礎的に重要なテーマであるとともに, テクノロジーの観点からは, 反応制御や量子情報処理のエラーを引き起こす主要な要因である。その本質に迫り, 制御法を探索する。
- ② 量子散逸系でのコヒーレント制御の実現: ①で得られる知見をもとにデコヒーレンスの激しい凝縮系でのコヒーレント制御法を探索する。
- ③ 原子・分子ベースの量子情報科学の開拓: アト秒精度の超高速コヒーレント制御技術によって, 原子・分子内の電子・振動固有状態を用いるユニタリ変換とそれに基づく量子情報処理の確立を目指す。さらに, 単一原子・分子の操作・読み出し技術の開発を進める。
- ④ 超高速量子シミュレータの開発: ほぼ絶対零度 (~50 ナノケルビン) まで冷やした極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶とアト秒精度の超高速コヒーレント制御技術を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子シミュレータ」のさらなる高機能化を目指す。

- ⑤ 超高速量子コンピュータの開発：極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶とアト秒精度の超高速コヒーレント制御技術を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子コンピュータ」の開発を進める。

これらの研究の途上で量子論を深く理解するための何らかのヒントが得られるかもしれない。その理解はテクノロジーの発展を促すだろう。我々が考えている「アト秒量子エンジニアリング」とは、量子論の検証とそのテクノロジー応用の両方を含む概念である。

## 光分子科学第三研究部門

解 良 聡 (教授) (2014 年 4 月 1 日着任)

福谷 圭祐 (助教)  
SCHAAL, Maximilian (インターンシップ)  
西野 史 (大学院生)  
PALASSERY ITHIKKAL, Jaseela (大学院生)  
山内 早希 (特別共同利用研究員)  
瀬間 亮太 (特別共同利用研究員)  
神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：表面物理学, 有機薄膜物性

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光・レーザー光励起による弱相互作用系の電子状態計測
- b) 配向分子薄膜の光電子放出強度の理論解析と分子軌道撮影法の開発
- c) 有機半導体薄膜の電荷輸送機構の研究
- d) 有機半導体薄膜の界面電子準位接合機構の研究
- e) 機能性分子薄膜の振動状態と電子励起計測
- f) 自己組織化と分子認識機能の分光研究
- g) 分子薄膜の作製と評価：成長ダイナミクス, 構造と分子配向
- h) 低次元電子相関物質の物性機構解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性分子薄膜の弱相互作用による電子状態変化を計測する技術開発を進めている。弱相互作用を定量的に評価するため、蒸気圧の低い大型分子対応の気相光電子分光実験装置を開発し、分子集合による電子状態の違いに関する議論を進めている。超短パルスレーザー光を励起源とする二光子光電子分光装置を構築し、ホール緩和や励起子拡散など、電荷ダイナミクス関連の研究を進めている。UVSOR では BL7U における低エネルギー励起光を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) による分子界面電子状態の計測法開拓を推進しつつ、BL6U における光電子運動量顕微鏡 (PMM) の装置開発と分子系への最適化のためのパラメータ調整を進めている。
- b) 高配向分子薄膜からの光電子放出強度の角度依存性について、多重散乱理論による強度解析を行い、有機分子薄膜構造の定量的解析を行うための方法論を検討してきた。その後、高配向試料では広波数空間二次元分解測定が分子軌道の可視化に対応することが指摘され、新たな量子計測ツールになりうると期待されている。前述の放射光を利用した PMM 装置による高効率計測が強力である。特に単層膜界面の分子配向に依存した電子波のポテンシャル散乱と干渉問題を定量化し、局在電子系における一電子近似の限界を吟味しつつ、弱相互作用系の物理現象を議論するための新たな方法論の構築を目指している。
- c) 有機半導体のバンド分散関係：良質な配向有機結晶膜を作製し、価電子エネルギーバンド分散を測定する技術を確立した。分子間相互作用の大きさ、ホール有効質量、バンド伝導移動度の定量的評価と、分子結晶特有の物理モデ

ルの構築を進めている。多体効果による電子構造への影響を検出し、非自明な機能開拓へ向けた研究を進めている。有機半導体結晶における振電相互作用の運動量異方性の検出に成功した。

有機半導体の電荷振動結合：配向有機超薄膜の作製により、大型の分子薄膜系における光電子スペクトルの高エネルギー分解測定を実現する方法論を開拓して、分子薄膜における伝導ホールと分子振動の結合状態を初めて実測し、ホッピング移動度（そのポーラロン効果を含む）を分光学的に得る方法を開拓した。これらの物理量を実測することで、準粒子描像に基づいた輸送機構の解明を目指している。

- d) 本質的には絶縁物である有機分子が n 型 / p 型半導体として機能する起源を明らかにすべく研究を進めている。極めて高効率に光電子を捕捉し評価可能な高感度紫外光電子分光装置を開発し、バンドギャップに生じる 10ppm レベルの状態密度検出に成功した。価電子帯トップバンドの状態密度分布がガウス型から指数関数型に変化し、基板フェルミ準位まで到達している様子をとらえた。また低エネルギー逆光電子分光装置の導入により、伝導帯構造を合わせて評価することが可能となり、ドナー・アクセプター半導体分子間の弱い vdW 結合から、分子と金属原子の局所的な強い化学結合によるギャップ準位形成までを統括検討し、エネルギー準位接合機構の解明を目指している。
- e) 低速電子エネルギー損失分光により、機能性分子薄膜の振動状態と電子励起状態を測定し、弱相互作用による振動構造への影響を調べている。国際共同による二次元検出器を利用したフォノン分散実験を開始した。
- f) 表面場で織り成すパイ共役分子系の超格子構造や、分子薄膜の自己組織化機構の解明を目指している。また超分子系の固相膜を作製し、自己組織化や原子・分子捕獲などによる電子状態への影響を測定することで、分子認識機能について分光学的に研究している。プローブ顕微鏡実験を共同研究で推進し、局所構造と電子状態の相関研究を開始した。ケイ素を含む共有結合性有機構造体の作製に成功した。
- g) 有機分子薄膜や低次元物質の電子状態を議論する上で、試料調整方法の確立が鍵である。光電子放射顕微鏡 (PEEM)、走査プローブ顕微鏡 (STM)、高分解能スポット解析型低速電子線回折 (SPALEED)、準安定励起原子電子分光 (MAES)、X線定在波法 (XSW)、軟X線吸収分光 (NEXAFS) 等を用い、基板界面における単分子膜成長から結晶膜成長までの多様な集合状態について構造（分子配向）と成長を観察している。
- h) 電子が物質中の様々な準粒子と相互作用することにより発現する特異物性はその複雑性・多様性から根本起源が未解明であるものが多い。二次元 ARPES や PMM 法などの電子と準粒子の直接観測を可能とする分光法を用いて、主に励起子絶縁体や電荷密度波物質の電子物性の解明・制御を目指した研究プロジェクトの立ち上げを行なっている。

#### B-1) 学術論文

**Y. HASEGAWA, F. MATSUI and S. KERA**, “Resonant Photoemission Spectroscopy of Highly-Oriented-Coronene Monolayer Using Photoelectron Momentum Microscope,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **20(3)**, 174–179 (2022). DOI: 10.1380/ejsnt.2022-031

**S. A. ABD-RAHMAN, T. YAMAGUCHI, S. KERA and H. YOSHIDA**, “Sample-Shape Dependent Energy Levels in Organic Semiconductors,” *Phys. Rev. B* **106(7)**, 075303 (2022). DOI: 10.1103/physrevb.106.075303

**H. OTA, M. FUJIMOTO, K. HAYASHI, T. HORIGOME, H. IWAYAMA, M. KATOH, N. KONDO, S. MAKITA, F. MATSUI, H. MATSUDA, T. MIZUKAWA, A. MINAKUCHI, E. NAKAMURA, M. NAGASAKA, Y. OKANO, T. OHIGASHI, M. SAKAI, K. SUGITA, K. TANAKA, Y. TAIRA, F. TESHIMA, J. YAMAZAKI, T. YANO, H. YUZAWA and S. KERA**, “UVSOR Synchrotron Facility Update,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2380**, 012003 (5 pages) (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2380/1/012003

Y. SHEN, Y. Q. LI, K. ZHANG, L. J. ZHANG, F. M. XIE, L. CHEN, X. Y. CAI, Y. LU, H. REN, X. GAO, H. XIE, H. MAO, S. KERA and J. X. TANG, “Multifunctional Crystal Regulation Enables Efficient and Stable Sky-Blue Perovskite Light-Emitting Diodes,” *Adv. Funct. Mater.* **32(41)**, 2206574 (2022). DOI: 10.1002/adfm.202206574

O. ENDO, F. MATSUI, S. KERA, W. J. CHUN, M. NAKAMURA, K. AMEMIYA and H. OZAKI, “Observation of Hole States at Perylene/Au(110) and Au(111) Interfaces,” *J. Phys. Chem. C* **126(37)**, 15971–15979 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04060

K. SUN, O. J. SILVEIRA, Y. MA, Y. HASEGAWA, M. MATSUMOTO, S. KERA, O. KREJČÍ, A. S. FOSTER and S. KAWAI, “On-Surface Synthesis of Disilabenzene-Bridged Covalent Organic Frameworks,” *Nat. Chem.* **15(1)**, 136–142 (2023). DOI: 10.1038/s41557-022-01071-3

#### B-4) 招待講演

福谷圭祐, 「Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> の励起子絶縁体の根拠としての自発的励起子からの光電子観測」, 日本物理学会第 77 回年次大会, オンライン開催, 2022 年 3 月.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

VUVX (International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-Ray Physics) 真空紫外光物理およびX線物理国際会議 国際諮問委員 (2014–).

SRI (International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation) シンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (2018–).

AOF (Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research) アジア・オセアニア放射光研究評議会庶務委員 (2021–).

日本放射光学会評議員 (2020–2022).

学会の組織委員等

第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 組織委員会委員 (2022–2023).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (2018–).

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2019–).

KEK 加速器・共通基盤研究施設運営会議委員 (2021–2024).

KEK 物質構造科学研究所運営会議委員 (2021–2024).

東京大学物性研究所附属極限コヒーレント光科学研究センター軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (2022–2024).

学会誌編集委員

*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Editorial Board (2015–).

B-8) 大学等での講義, 客員

東北大学大学院理学研究科, 委嘱教授, 「強相関電子物理学特論」, 2020年-.

千葉大学大学院融合科学研究科, 連携客員教授, 2014年9月-.

千葉大学大学院融合科学研究科, 「ナノ創造物性工学特論II」, 2014年9月-.

蘇州大学, 客員教授, 2014年4月-.

B-10) 競争的資金

科研費国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B)), 「光電子波数顕微鏡法で切り拓くナノスピン・オービトロニクス」, 解良 聡 (2019年度-2022年度).

NINS-DAAD 国際研究者交流事業, Advanced Spectroscopy of Epitaxial Organic Films Grown on Modern 2D Material, 解良 聡 (2021年度-2022年度).

科研費研究活動スタート支援, 「励起子絶縁体における自発的励起子生成メカニズムの解明」, 福谷圭祐 (2021年度-2022年度).

科研費基盤研究(C), 「基底状態観測と物質設計に基づく定常励起子の制御」, 福谷圭祐 (2022年度-2024年度).

C) 研究活動の課題と展望

機能性分子の高配向試料作製法と精密電子状態計測で蓄積したノウハウを集結し, 分子集合体における「電子の真の姿を見出すこと」でその機能・物性の根源を理解することを主眼とし, 様々な放射光利用先端分光法や独自に開発した分光装置群を駆使して多角的に研究を進めている。2021年度より福谷助教が着任し, 低次元物性と精密計測に関する研究力を強化した。分子結晶や界面の階層性に着目し, 電子物性の多体効果問題に挑戦する。一方, UVSOR 施設長として国内コミュニティの基盤強化を推進するための利用支援に注力している。2019年度から技術開発を進めているPMM装置について, スピン検出機能追加による第二期R&Dを開始した。松井教授らと共に多彩な計測機能をもつ複合システムの完成を目指す。ドイツの装置開発拠点であるユーリッヒ研究所との学術協定によって, 装置開発とその利用展開についての国際共同研究を推進するとともに, 国内では分子固体系のオールジャパン体制(実験班, 理論班)を構築し, 戦略的に上記装置を利用した新奇実験を牽引する。施設長期計画として次世代研究施設UVSOR-IVの建設に向けた準備を進めている。学術系施設PF, HiSORとの連携に加え, あいちSRとナノテラスを中心に, 国内外施設およびコミュニティの意見交換と情報収集に邁進している。

## 長坂 将成 (助教) (2007年4月1日着任)

石川 裕子 (事務支援員)

神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 軟X線分光学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線吸収分光法による溶液の局所構造解析
- b) 軟X線吸収分光法による金属錯体溶液の局所構造解析
- c) 溶液の軟X線吸収分光法の低エネルギー領域への開拓
- d) 溶液光化学反応のオペランド時間分解軟X線吸収分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2 keV 以下の軟X線領域には炭素, 窒素, 酸素の K 吸収端や遷移金属の L 吸収端が存在するため, 軟X線吸収分光 (XAS) 法は溶液の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法である。我々は液体層の精密厚さ制御法 (20 ~ 2000 nm) を独自に開発することで, 溶液の XAS 測定を実現した。更に, XAS スペクトルのエネルギーシフトの高精度測定と量子化学に基づく内殻励起計算から, 異なる元素ごとに溶液中の分子間相互作用を調べる手法を確立した。最近では, ジメチルスルホキシド水溶液の O-K 吸収端 XAS 測定を行うことで, 異なる濃度におけるジメチルスルホキシドと水の水素結合ネットワークの変化を明らかにした。また, 液体エタノールの C-K 吸収端 XAS スペクトルを分子動力学計算と内殻励起計算の組み合わせから再現する方法を確立した。
- b) 水溶液中のヘミン (FePPIX) とその異種金属錯体 (CoPPIX) の N-K 吸収端 XAS 測定を行い, 金属錯体の中心金属依存性を調べた。N-K 吸収端では金属錯体の配位子の電子状態を観測するが, 配位子の 2p 軌道と中心金属の 3d 軌道の混成のため, その金属-配位子間相互作用を調べることに成功した。更に, 金属錯体のスピン状態や水溶液中での溶媒の配位効果などを, N-K 吸収端 XAS 測定から調べられることを実証した。
- c) 200 eV 以下の低エネルギー領域には, Li, B の K 吸収端や Si, P, S, Cl の L 吸収端が存在するため, 化学研究において重要である。しかしながら, 低エネルギー領域では, 目的の一次回折光の透過率が極端に小さくて, 一次回折光の強度変化が高次回折光の寄与に埋もれてしまうため, XAS 測定は不可能であった。そこで, Si が含まれていない高分子ナノ膜を開発すると共に, 液体セルを満たすアルゴン光路長を 2.6 mm にできる超薄型液体セルを開発することで, 低エネルギー領域の溶液の XAS 測定の実現を目指している。
- d) 溶液光化学反応のオペランド時間分解 XAS 測定を実現するために, 超高速レーザーパルスと放射光から発生する軟X線パルスを 70 ps の時間分解能で同期するシステムを構築した。これにより, 鉄フェナントロリン錯体水溶液の N-K 吸収端 XAS スペクトルにおいて, 光励起後の高スピン状態から低スピン状態に緩和する過程の経時変化を, 金属錯体の配位子の電子状態変化から観測することに成功した。

B-1) 学術論文

**M. NAGASAKA, M. BOUVIER, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, “Hydrophobic Cluster Formation in Aqueous Ethanol Solutions Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **126(26)**, 4948–4955 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02990

**M. NAGASAKA**, “Site Selective Analysis of Water in Hydrogen Bond Network of Aqueous Dimethyl Sulfoxide Solutions by Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Mol. Liq.* **366**, 120310 (2022). DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120310

**M. NAGASAKA**, “Carbon K-Edge X-Ray Absorption Spectra of Liquid Alcohols from Quantum Chemical Calculations of Liquid Structures Obtained by Molecular Dynamics Simulations,” *J. Chem. Phys.* **158(2)**, 024501 (2023). DOI: 10.1063/5.0131017

**F. KUMAKI, M. NAGASAKA, R. FUKAYA, Y. OKANO, S. YAMASHITA, S. NOZAWA, S. ADACHI and J. ADACHI**, “Operando Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Photoexcitation Processes of Metal Complexes In Solutions,” *J. Chem. Phys.* **158(10)**, 104201 (2023). DOI: 10.1063/5.0129814

**Y. YAMADA, K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA**, “Stacking of a Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH<sub>4</sub> Oxidation Activity Comparable to That of pMMO,” *JACS Au* **3(3)**, 823–833 (2023). DOI: 10.1021/jacsau.2c00618

B-4) 招待講演

長坂将成, 「軟 X 線吸収分光法による溶液の化学現象の解明」, 第 130 回触媒討論会, 富山市, 2022 年 9 月.

長坂将成, 「軟 X 線吸収分光法による溶液反応のオペランド観測」, 第 12 回岩澤コンファレンス「サステナブル社会のための触媒化学・表面科学の最前線」, 東京, 2023 年 3 月.

**M. NAGASAKA**, “Development of Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Photochemical Reaction in Solution,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2022 (LSC 2022), OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022, Yokohama (Japan), April 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

International Workshop on Photoionization—Resonant Inelastic X-ray Scattering 2022, local organizing committee (2021–2022).

理科教育活動

出前授業「分子研授業～授業の先に何があるのか～『軟 X 線で観る液体の化学』」愛知県立岡崎北高等学校あいち STEM ハイスクール研究指定事業 (2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2022 年 4 月–2023 年 3 月.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「励起キャリア移動の指向性制御による高効率光触媒表面の構築」(代表:吉田真明),長坂将成(研究分担者)(2021年度-2023年度).

科研費基盤研究(A),「人工光合成をめざす半導体光触媒:オペランド計測によるミリ秒反応化学の解明」(代表:大西洋),長坂将成(研究分担者)(2022年度-2024年度).

科研費基盤研究(B),「難分解性有機物資源化を可能にするグラファイト担持型超強力酸化触媒活性種の開発」(代表:山田 泰之),長坂将成(研究分担者)(2022年度-2024年度).

## 光源加速器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

加藤 政博（特任教授）（2019年4月1日着任）  
（クロスアポイントメント；広島大学放射光科学センター）

藤本 将輝（助教）（兼任）  
石原 麻由美（事務支援員）  
加茂 恭子（事務支援員）

A-1) 専門領域：ビーム物理学，加速器科学，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン光源の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- c) 相対論的電子ビームからの電磁放射の研究
- d) 量子ビームの発生と応用に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) シンクロトロン光源 UVSOR の性能向上に向けた開発研究を継続している。電子ビーム光学系の最適化による電子ビーム輝度の大幅な向上，電子ビーム強度を一定に保つトップアップ入射の導入などに成功し，低エネルギー放射光源としては世界最高水準の光源性能を実現した。高輝度放射光発生のために真空封止アンジュレータ3台，可変偏光型アンジュレータ3台を設計・建設し，稼働させた。UVSOR の将来計画に関する設計研究に着手し，既存加速器の更なる高度化の可能性を検討した後，新しい光源加速器の設計を開始し，これまでに電子エネルギー 1 GeV，周長約 70 m の放射光源の基礎設計を完了した。
- b) 自由電子レーザーや関連技術に関する研究を継続している。蓄積リング自由電子レーザーとして世界最高の出力を記録した。また，共振器型自由電子レーザーに関する基礎研究を進め，レーザー発振のダイナミクスやフィードバック制御に関する先駆的な成果を上げた。外部レーザーを用いて電子パルス上に微細な密度構造を形成することでコヒーレント放射光を極紫外領域やテラヘルツ領域において生成する研究を継続している。この手法により一様磁場中から準単色テラヘルツ放射光を発生することに世界に先駆けて成功した。電子パルス上に形成された密度構造の時間発展に関するビームダイナミクス研究により先駆的な成果を上げた。
- c) 高エネルギー電子ビームによる光渦の生成に成功し，その原理の解明に世界に先駆けて成功した。自然界での光渦の生成の可能性について，研究を進めると共に，深紫外・真空紫外領域での物質系と光渦の相互作用に関する基礎研究を進めている。
- d) 外部レーザーと高エネルギー電子線を用いた逆コンプトン散乱によるエネルギー可変，偏光可変の極短ガンマ線パルス発生に関する研究を継続している。パルス幅数ピコ秒以下の超短ガンマ線パルスの生成，エネルギー可変性の実証に成功した。光陰極を用いた電子源の開発を進めた。また，これら偏極量子ビームの応用研究の開拓を進めている。
- e) アンジュレータ放射光波束の時間構造に着目した研究に原子分子物理学研究者と共同で取り組み，2連のアンジュレータからの自然放射を用いた孤立原子の量子状態制御に世界で初めて成功した。放射光の時間構造や干渉性の実験的検証を進め，全く新しい放射光利用法の開拓を進めている。

B-1) 学術論文

**T. KANEYASU, M. HOSAKA, A. MANO, Y. TAKASHIMA, M. FUJIMOTO, E. SALEHI, H. IWAYAMA, Y. HIKOSAKA and M. KATOH**, “Double-Pulsed Wave Packets in Spontaneous Radiation from a Tandem Undulator,” *Sci. Rep.* **12(1)**, 9682 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-13684-2

**T. FUJI, T. KANEYASU, M. FUJIMOTO, Y. OKANO, E. SALEHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, A. MANO, Y. HIKOSAKA, S. WADA and M. KATOH**, “Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction of Synchrotron Radiation,” *Optica* **10(2)**, 302–302 (2023). DOI: 10.1364/optica.477535

**E. SALEHI, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, L. GUO and M. KATOH**, “Lattice Design of the UVSOR-IV Storage Ring,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2420(1)**, 012062 (2023). DOI: 10.1088/1742-6596/2420/1/012062

**H. OTA, E. SALEHI, M. FUJIMOTO, K. HAYASHI, T. HORIGOME, H. IWAYAMA, M. KATOH, N. KONDO, S. MAKITA, F. MATSUI, H. MATSUDA, T. MIZUKAWA, A. MINAKUCHI, E. NAKAMURA, M. NAGASAKA, Y. OKANO, T. OHIGASHI, M. SAKAI, K. SUGITA, K. TANAKA, Y. TAIRA, F. TESHIMA, J. YAMAZAKI, T. YANO, H. YUZAWA and S. KERA**, “UVSOR Synchrotron Facility Update,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2380(1)**, 012003 (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2380/1/012003

**H. KAWAGUCHI, T. MURAMATSU, M. KATOH, M. HOSAKA and Y. TAKASHIMA**, “Time-Domain Eddy Current and Wake Fields Analysis of Pulsed Multipole Magnet Beam Injector in Synchrotron Radiation Ring,” *IEICE Trans. Electron.* **E105.C(4)**, 146–153 (2022). DOI: 10.1587/transele.2021rep0003

B-4) 招待講演

**M. KATOH**, “Physics and applications of electromagnetic radiation from relativistic electrons,” The 31<sup>st</sup> International Toki Conference on Plasma and Fusion Research (ITC31), Online, November 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本加速器学会評議員 (2020–).

日本放射光学会評議員 (2022–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

高エネルギー加速器研究機構教育研究評議会評議員 (2021–).

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設運営委員 (2018–).

その他

あいちシンクロトロン光センター運営委員 (2013–).

B-8) 大学等での講義, 客員

名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 客員教授, 2018年4月–.

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設, 客員教授, 2018年4月–.

核融合科学研究所, 客員教授, 2022年4月–.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「放射光の位相構造制御法の開発」,加藤政博(2020年度-2022年度).

## C) 研究活動の課題と展望

UVSORは2000年以降の継続的な高度化により、低エネルギーのシンクロtron光源としては世界的にも最高レベルの性能に到達したが、国内外では新しい光源の建設稼働が相次ぎ、更なる競争力の向上が求められている。現在の加速器の更なる高度化の可能性を検討した結果、現在の性能を大幅に上回る高度化改造は困難であると結論づけ、新規に回折限界を目指す光源加速器の建設について検討を進めている。基礎設計は概ね完了し、今後、デザインレポートの作成を進める。また、高エネルギー加速器研究機構や名古屋大学シンクロtron光研究センターなどと連携し、持続可能な加速器施設を目指した省エネルギー化や運転の自動化などを念頭に、次期光源に必要とされるハードウェア技術開発を進める。

高エネルギー自由電子を用いた光発生として、自由電子レーザーやレーザーコンプトン散乱ガンマ線、コヒーレントシンクロtron放射の発生法の開発や高度化、それらの利用法の開拓に取り組んできた。最近では光子の時空間構造やその干渉性の実験的検証やその利用法の開拓に挑戦している。放射光による光渦の生成、さらに放射光光渦同士の商品によるベクトルビーム発生など、UVSORの研究環境を活用して世界に先駆けた研究ができた。また、二連アンジュレータから放射される光子の時間構造を利用した量子状態制御について先駆的な成果が出ている。相対論的自由電子からの電磁放射の時空間構造の制御とその応用というこれまで全く着目されていなかった領域を切り拓きつつあり、今後はさらに基礎研究を進めるとともに幅広く応用展開の可能性を探っていきたい。

## 電子ビーム制御研究部門（極端紫外光研究施設）

平 義 隆（准教授）（2020年4月1日着任）

杉田 健人（助教）  
SALEHI, Elham（特任研究員）  
田部 圭梧（特別共同利用研究員）  
後藤 啓太（特別共同利用研究員）  
小澤 舜ノ介（特別共同利用研究員）  
塩原 慧介（特別共同利用研究員）  
石原 麻由美（事務支援員）  
加茂 恭子（事務支援員）

A-1) 専門領域：ガンマ線計測，陽電子計測，光渦計測

A-2) 研究課題：

- a) 超短パルスガンマ線の発生と利用研究
- b) 短波長光渦の発生と計測技術開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 世界の放射光施設でも UVSOR の独自技術である超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅分光によるバルク材料の原子スケール欠陥分析に関する研究である。超短パルスガンマ線は、フェムト秒レーザーと 750MeV 電子ビームの 90 度衝突逆トムソン散乱によって発生し、そのパルス幅はサブピコ秒からピコ秒オーダーである。この超短パルス性とバックグラウンドの低さを活かしたガンマ線の利用研究として、陽電子消滅分光法による材料中の欠陥分析をユーザーに提供している。陽電子は、対生成と呼ばれる現象によって材料内部でガンマ線から発生し、材料中の欠陥に捕獲される。欠陥の大きさによって陽電子の寿命が変化するために、陽電子寿命を測定することで材料中の欠陥を非破壊で分析することができる。さらに、ガンマ線は物質に対する透過率が高いため厚さ数 cm のバルク材料の欠陥分析を行うことが可能である。2022 年度に陽電子寿命測定法及び寿命運動量相関測定法の検出器の数を 2 倍にすることで、計数率が 2 倍になることを確認した。これまでと同じ統計を貯めるのに測定時間が半分になり、限られた時間で測定できる試料の数が増えたため、ユーザーにとって利便性が向上した。寿命運動量相関測定法の開発に関する論文が *Rev. Sci. Instrum.* に掲載され、シンチレータ材料の陽電子消滅分光法に関するユーザー執筆の論文が発表された。また、超短パルス円偏光ガンマ線を用いたスピン偏極陽電子消滅分光法の開発も開始しており、複数の分析技術をユーザーに提供することを目指す。一方で、パルスではない連続ガンマ線を用いたユーザー利用も行っており、ユーザー執筆の論文が発表された。陽電子消滅分光法とガンマ線の施設利用及び協力研究と有償利用（民間企業）の全申請件数は、2020 年度が 8 件、2021 年度 16 件、2022 年度 16 件と順調に伸びており、今後の成果発表が期待される。
- b) 本研究課題では、らせん波面を形成するエネルギー sub-MeV 以上のガンマ線渦を世界に先駆けて開発し、素粒子や原子核、物性研究への応用開拓を行うことを最終目標としている。このガンマ線は、位相構造がらせんであるために軌道角運動量（Orbital angular momentum: OAM）を運ぶということに大きな特徴がある。ガンマ線渦の発生には、

平らが初めて見出した電子ビームと高強度円偏光レーザーの非線形逆トムソン散乱法を用いる。2019年度から関西光科学研究所において高強度レーザーと150MeVマイクロトン電子加速器を用いた実験を行っており、光渦の特徴である空間分布が円環になることを測定することを目標としている。また、UVSORにおいても非線形逆トムソン散乱実験を行うため、パルスエネルギー50mJのレーザー装置の立ち上げを現在行っている。2022年11月に非線形逆トムソン散乱実験を行ったが、光渦である高次高調波の確認が出来なかった。今後課題解決に取り組み、再実験する予定である。

#### B-1) 学術論文

**Y. TAIRA, R. YAMAMOTO, K. SUGITA, Y. OKANO, T. HIRADE, S. NAMIZAKI, T. OGAWA and Y. ADACHI,** “Development of Gamma-Ray-Induced Positron Age-Momentum Correlation Measurement,” *Rev. Sci. Instrum.* **93(11)**, 113304 (2022). DOI: 10.1063/5.0105238

**H. OTA, E. SALEHI, M. FUJIMOTO, K. HAYASHI, T. HORIGOME, H. IWAYAMA, M. KATOH, N. KONDO, S. MAKITA, F. MATSUI, H. MATSUDA, T. MIZUKAWA, A. MINAKUCHI, E. NAKAMURA, M. NAGASAKA, Y. OKANO, T. OHIGASHI, M. SAKAI, K. SUGITA, K. TANAKA, Y. TAIRA, F. TESHIMA, J. YAMAZAKI, T. YANO, H. YUZAWA and S. KERA,** “UVSOR Synchrotron Facility Update,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2380(1)**, 012003 (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2380/1/012003

**E. SALEHI, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, L. GUO and M. KATOH,** “Lattice Design of the UVSOR-IV Storage Ring,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2420(1)**, 012062 (2023). DOI: 10.1088/1742-6596/2420/1/012062

**M. KITAURA, Y. TAIRA and S. WATANABE,** “Characterization of Imperfections in Scintillator Crystals Using Gamma-Ray Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy,” *Opt. Mater: X* **14**, 100156 (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.100156

#### B-4) 招待講演

**Y. TAIRA,** “Ultra-short pulsed gamma rays and their application to material science,” Asia-Oceania Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation 2022, Sendai (Japan), November 2022.

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ビーム物理研究会 若手の会 幹事 (2020-).

日本加速器学会第19回年会組織委員 (2021-2023).

日本加速器学会第19回年会プログラム委員 (2022-2023).

日本加速器学会組織委員 (2022-2023).

#### B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2018年9月-.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「光物理」, 2022年7月.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B) (一般), 「超短パルスガンマ線を用いた陽電子寿命運動量相関測定法の開発と利用研究の推進」, 平 義隆 (2021年度-2023年度).

科研費基盤研究(A), 「放射光の位相構造制御法の開発」 (代表: 加藤政博), 平 義隆 (研究分担者) (2020年度-2022年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

陽電子消滅分光法に関しては, 陽電子寿命測定法と寿命運動量相関測定法に加えて, 同時計数ドップラー拡がり法やスピン偏極陽電子の発生と計測技術開発を行い, 分析技術の拡充を図る。計算上はパルス幅数ピコ秒のガンマ線が発生していると考えられるが, 超短パルスガンマ線のパルス幅計測手法の開発も行う。光渦に関しては, ガンマ線の波面計測の技術を開発し, らせん波面を形成するガンマ線渦が発生していることを実験的に実証する。

大 東 琢 治 (准教授) (2022 年 2 月 1 日着任)  
(クロスアポイントメント; KEK 物質構造科学研究所)

石原 麻由美 (事務支援員)  
加茂 恭子 (事務支援員)

A-1) 専門領域: X線光学

A-2) 研究課題:

- a) 走査型透過軟X線顕微鏡ビームラインの発展
- b) 走査型透過軟X線顕微鏡を用いた応用手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) STXM 用の引っ張り応力印加セルの開発を行なった。
- b) STXM 用に開発した大気非暴露試料搬送システムを用いて、リュウグウ帰還試料の有機物分析を行った。

B-1) 学術論文

**J. BAROSCH, L. R. NITTLER, J. WANG, C. M. O'D. ALEXANDER, B. T. DE GREGORIO, C. ENGRAND, Y. KEBUKAWA, K. NAGASHIMA, R. M. STROUD, H. YABUTA, Y. ABE, J. ALÉON, S. AMARI, Y. AMELIN, K.-I. BAJO, L. BEJACH, M. BIZZARRO, L. BONAL, A. BOUVIER, R. W. CARLSON, M. CHAUSSIDON, B.-G. CHOI, G. D. CODY, E. DARTOIS, N. DAUPHAS, A. M. DAVIS, A. DAZZI, A. DENISET-BESSEAU, T. DI ROCCO, J. DUPRAT, W. FUJIYA, R. FUKAI, I. GAUTAM, M. K. HABA, M. HASHIGUCHI, Y. HIBIYA, H. HIDAKA, H. HOMMA, P. HOPPE, G. R. HUSS, K. ICHIDA, T. IIZUKA, T. R. IRELAND, A. ISHIKAWA, M. ITO, S. ITOH, K. KAMIDE, N. KAWASAKI, A. L. DAVID KILCOYNE, N. T. KITA, K. KITAJIMA, T. KLEINE, S. KOMATANI, M. KOMATSU, A. N. KROT, M.-C. LIU, Z. MARTINS, Y. MASUDA, J. MATHURIN, K. D. MCKEEGAN, G. MONTAGNAC, M. MORITA, S. MOSTEFAOUI, K. MOTOMURA, F. MOYNIER, I. NAKAI, A. N. NGUYEN, T. OHIGASHI, T. OKUMURA, M. ONOSE, A. PACK, C. PARK, L. PIANI, L. QIN, E. QUIRICO, L. REMUSAT, S. S. RUSSELL, N. SAKAMOTO, S. A. SANDFORD, M. SCHÖNBÄCHLER, M. SHIGENAKA, H. SUGA, L. TAFLA, Y. TAKAHASHI, Y. TAKEICHI, Y. TAMENORI, H. TANG, K. TERADA, Y. TERADA, T. USUI, M. VERDIER-PAOLETTI, S. WADA, M. WADHWA, D. WAKABAYASHI, R. J. WALKER, K. YAMASHITA, S. YAMASHITA, Q.-Z. YIN, T. YOKOYAMA, S. YONEDA, E. D. YOUNG, H. YUI, A.-C. ZHANG, M. ABE, A. MIYAZAKI, A. NAKATO, S. NAKAZAWA, M. NISHIMURA, T. OKADA, T. SAIKI, S. TANAKA, F. TERUI, Y. TSUDA, S.-I. WATANABE, T. YADA, K. YOGATA, M. YOSHIKAWA, T. NAKAMURA, H. NARAOKA, T. NOGUCHI, R. OKAZAKI, K. SAKAMOTO, S. TACHIBANA and H. YURIMOTO, "Presolar Stardust in Asteroid Ryugu," *Astrophys. J. Lett.* **935**(1), L3 (2022). DOI: 10.3847/2041-8213/ac83bd**

I. KERRAOUCH, Y. KEBUKAWA, A. BISCHOFF, M. E. ZOLENSKY, E. WÖLFER, J. L. HELLMANN, M. ITO, A. KING, M. TRIELOFF, J. ALIX BARRAT, P. SCHMITT-KOPPLIN, A. PACK, M. PATZEK, R. D. HANNA, T. FOCKENBERG, Y. MARROCCHI, M. FRIES, J. MATHURIN, E. DARTOIS, J. DUPRAT, C. ENGRAND, A. DENISET, A. DAZZI, K. KIRYU, M. IGISU, T. SHIBUYA, D. WAKABAYASHI, S. YAMASHITA, Y. TAKEICHI, Y. TAKAHASHI, T. OHIGASHI, Y. KODAMA and M. KONDO, “Heterogeneous Nature of the Carbonaceous Chondrite Breccia Aguas Zarcas—Cosmochemical Characterization and Origin of New Carbonaceous Chondrite Lithologies,” *Geochim. Cosmochim. Acta* **334**, 155–186 (2022). DOI: 10.1016/j.gca.2022.07.010

J. LI, W. LIU, D. CASTARÈDE, W. GU, L. LI, T. OHIGASHI, G. ZHANG, M. TANG, E. S. THOMSON, M. HALLQUIST, S. WANG and X. KONG, “Hygroscopicity and Ice Nucleation Properties of Dust/Salt Mixtures Originating from the Source of East Asian Dust Storms,” *Front. Environ. Sci.* **10**, 897127 (2022). DOI: 10.3389/fenvs.2022.897127

M. C. LIU, K. A. MCCAIN, N. MATSUDA, A. YAMAGUCHI, M. KIMURA, N. TOMIOKA, M. ITO, M. UESUGI, N. IMAE, N. SHIRAI, T. OHIGASHI, R. C. GREENWOOD, K. UESUGI, A. NAKATO, K. YOGATA, H. YUZAWA, Y. KODAMA, K. HIRAHARA, I. SAKURAI, I. OKADA, Y. KAROUJI, S. NAKAZAWA, T. OKADA, T. SAIKI, S. TANAKA, F. TERUI, M. YOSHIKAWA, A. MIYAZAKI, M. NISHIMURA, T. YADA, M. ABE, T. USUI, S. WATANABE and Y. TSUDA, “Incorporation of <sup>16</sup>O-Rich Anhydrous Silicates in the Protolith of Highly Hydrated Asteroid Ryugu,” *Nat. Astron.* **6**(10), 1172–1177 (2022). DOI: 10.1038/s41550-022-01762-4

M. ITO, N. TOMIOKA, M. UESUGI, A. YAMAGUCHI, N. SHIRAI, T. OHIGASHI, M.-C. LIU, R. GREENWOOD, M. KIMURA, N. IMAE, K. UESUGI, A. NAKATO, K. YOGATA, H. YUZAWA, Y. KODAMA, A. TSUCHIYAMA, M. YASUTAKE, R. FINDLAY, I. FRANCHI, J. MALLEY, K. MCCAIN, N. MATSUDA, K. MCKEEGAN, K. HIRAHARA, A. TAKEUCHI, S. SEKIMOTO, I. SAKURAI, I. OKADA, Y. KAROUJI, M. ARAKAWA, A. FUJII, M. FUJIMOTO, M. HAYAKAWA, N. HIRATA, N. HIRATA, R. HONDA, C. HONDA, S. HOSODA, Y. IJIMA, H. IKEDA, M. ISHIGURO, Y. ISHIHARA, T. IWATA, K. KAWAHARA, S. KIKUCHI, K. KITAZATO, K. MATSUMOTO, M. MATSUOKA, T. MICHIKAMI, Y. MIMASU, A. MIURA, O. MORI, T. MOROTA, S. NAKAZAWA, N. NAMIKI, H. NODA, R. NOGUCHI, N. OGAWA, K. OGAWA, T. OKADA, C. OKAMOTO, G. ONO, M. OZAKI, T. SAIKI, N. SAKATANI, H. SAWADA, H. SENSHU, Y. SHIMAKI, K. SHIRAI, S. SUGITA, Y. TAKEI, H. TAKEUCHI, S. TANAKA, E. TATSUMI, F. TERUI, R. TSUKIZAKI, K. WADA, M. YAMADA, T. YAMADA, Y. YAMAMOTO, H. YANO, Y. YOKOTA, K. YOSHIHARA, M. YOSHIKAWA, K. YOSHIKAWA, R. FUKAI, S. FURUYA, K. HATAKEDA, T. HAYASHI, Y. HITOMI, K. KUMAGAI, A. MIYAZAKI, M. NISHIMURA, H. SOEJIMA, A. IWAMAE, D. YAMAMOTO, M. YOSHITAKE, T. YADA, M. ABE, T. USUI, S. WATANABE and Y. TSUDA, “Hayabusa2 Returned Samples: A Unique and Pristine Record of Outer Solar System Materials from Asteroid Ryugu,” *Nat. Astron.* **6**, 1163–1171 (2022). DOI: 10.1038/s41550-022-01745-5

R. C. GREENWOOD, I. A. FRANCHI, R. FINDLAY, J. A. MALLEY, M. ITO, A. YAMAGUCHI, M. KIMURA, N. TOMIOKA, M. UESUGI, N. IMAE, N. SHIRAI, T. OHIGASHI, M.-C. LIU, K. A. MCCAIN, N. MATSUDA, K. D. MCKEEGAN, K. UESUGI, A. NAKATO, K. YOGATA, H. YUZAWA, Y. KODAMA, A. TSUCHIYAMA, M. YASUTAKE, K. HIRAHARA, A. TEKEUCHI, S. SEKIMOTO, I. SAKURAI, I. OKADA, Y. KAROUJI, S. NAKAZAWA, T. OKADA, T. SAIKI, S. TANAKA, F. TERUI, M. YOSHIKAWA, A. MIYAZAKI, M. NISHIMURA, T. YADA, M. ABE, T. USUI, S. WATANABE and Y. TSUDA, “Oxygen Isotope Analysis of Ryugu Particles: Fresh Evidence for Hydration of Earth by CI Chondrites,” *Nat. Astron.* **7**, 29–38 (2023).

K. A. MCCAIN, N. MATSUDA, M.-C. LIU, K. D. MCKEEGAN, A. YAMAGUCHI, M. KIMURA, N. TOMIOKA, M. ITO, N. IMAE, M. UESUGI, N. SHIRAI, T. OHIGASHI, R. C. GREENWOOD, K. UESUGI, A. NAKATO, K. YOGATA, H. YUZAWA, Y. KODAMA, K. HIRAHARA, I. SAKURAI, I. OKADA, Y. KAROUJI, S. NAKAZAWA, T. OKADA, T. SAIKI, S. TANAKA, F. TERUI, M. YOSHIKAWA, A. MIYAZAKI, M. NISHIMURA, T. YADA, M. ABE, T. USUI, S. WATANABE and Y. TSUDA, “Early Fluid Activity on Ryugu Inferred by Isotopic Analyses of Carbonates and Magnetite,” *Nat. Astron.* **7**, 309–317 (2023).

A. YAMAGUCHI, N. TOMIOKA, M. ITO, N. SHIRAI, M. KIMURA, R. C. GREENWOOD, M.-C. LIU, K. A. MCCAIN, N. MATSUDA, M. UESUGI, N. IMAE, T. OHIGASHI, K. UESUGI, A. NAKATO, K. YOGATA, H. YUZAWA, Y. KODAMA, K. HIRAHARA, I. SAKURAI, I. OKADA, Y. KAROUJI, S. NAKAZAWA, T. OKADA, T. SAIKI, S. TANAKA, F. TERUI, M. YOSHIKAWA, A. MIYAZAKI, M. NISHIMURA, T. YADA, M. ABE, T. USUI, S. WATANABE and Y. TSUDA, “Insight into Multi-Step Geological Evolution of C-Type Asteroids from Ryugu Particles,” *Nat. Astron.* **7**, 398–405 (2023).

W. ZHANG, E. HOSONO, D. ASAKURA, H. YUZAWA, T. OHIGASHI, M. KOBAYASHI, H. KIUCHI and Y. HARADA, “Chemical-State Distributions in Charged LiCoO<sub>2</sub> Cathode Particles Visualized by Soft X-Ray Spectromicroscopy,” *Sci. Rep.* **13**, 4639 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-30673-1

D. ASAKURA, E. HOSONO, M. KITAMURA, K. HORIBA, E. MAGOME, H. SETOYAMA, E. KOBAYASHI, H. YUZAWA, T. OHIGASHI, T. SAKAI, R. KANEGA, T. FUNAKI, Y. SATO and A. OHIRA, “Redox Reaction in Ti-Mn Redox Flow Battery Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Chem. –Asian J.* **18**(1), e220201047 (2022). DOI: 10.1002/asia.202201047

#### B-4) 招待講演

大東琢治, 「軟 X 線顕微鏡のこれまでとこれから ナノバブルの化学状態分析への挑戦」, 日本マイクロ・ナノバブル学会第 10 回学術総会, 東北大学, 仙台, 2022 年 12 月.

大東琢治, 「A cosmic cradle for water and organic molecules; spectro-microscopic analysis in Hayabusa2 project」, 淡江大学, 台湾, 2023 年 3 月.

T. OHIGASHI, “A cosmic cradle for water and organic molecules; spectro-microscopic analysis in Hayabusa2 project,” Academia Sinica Seminar, Taipei (Taiwan), March 2023.

大東琢治, 「A cosmic cradle for water and organic molecules; spectro-microscopic analysis in Hayabusa2 project」, NSRRC (台湾), 2023 年 3 月.

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第 27 回日本放射光学会年会シンポジウム組織委員会, 座長 (2022–2023).

SpectroNanoscropy Workshop, Organizing Committee (2014–).

X 線結像光学研究会幹事 (2015–).

理科教育活動

日本天文教育普及研究会講演「宇宙のゆりかご, 地球へ～はやぶさ 2 帰還試料の有機物分析」慶應大学日吉キャンパス (2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

立命館大学 SR センター, 特別研究員, 2011年 8月-

B-11) 産学連携

共同研究, (株)住友ゴム工業, 「走査型透過X線顕微鏡を用いたポリマー中のフィラー周囲の化学状態解析」, 大東琢治 (2017年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

タイヤゴムにおいて, その破断や損傷の主な原因の一つが, その形状変形の際に内部にかかる応力である。その化学的メカニズムおよび形状の変化の観察を行うため, in-situ で試料に引っ張り応力を印加するための, STXM 用の試料セルのテスト機の開発を行なった。現在, 問題点を改善すべく改良中であり, 今後のビームタイムにて実際に運用し, 分析研究を進める予定である。

惑星探査機はやぶさ2が小惑星リュウグウから持ち帰った試料について, STXM を用いて高分解能有機物分析を行ってきた。リュウグウ試料にはX線照射に対して非常に弱い有機物が含まれており, 特に有機物に対する観察時の試料ダメージが小さいとされるSTXMでも, その化学変化が確認されたため, その変化の過程の解明を行ってきた。この試料は2023年4月をもってJAXAに返還しており, 現在は研究成果を論文として執筆中である。

## 光物性測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

松井文彦（主任研究員）（2018年4月1日～2021年11月15日）  
（教授）（2021年11月16日昇任）

萩原健太（特任研究員（IMSフェロー））

松田博之（特任研究員）

石原麻由美（事務支援員）

加茂恭子（事務支援員）

A-1) 専門領域：表面物性物理学，電子分光計測技術，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光装置・マルチモーダルスピン分析器の新規開発を突破口とした UVSOR の高度化
- b) 運動量分解光電子分光に関する新規現象を基盤とした測定手法確立
- c) 新奇表面電子物性・化学特性・スピン科学の応用展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ① UVSOR オリジナルの Momentum Microscope (MM) 拠点構築を主務とする。MM は空間・波数空間・エネルギーの幅広い範囲での高分解能測定を可能にするユニークな分析器である。電子物性研究に適した VUV/EUV 領域での高強度・可偏光などといった UVSOR の光源特性を活かした測定機能を実装する MM の導入を実現し、論文・プレスリリースを通じて成果発信を続けている。② 並行して全地球エネルギー・スピン分析器を考案し特許出願した。上記の MM は  $3 \text{ \AA}^{-1}$  までの波数空間の一括測定ができるため価電子帯研究で有効な運動エネルギー  $36 \text{ eV}$  以下の領域では全地球をカバーすることができるが、原子配列を研究するのに有効な運動エネルギー  $500 \text{ eV}$  以上の領域ではせいぜい  $15^\circ$  の領域でしかない。新規分析器は  $2 \text{ keV}$  でも全地球の放出光電子を取り込むことができ、後段のスピン偏向器でスピンの 3 次元ベクトル解析ができるようになる。①は high-end 型価電子帯光電子分光装置、②は内殻光電子ホログラフィー測定装置である。両者を融合させ、スピン 3 次元ベクトル解析を実・逆空間で自在にマッピングできる唯一無二の装置を構築する。
- b) 物性評価に適した光波長帯の連続的なエネルギー可変性が UVSOR の最大の特徴である。BL6U は軟 X 線領域 ( $45\text{--}700 \text{ eV}$ ) をカバーする直線偏光ビームラインである。③ 分子科学で重要となる CNO 吸収端の光を用い、元素選択的な共鳴励起によって価電子帯の原子軌道構成を解明できる共鳴光電子分光の実験を成功させた。特に、吸収端にてグラファイトの  $\pi$  バンドが選択的に励起される様子を波数空間上で可視化した。共鳴 Auger 電子スペクトルに価電子帯分散があらわれる現象の発見は重要である。グラフェンから  $\pi$  共役系分子への展開に歩を進め、お家芸としての共鳴光電子回折法を確立しつつある。本年は「運動量分解光電子顕微鏡法」を新たに確立しグラファイトの単原子層ステップの可視化に成功し、プレスリリースを行った。④ 光エネルギー可変性を活かした  $k_z$  分散測定による全 Brillouin 域価電子帯分散マッピングや偏光特性を活かした原子軌道波動関数解析技術は BL6U での共同研究推進の基盤であるが、さらに精緻な測定を行い、表面特有の電子状態や現象の情報を引き出す研究展開を進めている。
- c) 光電子回折・分光を用いて典型的な高温超伝導体  $\text{Bi2212}$  や代表的層状物質  $\text{TaSe}_2$ ,  $\text{TiSe}_2$  の相転移前後の電子状態をとらえた。graphite 表面の単原子層ステップの顕微像の撮影に成功した (*Phys. Rev. B* 2022) は大きな前進である。新たに確立した顕微 ARPES/ARPES 顕微法の論文 (*J. Phys. Soc. Jpn.* 2022) は Editor's Choice に選定された。劈開試

料表面の局所部分の精密分析の成功は今後の共同研究を呼び込む重要な成果である。共同研究先から Ir 単結晶薄膜の電子状態評価の依頼を受け、バンド分散の測定に成功した。この薄膜は新しいスピン 2 次元フィルターとして有望な材料であり、上記で述べたスピン 3 次元ベクトル解析への応用展開につながるものである。

#### B-1) 学術論文

**E. HASHIMOTO, K. TAMURA, H. YAMAGUCHI, T. WATANABE, F. MATSUI and S. KOH**, “Characterization of Epitaxial CVD Graphene on Ir(111)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) by Photoelectron Momentum Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **61(SD)**, SD1015 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac4ad8

**F. MATSUI and S. SUGA**, “Coupling of  $k_z$ -Dispersing  $\pi$  Bands with Surface Localized States in Graphite,” *Phys. Rev. B* **105(23)**, 235126 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.235126

松井文彦, 「光電子運動量顕微鏡：局所フェルミオロジーと内殻共鳴」, *固体物理*, **57(7)**, 423 (2022).

**F. MATSUI, Y. OKANO, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, S. KERA and S. SUGA**, “Domain-Resolved Photoelectron Microscopy and  $\mu$ m-Scale Momentum-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Graphite Armchair Edge Facet,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **91(9)**, 094703 (2022). DOI: 10.7566/JPSJ.91.094703

**F. MATSUI, H. OTA, R. EGUCHI, H. GOTO, K. KOBAYASHI, J. AKIMITSU, H. OZAKI, T. NISHIOKA, K. KIMURA, K. HAYASHI, T. SHIMANO, N. HAPPO and Y. KUBOZONO**, “Multiple-Site Ag Doping in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>: Compositional Crossover from Substitution to Intercalation as Revealed by Photoelectron Diffraction and X-Ray Fluorescence Holography,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **264**, 147295 (2023). DOI: 10.1016/j.elspec.2023.147295

**P. KRÜGER and F. MATSUI**, “Observation and Theory of Strong Circular Dichroism in Angle-Resolved Photoemission from Graphite,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **258**, 147219 (2022). DOI: 10.1016/j.elspec.2022.147219

**O. ENDO, F. MATSUI, S. KERA, W. J. CHUN, M. NAKAMURA, K. AMEMIYA and H. OZAKI**, “Observation of Hole States at Perylene/Au(110) and Au(111) Interfaces,” *J. Phys. Chem. C* **126(37)**, 15971–15979 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04060

**T. KATO, Y. LI, K. NAKAYAMA, Z. WANG, S. SOUMA, F. MATSUI, M. KITAMURA, K. HORIBA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, Y. YAO and T. SATO**, “Fermiology and Origin of  $T_c$  Enhancement in a Kagome Superconductor Cs(V<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>,” *Phys. Rev. Lett.* **129(20)**, 206402 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.206402

**N. V. VLADIMIROVA, A. S. FROLOV, J. SÁNCHEZ-BARRIGA, O. J. CLARK, F. MATSUI, D. YU USACHOV, M. MUNTWILER, C. CALLAERT, J. HADERMANN, V. S. NEUDACHINA, M. E. TAMM and L. V. YASHINA**, “Occupancy of Lattice Positions Probed by X-Ray Photoelectron Diffraction: A Case Study of Tetradymite Topological Insulators,” *Surf. Interfaces* **36**, 102516 (2023). DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102516

#### B-4) 招待講演

松井文彦, 「もう一つの顕微ARPES：光電子運動量顕微法 世界動向とUVSORの現状」, ナノテラスARPESシンポジウム, 仙台, 2023年2月.

松井文彦, 「UVSORにおける先端計測拠点構築：光電子運動量顕微鏡」, 日本表面真空学会中部支部研究会, 名古屋, 2022年11月.

F. MATSUI, “Photoelectron Momentum Microscope at UVSOR-III BL6U, Okazaki,” DESY PETRA-3 seminar, Hamburg (Germany), November 2022.

F. MATSUI, “Surface resonance and monoatomic step of graphite surface imaged by Photoelectron Momentum Microscope,” 14<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices ’22, Nago (Japan), October 2022.

B-5) 特許出願

EP4075475, “Spherical Aberration Adjustment Cathode Lens, Spherical Aberration Correction Electrostatic Lens, Electron Spectroscopy, and Photoemission Electron Microscope,” H. MATSUDA and F. MATSUI (National Institutes of Natural Sciences), 2020年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会理事 (2021.5–2023).

日本放射光学会庶務幹事 (2021.9–2023).

学会の組織委員等

表面構造に関する国際学会 ICSOS 国際アドバイザー委員 (2017–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会 R026 先端計測技術の将来設計委員会運営委員 (2019–).

日本学術振興会運営委員 (2022–2023).

学会誌編集委員

日本表面真空学会出版委員 (2013–).

B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「光物理」, 2022年7月–2022年8月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「全角取り込み光電子分光法の開発」, 松田博之 (2021年度–2025年度).

科研費国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化(B)), 「光電子波数顕微鏡法で切り拓くナノスピン・オービトロニクス」 (代表: 解良 聡), 松井文彦 (研究分担者) (2019年度–2022年度).

科研費挑戦的研究(開拓), 「ドーパントの価数ごとの立体原子配列を観測する小型測定装置の研究」 (代表: 松下智裕), 松井文彦 (研究分担者) (2021年度–2025年度).

B-11) 産学連携

共同研究, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, 「Development of 2D-projection analyzers」, 松井文彦 (2022年度–2024年度).

### C) 研究活動の課題と展望

UVSOR 型 Momentum Microscope (MM) 利用研究を推進する。顕微角度分解光電子分光, 共鳴光電子分光, 3D 波数空間分解光電子分光法を協力研究に供するとともに自身の表面物性科学研究を進める。軟X線ビームラインと VUV ビームライン両方を同時に MM に導く two-beam MM 実験ステーションをデザインし, 建設段階に入った。2020年度は片方(BL6U)での運用が始まった。2022年度に 2D スピンフィルタを導入し, 9月末にデータ取得開始にこぎつけた。2022年度以降 2本目のビームラインに接続, MM の将来の拡張として 2次元スピン検出器を用いたスピン分解光電子分光によるスピン物性研究の展開を計画しているが, その基礎研究として磁性薄膜・キラル分子膜の電子状態・原子構造研究を進める。

MM 開発の先駆者がいる Forschungszentrum Jülich (FZJ) の電子物性部門 (PGI-6) と学術協定を結び, 表面電子物性の共同研究を進めてきたおかげで, UVSOR でも MM が順調に立ち上がった。時間分解型の MM 開発を進めるドイツ・DESY の M. Hoesch らとも共同研究を密にし, こちらからスピン研究に関して相手から時間分解測定法に関して経験技術交流を進めている。本装置を活かした実験を積極的に進めるユーザーコミュニティ構築のための第 1回 (2019)・第 2回 (2020.10) 国際ワークショップ・第 3回 (2022.10) 国際会議特別セッション共催に続き, 東アジア圏での MM 開発グループの萌芽のネットワークづくりに取り掛かり, また FHI・HiSOR・ALS 各機関との合同セミナーで招待講演を行った。UVSOR の国内外からのビジビリティを高めるとともに, 他のビームラインにも先端拠点を目指す機運と風土の定着を活動指針として進めている。

## 田中清尚（准教授）（2014年4月1日着任）

杉本 卓史（特別共同利用研究員）  
保科 拓海（特別共同利用研究員）  
小山 正太郎（特別共同利用研究員）  
三田 愛也（特別共同利用研究員）  
石原 麻由美（事務支援員）  
加茂 恭子（事務支援員）

A-1) 専門領域：物性物理学，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 高温超伝導体の電子状態の解明
- b) 新規スピン分解角度分解光電子分光装置の開発
- c) 角度分解光電子分光における低温技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) UVSOR BL7U, BL5U において、銅酸化物高温超伝導体 Bi2213 の角度分解光電子分光測定を行った。Bi2223 では結晶構造に起因する 2 種類の  $\text{CuO}_2$  面（IP と OP）が存在し、それぞれに対応するバンド分散が観測できるが、運動量空間上でノードとアンチノードと呼ばれる領域を結ぶ中間領域において IP と OP バンドが交差し、その交差点においてバンド分散に異常が観測されることを発見した。二つの  $\text{CuO}_2$  面間での電子のホッピングや、種々の格子振動との結合を仮定したスペクトルのシミュレーションを行うことで、バンド分散の異常を再現できることが分かった。この結果は格子振動と電子の結合が、この系では重要であることを示唆している。また理論計算により、スピン揺らぎだけではなく格子振動も高温超伝導の実現に必要であるという、今回の観測結果を支持する結果を得ることができた。
- b) UVSOR BL5U では高効率スピン分解角度分解光電子分光測定の開発を進めている。これまで Au(111) 表面バンドのラッシュバ分裂をスピン分解してイメージスペクトルを取得することに成功し、運動量空間分解能や検出効率なども既存システムを大きく上回ることも確認できている。ただし、測定時には頻繁にスピントーゲットの磁化操作をする必要があり、このままではユーザー利用を開始することは困難であることが判明した。スピンの向きをあらゆる方向に変更できるスピンマニピュレータを導入し、スピントーゲットの磁化操作を不要とすることに成功したが、スピンマニピュレータのパラメータ整備が必要となっている。パラメータの整備を完了してユーザー利用開始を目指す予定である。
- c) 角度分解光電子分光実験の高エネルギー分解能測定には、試料をどれだけ冷却できるかが重要となる。BL5U, 7U 用に開発した冷却可能な 5 軸 6 軸マニピュレータは、これまで放射光施設の光電子分光装置としては世界でもトップクラスの低温を実現している。最近、新たにソフトウェアによる熱伝導解析を導入した。新たな改良案に基づいて、現在さらなる低温化を目指して開発を進めている。

B-1) 学術論文

C. W. CHUANG, S. SOUMA, A. MORIYA, K. NAKAYAMA, A. IKEDA, M. KAWAGUCHI, K. OBATA, S. R. SAHA, H. TAKAHASHI, S. KITAGAWA, K. ISHIDA, K. TANAKA, M. KITAMURA, K. HORIBA, H. KUMIGASHIRA, T. TAKAHASHI, S. YONEZAWA, J. PAGLIONE, Y. MAENO and T. SATO, “Fermiology of a Topological Line-Nodal Compound  $\text{CaSb}_2$  and Its Implication to Superconductivity: Angle-Resolved Photoemission Study,” *Phys. Rev. Mater.* **6(10)**, 104203 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.6.104203

T. SUMI, T. SENOO, M. HORIO, S. EL MOUSSAOUI, E. NAKAMURA, K. TANAKA, A. TSUKAMOTO and I. MATSUDA, “Element-Selective Magnetization States in a  $\text{Gd}_{23}\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}$  Alloy, Probed by Soft X-Ray Resonant Magneto-Optical Kerr Effect,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **62(SB)**, 8001 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/aca3b1

T. KATO, Y. LI, T. KAWAKAMI, M. LIU, K. NAKAYAMA, Z. WANG, A. MORIYA, K. TANAKA, T. TAKAHASHI, Y. YAO and T. SATO, “Three-Dimensional Energy Gap and Origin of Charge-Density Wave in Kagome Superconductor  $\text{KV}_3\text{Sb}_5$ ,” *Commun. Mater.* **3(1)**, 30 (9 pages) (2022). DOI: 10.1038/s43246-022-00255-1

T. NAKAMURA, T. NAKAYA, Y. OHTSUBO, H. SUGIHARA, K. TANAKA, R. YUKAWA, M. KITAMURA, H. KUMIGASHIRA, K. IMURA, H. S. SUZUKI, N. K. SATO and S. KIMURA, “Surface Valence Transition in SmS by Alkali Metal Adsorption,” *Phys. Rev. B* **107(4)**, L041102 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevB.107.L041102

S. ICHINOKURA, A. HEMMI, H. CUN, K. TANAKA, R. SHIMIZU, T. HITOSUGI, T. GREBER and T. HIRAHARA, “Efficiency of Electron Doping to Monolayer Hexagonal Boron Nitride by Alkali Metals,” *Appl. Phys. Lett.* **122(7)**, 071601 (2023). DOI: 10.1063/5.0140074

I. SUZUKI, S. KAWANISHI, K. TANAKA, T. OMATA and S. TANAKA, “Experimental Identification of Atomic Orbital Contributions to SnS Valence Band Using Polarization-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Status Solidi B* **260(4)**, 2200408 (2023). DOI: 10.1002/pssb.202200408

C) 研究活動の課題と展望

開発中のスピン分解ARPESシステムは、目標としていたイメージでのスピン分解スペクトルの取得に成功し、運動量空間分解能や検出効率なども既存システムを大きく上回ることも確認できている。ユーザー利用を目指して、スピンの向きをあらゆる方向に変更できるスピンマニピュレータを導入したが、電子レンズ系のパラメータ整備に時間がかかっている。できるだけ早期にパラメータの整備を完了してユーザー利用開始を目指す予定である。

## 光化学測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

荒 木 暢（主任研究員）（2023年1月1日着任）

石原 麻由美（事務支援員）

加茂 恭子（事務支援員）

A-1) 専門領域：放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) Scanning Transmission X-Ray Microscopy (STXM) ビームラインにおける他の検出方法の検討
- b) STXM を用いた応用研究とそのための試料環境開発
- c) Resonant Soft X-Ray Scattering/Reflectivity (RSOXS/R) 及び STXM の生命科学研究への適用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Swiss Light Source と共同で AFM と STXM を組み合わせた装置の導入およびその周辺技術の検討を行なった。
- b) 上記に関係して、ユーザー及び Swiss Light Source との共同開発研究に関する打ち合わせを行った。2023年1月に着任以来、前任者（今年度クロスアポイントメント）の大東氏からの引き継ぎを行って来た。ビームライン・エンドステーションの現状と民間利用も含めたユーザーサイエンスの把握に努めつつ、ユーザー実験のサポートを行なった。
- c) 両手法を軸にした UVSOR における生命科学研究を岡崎3機関連携のもとで進めるための準備を行なってきた。1月行なった研究会では、両手法の生命科学への適用を念頭においた解説を行い、その後、個別の議論・テスト実験も行なった。また、昨年11月に日本における RSOXS/R の普及と発展を目指して、関係する放射光施設及びユーザーとこの手法をリードしている米国 Advanced Light Source の Dr. Cheng Wang 氏による講演を内容とする研究会を開催した。

B-1) 学術論文

**D. M. BUCHANAN, L. NEWSOME, J. R. LLOYD, M. KAZEMIAN, B. KAULICH, T. ARAKI, H. BAGSHAW, J. WATERS, G. VAN DER LAAN, A. N'DIAYE and V. S. COKER**, “Investigating Nanoscale Electron Transfer Processes at the Cell-Mineral Interface in Cobalt-Doped Ferrihydrite Using *Geobacter sulfurreducens*: A Multi-Technique Approach,” *Front. Earth Sci.* **10**, 799328 (2022). DOI: 10.3389/feart.2022.799328

**A. DYBOWSKA, P. F. SCHOFIELD, L. NEWSOME, R. J. HERRINGTON, J. F. W. MOSSELMANS, B. KAULICH, M. KAZEMIAN, T. ARAKI, T. J. SKIGGS, J. KRUGER, A. OXLEY, R. L. NORMAN and J. R. LLOYD**, “Evolution of the Piauí Laterite, Brazil: Mineralogical, Geochemical and Geomicrobiological Mechanisms for Cobalt and Nickel Enrichment,” *Minerals* **12**(10), 1298 (2022). DOI: 10.3390/min12101298

B-4) 招待講演

荒木 暢,「世界の軟X線イメージングの現状」,第36回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム特別企画講演「いよいよ動き出す NanoTerasu——整備状況とサイエンスの展開——」,草津市,2023年1月.

荒木 暢,「マルチプローブを用いたソフト界面解析技術～量子ビームの枠を超えたマルチプローブ実験の普及を目指して」,CIQuS 研究会,つくば市,2023年3月.

B-8) 大学等での講義, 客員

Diamond Light Source, Visiting Scientist, 2023年-.

## 岩 山 洋 士 (助教) (2010 年 4 月 1 日着任)

石原 麻由美 (事務支援員)

加茂 恭子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：軟X線分子分光, 光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線共鳴散乱法によるソフトマターのメゾスコピック構造解析
- b) X線自由電子レーザーを用いた溶液光学反応のフェムト秒実時間観測手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 共鳴軟X線散乱の開発を通して、ポリマーや液晶などを含むソフトマターのメゾスコピック領域の構造解析技術の開発を行っている。ソフトマターは様々な空間スケールで階層構造を持つ物質であり、特に数 nm から数 100 nm のメゾスコピック領域の構造が、その物質のマクロな性質を理解するうえで重要である。このようなメゾスコピック領域の構造解析法として従来X線小角散乱が広く用いられているが、非共鳴におけるX線散乱は電子密度の変調に敏感であるが、平均原子番号の近い化学種ごとの構造解析は難しい。そのため、ポリマーブレンドなどの異なる化学種の複合材に対しては、化学種を選別したメゾスコピック領域の構造解析法が開発が望まれている。共鳴軟X線散乱法は、化学種ごとに内殻共鳴エネルギーが異なることを利用し、放射光軟X線を用い化学種ごとの構造解析を可能とする。本グループでは2020年度より共鳴軟X線散乱法を実現すべく、散乱観測のための装置開発を行っている。装置の立ち上げでは、液晶分野を専門とする共同研究者らと共にキラルスメクチック液晶を用いて、従来のX線小角散乱法では観測できなかった、強誘電体、反強誘電体およびその副次相による数 nm から 10 nm の周期構造に由来する回折像の観測に成功し、本共鳴軟X線散乱法が液晶におけるメゾスコピック領域の構造を明らかにするうえで有用な測定方法であることを示した。本年度は、観測装置の高度化に取り組み、軟X線用の in-vacuum CMOS カメラを用いた検出器回転型の散乱光観測装置の設計・開発を行った。本測定器では、真空チャンバー内で散乱角 2θ 方向に検出器が可動することで、広い散乱角 1° から 60° までを観測できる。これは炭素の内殻共鳴エネルギー 285 eV (波長 4.4 nm) 付近において、散乱ベクトル 0.02 nm<sup>-1</sup> から 1.2 nm<sup>-1</sup>、空間スケールにおいて 5 nm から 300 nm の範囲で構造解析が可能なことに対応する。2023年度より立ち上げ・稼働する予定である。
- b) X線自由電子レーザー SACLA BL1 を利用した液体試料用のポンプ・プローブ法によるフェムト秒時間分解・透過型軟X線吸収分光器の開発を提案し、2020年度 SACLA 基盤開発プログラムに採択され研究を進めている。化学反応の多くは溶液内で起こり、また光合成をはじめとした光化学反応また生命現象は細胞液内でおこることを考えると、固相・気相に加え液相を研究対象に加えることは重要である。特に、軟X線領域は生命において重要な炭素、窒素、酸素元素の K 殻吸収端を含む。これまでの実験結果により高強度のポンプ光によりメンブレンが破損することが明らかになり、メンブレンを用いないマイクロ流路を用いた液厚 20~1000 nm の超薄膜フラットジェット法の開発を行った。また発光分光器の回折格子を更新し、エネルギー分解能  $E/\Delta E$  を 2000 まで向上させた。今後、超薄膜フラットジェットおよび発光分光器を用いた、ポンプ・プローブ法によるフェムト秒時間分解軟X線吸収スペクトルを実現し、溶液の光化学反応を明らかにする。

B-1) 学術論文

**A. FERTÉ, F. PENENT, J. PALAUDOUX, H. IWAYAMA, E. SHIGEMASA, Y. HIKOSAKA, K. SOEJIMA, P. LABLANQUIE, R. TAÏEB and S. CARNIATO**, “Specific Chemical Bond Relaxation Unraveled by Analysis of Shake-Up Satellites in the Oxygen Single Site Double Core Hole Spectrum of CO<sub>2</sub>,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(2)**, 1131–1146 (2022). DOI: 10.1039/d1cp03947d

**T. KANEYASU, M. HOSAKA, A. MANO, Y. TAKASHIMA, M. FUJIMOTO, E. SALEHI, H. IWAYAMA, Y. HIKOSAKA and M. KATO**, “Double-Pulsed Wave Packets in Spontaneous Radiation from a Tandem Undulator,” *Sci. Rep.* **12(1)**, 9682 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-13684-2

**K. KAWAGUCHI, T. MIYAMACHI, T. GOZLINSKI, T. IIMORI, Y. TAKAHASHI, T. HATTORI, K. YAMAMOTO, T. KOITAYA, H. IWAYAMA, O. ISHIYAMA, E. NAKAMURA, M. KOTSUGI, W. WULFHEKEL, T. YOKOYAMA and F. KOMORI**, “Layer-Resolved Magnetic Moments in N-Surfactant Assisted FeNi Ordered Alloy Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **61(SL)**, SL1001 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac66c1

**Y. TAKANISHI, F. ARAOKA and H. IWAYAMA**, “The Effect of the Structure of a Helical Nanofilament of the B4 Phase of Bent-Core Liquid Crystals on the Nano-Phase Separation Mixed with a Rod-Like Cholesteric Liquid Crystal Mixture,” *RSC Adv.* **12(45)**, 29346–29349 (2022). DOI: 10.1039/d2ra03316j

**J. J. LEE, S. KIM, H. NISHIKAWA, Y. TAKANISHI, H. IWAYAMA, C. KIM, S. W. CHOI and F. ARAOKA**, “Chiroptical Performances in Self-Assembled Hierarchical Nanosegregated Chiral Intermediate Phases Composed of Two Different Achiral Bent-Core Molecules,” *Int. J. Mol. Sci.* **23(23)**, 14629 (2022). DOI: 10.3390/ijms232314629

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

原子衝突学会学会誌編集員 (2020–).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2022年4月–2023年3月.

## 6-6 物質分子科学研究領域

### 電子構造研究部門

横山 利彦 (教授) (2002年1月1日着任)

小板谷 貴典 (助教)

山本 航平 (助教)

倉橋 直也 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))

BUTTIENS, Thomas (インターンシップ)

小林 明斗 (特別共同利用研究員)

石川 あずさ (事務支援員)

栗田 佳子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：表面磁性, X線分光学

A-2) 研究課題：

- a) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発と不均一触媒その場観察への応用
- b) X線磁気円二色性などを用いた磁性薄膜の磁気構造解析
- c) X線吸収分光を用いた機能合金の局所構造と熱的性質

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) SPring-8 BL36XU で我々が開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置により不均一触媒の反応進行中のオペランド観測を行っている。本設備は NEDO 燃料電池プロジェクトにより導入され、固体高分子形燃料電池 (PEFC) 電極触媒の *in situ* 測定を行っていたが、NEDO 終了後は、より一般的な不均一触媒等について対象を拡げて研究を遂行しているものである。
- b) 分子研シンクロトン放射光施設 UVSOR-III BL4B を用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法 (XMCD) を共同利用公開し、様々な磁性薄膜の磁気特性検討について国内外との共同研究を広く実施している。また、磁性薄膜の原子層毎の磁性を解析するべく軟X線反射率測定技術開発を行っているところである。
- c) X線吸収分光を用いて、強磁性などの機能を発現する合金の局所構造と熱的性質を理論計算を含めて検討している。

B-1) 学術論文

**T. YOKOYAMA**, "Metallic Bonds and Thermal Vibration in Brass," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 3413–3419 (2023). DOI: 10.1039/D2CP05035H

**K. KAWAGUCHI, T. MIYAMACHI, T. GOZLINSKI, T. IIMORI, Y. TAKAHASHI, T. HATTORI, K. YAMAMOTO, T. KOITAYA, H. IWAYAMA, O. ISHIYAMA, E. NAKAMURA, M. KOTSUGI, W. WULFHEKEL, T. YOKOYAMA and F. KOMORI**, "Layer-Resolved Magnetic Moments in N-Surfactant Assisted FeNi Ordered Alloy Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**(SL), SL1001 (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac66c1

**Y. YAMADA, K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA**, “Stacking of a Cofacially Stacked Iron Phthalocyanine Dimer on Graphite Achieved High Catalytic CH<sub>4</sub> Oxidation Activity Comparable to That of pMMO,” *JACS Au* **3**, 823–833 (2023). DOI: 10.1021/jacsau.2c00618

**K. YAMAMOTO, T. TSUYAMA, S. ITO, K. TAKUBO, I. MATSUDA, N. PONTIUS, C. SCHÜSSLER-LANGEHEINE, M. MINOHARA, H. KUMIGASHIRA, Y. YAMASAKI, H. NAKAO, Y. MURAKAMI, T. KATASE, T. KAMIYA and H. WADATI**, “Photoinduced Transient States of Antiferromagnetic Orderings in La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>FeO<sub>3</sub> and SrFeO<sub>3-δ</sub> Thin Films Observed through Time-Resolved Resonant Soft X-Ray Scattering,” *New J. Phys.* **24(4)**, 043012 (2022). DOI: 10.1088/1367-2630/ac5f31

**Y. ZHANG, T. KATAYAMA, A. CHIKAMATSU, C. SCHÜSSLER-LANGEHEINE, N. PONTIUS, Y. HIRATA, K. TAKUBO, K. YAMAGAMI, K. IKEDA, K. YAMAMOTO, T. HASEGAWA and H. WADATI**, “Photo-Induced Antiferromagnetic-Ferromagnetic and Spin-State Transition in a Double-Perovskite Cobalt Oxide Thin Film,” *Commun. Phys.* **5(1)**, 50 (2022). DOI: 10.1038/s42005-022-00823-4

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**H. T. FUJII, N. SAKAGUCHI, K. ONA, F. URAGUCHI, Y. HAYANO and T. YOKOYAMA**, “Low Thermal Expansion at Cryogenic Temperature in Fe<sub>39-x</sub>Co<sub>49+x</sub>Cr<sub>10</sub>Ni<sub>2</sub> Alloy Used for Astronomical Telescopes,” *Proc. SPIE, Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation V*, 1218806 (2022). DOI: 10.1117/12.2626196

B-3) 総説、著書

高木康多, 横山利彦, 「大気圧硬X線光電子分光による燃料電池電極の触媒反応分析」, *放射光*, **35(3)**, 191–199 (2022).  
**S. YAMAMOTO, Y. TAKAGI, T. KOITAYA, R. TOYOSHIMA, M. HORIO, I. MATSUDA, H. KONDOH, T. YOKOYAMA and J. YOSHINOBU**, “Materials Science Research by Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy Systems at Synchrotron Radiation Facilities in Japan: Applications in Energy, Catalysis, and Sensors,” *Synchrotron Radiat. News* **35(3)**, 19–25 (2022). DOI: 10.1080/08940886.2022.2082168

B-4) 招待講演

横山利彦, 「燃料電池のその場X線光電子分光と次世代放射光への期待」, 触媒学会次世代放射光WG 公開シンポジウム, 仙台, 2022年6月.

横山利彦, 「雰囲気制御硬X線光電子分光と燃料電池・触媒反応その場観察への応用」, 2022年度立命館大学SRセンター研究成果報告会, 草津, 2022年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会会長 (2021.10–2023.9).

日本放射光学会評議員 (2020–2022).

触媒学会次世代放射光ワーキンググループ委員 (2021–2022). (小坂谷貴典)

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

広島大学 放射光科学研究センター協議会委員 (2020-).

北海道大学触媒研究所 触媒科学計測共同研究拠点運営委員会委員 (2022-2023).

その他

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「マテリアルの高度循環のための技術 スポーク機関」業務主任者 (2021-2031).

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「運営機構横断領域(物質・材料合成)」業務主任者 (2022-2031).

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「液体を反応場とした動的オペランド硬X線光電子分光システムの開発」(代表: 横山利彦), 小坂谷貴典(研究分担者), 山本航平(研究分担者) (2021年度-2023年度).

科研費基盤研究(C), 「オペランド分光測定による二酸化炭素の電気化学還元反応機構の解明」, 小坂谷貴典 (2022年度-2024年度).

科研費若手研究, 「共鳴X線磁気反射率測定による磁性体多層膜の内部構造の解明」, 山本航平 (2021年度-2023年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降, 磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして, 高磁場極低温X線磁気円二色性(UVSOR)や紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の発明, 広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法によるインバー等磁性合金の熱膨張などで成果を上げてきた。2011年度から, SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ 雰囲気制御型硬X線光電子分光の開発を行い, 2017年度には完全大気圧での光電子分光観測に世界で初めて成功した。光電子分光は, 燃料電池中の各構成成分の電位を電極なしに観測可能な有効手法であることを示し, 今後もこれを中心課題に据えた研究を推進する。さらに, 2013年度からは放射光やX線自由電子レーザーを用いた(超)高速時間分解X線吸収法の開発的研究を行ってきた。2022年度は, SPring-8を用いた雰囲気制御光電子分光等を用いた表面化学反応研究, UVSORを利用した共鳴X線磁気散乱による磁性薄膜解析, KEK-PFを用いた合金のEXAFS局所構造解析等を行った。本年度は2022年8月に小坂谷助教が転出, 2023年4月に山本助教が転出(予定), 2022年12月に倉橋特任助教が着任, もう1名の特任助教を公募中であり, 人の移動が激しかった。退職まで3年であるが, 非弾性共鳴X線散乱等を視野に入れた新たな展開を検討中である。

## 杉本 敏 樹 (准教授) (2018年5月1日着任)

櫻井 敦教 (助教)  
斎藤 晃 (特任研究員)  
市井 智章 (特任研究員)  
高橋 翔太 (特任研究員)  
鶴岡 和幸 (特任専門員)  
佐藤 宏祐 (大学院生)  
林 仲秋 (大学院生)  
野口 直樹 (大学院生)  
望月 達人 (大学院生)  
金 成翔 (大学院生)  
吉澤 龍 (大学院生)  
志村 真希 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学，分光学，機能物性化学，表面界面科学

A-2) 研究課題：

- a) メタン活性化光触媒反応系における新奇な水・金属助触媒効果の発見
- b) 高感度ラマン分光計測法の開発と電子非共鳴・表面プラズモン共鳴から脱却した表面分子吸着系の汎用的ラマン観測の実現
- c) 高次非線形分光法の開発と埋没界面フォノン・分子観測への応用
- d) 二次非線形極微分光法の開発と金属ナノギャップにおける局所・非局所非線形光学応答現象の発見

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンを光により活性化させ、化学的により付加価値が高い分子に変換させる光触媒技術は持続可能な社会の実現に向けて重要な化学技術である。我々は、水蒸気圧力を制御して水分子の吸着量を第一層吸着から多層吸着（10層程度）まで系統的に変化させながら光触媒によるメタン転換反応を調べたところ、水分子吸着層の厚さが二分子層程度の時にメタンの非酸化カップリング（ $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ）によるエタン生成効率が顕著に増大することを見出した。このメタンカップリングの反応式には水分子が露わには関与しないため、この現象の分子起源を探るべく、水分子同位体（ $\text{D}_2\text{O}$ ）を用いたメタン転換光触媒過程のオペランド赤外分光測定を行った。その結果、吸着水分子は光触媒反応中に水酸基ラジカルとなり、それがメタンから水素をバリアレスに引き抜きメチルラジカルを効率的に生成させ（ $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HDO}$ ）、そのメチルラジカル同士のカップリングによりエタン生成反応が誘起されている（ $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ）事を突き止めた [Sato *et al.*, *Communications Chemistry* **6**, 8 (2023)]。また、我々は、Pt や Pd などの種々の金属助触媒を用いてメタン活性化光触媒反応を系統的調べ、更に表面反応場のオペランド赤外分光計測を行うことにより、担持する金属種に依存してメタンと水の混合系における完全酸化種・部分酸化種の生成（反応選択性）が大きく変調され、さらに金属助触媒が正孔を補足し酸化されることを明らかにした。一般に、光触媒分野において金属助触媒は光誘起電子を補足し還元反応を促進することが想定されている。したがって、我々は、還元反応場としての従来の定説を超えて金属助触媒が酸化反応場としても機能していることを世界初で見出した [Sato *et al.*, 論文投稿中]。

- b) 二つの光の差周波の喰りによって分子振動を共鳴励起（強制振動）させる非線形ラマン分光法に着目し、MHz 高繰り返しフェムト秒レーザーをベースとして時間的に非対称なパルス波形の成形とパルス遅延の精密制御を導入することで、電子共鳴あるいはプラズモン共鳴を用いて信号増大させることができない表面吸着分子系についても汎用的かつ高感度にラマン活性モードの観測を可能とする新しい界面非線形分子分光法を開発した。この新規方法論により、三次非線形ラマン分光法を表面界面系に適用する際に問題となるバルク由来の非共鳴バックグラウンド信号を4桁以上低減させることが可能となった。これにより、我々は代表的な金属・絶縁体の表面分子系として Pt(111)・Au(111)・SiO<sub>2</sub>(0001) 基板表面に吸着した水分子の超薄膜やサブナノメートル薄さの自己組織化単分子膜の計測に成功した [論文2 報準備・投稿中, Haruyama *et al.*, *Vac. Surf. Sci.* **65**, 355 (2022)]。とりわけ、水分子超薄膜系においては、協同的な水素結合揺らぎに起因するラマン活性モードの観測・解析から 100 K ~ 150 K の温度領域においてアモルファスの水素結合ネットワークが結晶化する挙動を捉えることに成功し、自己組織化単分子膜においても集合構造の違いに起因した低振動数・高振動数ラマン活性モードを捉えることに成功した [Ichii *et al.*, 論文投稿中]。
- c) 和周波発生振動分光法に代表される二次非線形分光法は空間反転対称性が破れたドメインに選択的な計測手法であり、表面界面観測に広く用いられている。しかし、振動励起に赤外光を用いるため、赤外光が透過しない“物質に埋没した界面”の観測には適用できない。これを克服するため、物質中を透過する二つの光の差周波の喰りで分子振動を共鳴励起（強制振動）させ、それを第二高調波でコヒーレントにアップコンバージョンさせる四次非線形光学過程に基づく振動分光法を展開し始めている。特に、この手法を用いて、空間反転対称性が無い水晶 (SiO<sub>2</sub>) 薄膜の観測に透過配置と反射配置でそれぞれ成功し、その強度比から、その信号光が二次と三次のカスケード過程に由来するものではなく、四次非線形光学過程に由来するものであることの確証を得た。また、バルク水晶に埋没した界面振動モードの観測に成功した [Yoshizawa *et al.*, 論文準備中]。
- d) 走査トンネル顕微鏡と和周波発生振動分光法を組み合わせ、水分子吸着系の水素結合ネットワークにおいて機能発現のカギを握る重要な構造情報である“水分子の配向 (水素の H-up・H-down 配置)”を高い空間分解能で観測する二次非線形極微分光法 (探針増強和周波発生振動分光法) の開発に世界に先駆けて取り組んでいる。その要素技術として、①先端形状を制御したプラズモニック Au ナノ探針の作成 [Mochizuki *et al.*, 論文準備中], 及び②光の回折限界以下のナノ探針先端領域からの STM 発光及び探針増強ラマン信号の検知, に成功してきた。現在、我々は数 10MHz オーダーの高繰り返しレーザー光源を用いた赤外波長可変 OPO システムとの融合を経て、可視域から中赤外領域にわたる幅広い波長領域において Au ナノ探針 - Au(111) 基板間のナノギャップにおける二次非線形光学応答の計測に成功するに至った。その結果、プラズモン共鳴に有利な可視域よりもむしろ赤外領域の光入射においてナノギャップから強く第二高調波が発生するという特異な近接場非線形光学応答を見出した [Takahashi, Sakurai *et al.*, 論文準備中]。この特異な近接場非線形光学応答を把握し制御・高度利活用することにより、現在、ナノギャップに配置した種々のモデル分子の近接場和周波発生 (振動共鳴) 信号の検出にも成功し始めている [Sakurai *et al.*, 論文準備中]。

#### B-1) 学術論文

**H. SATO, A. ISHIKAWA, H. SAITO, T. HIGASHI, K. TAKEYASU and T. SUGIMOTO**, “Critical Impacts of Interfacial Water on C-H Activation in Photocatalytic Methane Conversion,” *Commun. Chem.* **6(1)**, 8 (2023). DOI: 10.1038/s42004-022-00803-3

**J. HARUYAMA, T. SUGIMOTO and O. SUGINO**, “First-Principles Study for the Structures of Pt(111)/H<sub>2</sub>O Adsorption Layer,” *Vac. Surf. Sci.* **65(8)**, 355–360 (2022). DOI: 10.1380/vss.65.355 (in Japanese)

B-3) 総説, 著書

**M. YAMAUCHI, H. SAITO, T. SUGIMOTO, S. MORI and S. SAITO**, “Sustainable Organic Synthesis Promoted on Titanium Dioxide Using Coordinated Water and Renewable Energies/Resources,” *Coord. Chem. Rev.* **472**, 214773 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214773

B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「実触媒科学と表面科学を融合させるオペランド分光研究の挑戦」, 触媒学会若手会「第33回フレッシュマンゼミナール」, オンライン開催, 2022年5月.

杉本敏樹, 「和周波発生振動分光法で拓く物質表面界面における水分子の特異構造・機能物性化学」, 三井化学分析センター技術交流会, 千葉, 袖ヶ浦, 2022年11月.

杉本敏樹, 「固体表面水分子凝集系の構造物性に迫る非線形振動分光」, 量子科学技術研究開発機構セミナー, 奈良, 2023年2月.

**T. SUGIMOTO**, “Elucidation of H-up/H-down Orientation of Water Molecules in Interfacial Hydrogen-Bond Network: Non-Linear Molecular Spectroscopy of Water Adsorbed on Metal Surfaces,” 18<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2022), Online, June 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018–).

分子科学会運営委員 (2020–).

学会の組織委員等

8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019–2024).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2023, Conference vice Chair (2019–2024).

表面界面スペクトロスコープ 2022研究会主催 (2022).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術調査官 (2021–2023).

JST 研究開発戦略センター (CRDS) 材料科学分野俯瞰ワークショップグループリーダー (2023).

その他

分子科学若手の会夏の学校分子科学研究所対応者 (2018–).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月.

B-9) 学位授与

佐藤宏祐, 「オペランド分光計測に基づく光触媒メタン転換反応の微視的メカニズム解明」, 2023年3月, 博士(理学).

## B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「高感度非線形ラマン分光法による物理吸着水素分子の極低温量子ダイナミクスの直接観察」,杉本敏樹(2021年度-2022年度).

科研費基盤研究(A),「新原理高次非線形分光法で拓く未踏の電気化学固液ナノ界面水研究」,杉本敏樹(2022年度-2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「原子スケール極微和周波分光法の開発と界面水分子の局所配向イメージングへの応用展開」,杉本敏樹(2019年度-2022年度).

科学技術振興機構CREST研究(受託研究),「in-situ 高次非線形分光によるアップサイクリング反応場観測」(代表:斎藤 進),杉本敏樹(共同研究者)(2022年度-2027年度).

早稲田大学環境省委託事業「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」(受託研究),「革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発(非在来型触媒反応による次世代プロセス開発と学理構築)」(代表:関根 泰),杉本敏樹(共同実施者)(2022年度-2029年度).

## C) 研究活動の課題と展望

表面界面系の分子計測法の限界突破を目指し、従来の手法では困難であった「①プラズモン共鳴・電子共鳴が利用できない表面界面少数分子系に対しても汎用的に振動分光計測を可能とする新しい非線形分光計測法の開発」、並びに「②光の回折限界以下のナノスケールで表面界面分子系の観測を可能とする新たな極微非線形分光法の開発」に従事してきた。また、こうした地道かつ先進的な手法開発・挑戦と同時平行的に、「③光触媒微粒子をはじめとする複雑な実材料系の表面界面分子科学現象の開拓」にも取り組んできた。2018年5月に当研究室が発足してからの4年間において、これら3つの基軸で挑戦してきた分野先導的な試みは芽を出し大きく開花しつつあり、現在、それぞれにおいて相当規模の競争的資金の獲得と共に共同研究もすすんできている。

今後は、これまで独立に挑戦してきたこれら3つの取り組みをさらに高度に融合させていくことにも注力し、従来の実験手法で開拓・解明が困難であった未踏の表面界面系領域や実材料系・複雑系界面の分子科学を力強く開拓する。また、それと同時並行的に、このような先端的な計測研究を産学官緊密連携の下で大きく発展・応用させることにより、『表面界面エンジニアリング』・『界面分子戦略』に基づく革新的な材料創製・新技術創出に向けた大きな原動力・研究潮流を作り出し、環境・エネルギー分野をはじめとし人類が直面する重要な社会課題の解決に貢献する。

## 分子機能研究部門

平 本 昌 宏 (教授) (2008年4月1日～2023年3月31日)\*)

伊澤 誠一郎 (助教)

足立 和宏 (研究員 (派遣))

藪谷 和樹 (研究員 (派遣))

小倉 康子 (事務支援員 (派遣))

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- ドナー／アクセプター接合を利用したフォトンアップコンバージョンと低電圧駆動有機 EL
- ドーピング有機単結晶基板の開発
- タンデム水平接合有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- フォトンアップコンバージョン (UC) は長波長の光を短波長に変換する技術で，低エネルギー光の有効利用や近赤外イメージングなどへの応用が期待されている。今回，有機半導体ドナー (D) /アクセプター (A) 界面で有機太陽電池の電荷分離・再結合原理を応用した新原理の UC を実現した。発光体としては三重項消滅材料として知られるルブレン，感光体としては近赤外光を吸収するノンフラーレンアクセプタを用い，積層して D/A 界面をもつ 2 層膜を形成した。目に見えない近赤外 LED 光 (太陽光強度の 1/10 程度) を，2% 程度の量子効率で，目視可能な黄色の高輝度発光に変換するフレキシブル薄膜を実現できた。原理は，まず吸収した近赤外光を D/A 界面で HOMO オフセットを利用し電荷分離して，スピニングランダムな自由電荷を生成する。それらが再結合する際に界面で電荷移動 (CT) 状態を経て，三重項励起子を生成する。その後，三重項消滅を経てルブレンからの S1 発光が観測される。本手法は，全固体であり，重原子効果による項間交差が必要ないため希少金属，有害元素が不必要，という利点を持つ。このアップコンバージョン過程を有機 EL に応用し，その効率を向上させた結果，乾電池 1 本分の電圧でディスプレイ並みの明るさで赤色発光できる，世界最小電圧で駆動する有機 EL の開発に成功した。さらに最近，この UC 発光を，新たな材料系に展開し，超低電圧駆動の青色有機 EL を開発した。用いた材料系は，青色発光体・ドナー材料はアントラセン誘導体，アクセプター材料はナフタレンジイミド誘導体，蛍光ドーパントはペリレン誘導体である。この青色 UC-OLED は 462 nm (2.68 eV) にピーク波長をもつ EL 発光を示した。このデバイスは，光エネルギーに相当する電圧の約半分程度である 1.26 V から発光が開始し，1 cd/m<sup>2</sup> には 1.47 V，100 cd/m<sup>2</sup> には 1.97 V で到達するという超低電圧での青色発光を示した。その結果，1.5 V の乾電池を 1 本つなぐだけで青色発光が観測できるデバイスの開発に成功した。
- 熱拡散法によって，ルブレン単結晶へアクセプター (F4-TCNQ) をドーピングする初の試みを行った。単結晶表面に F4-TCNQ を 2 nm または 20 nm 蒸着し，真空中 60 °C で加熱すると加熱時間 30 分以内で拡散が完了し，ルブレン単結晶の厚さ (c 軸) 方向の比伝導度は，1 × 10<sup>-7</sup> から 2 × 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> に 10 万倍以上増大し，60 Acm<sup>-2</sup> に達する非常に大きな電流を流すことができた。これはホール濃度が 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> から 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> まで増大したためである。ドーピン

グ効率は最大 55% が得られた。今後、この低抵抗ドーピング有機単結晶基板の上に、太陽電池、トランジスタなどの有機デバイスを作製することを考えている。

- c) 最近、我々は、電子とホールを基板に対して水平方向に取り出す「水平交互接合」という、有機太陽電池のための新しい接合構造を提案した。今回、高速移動度を示す、C8-BTBT（ホール移動度：43 cm<sup>2</sup>/Vs）と PTCDI-C8（電子移動度：1.7 cm<sup>2</sup>/Vs）を積層した 2 層セルを作製し、1.8 cm という驚異的な水平接合距離で太陽電池動作できた。トラップが無輻射再結合を引き起こすことによって、可能な水平距離を決めていることが分かった。さらに、水平接合ではマルチタンデム化によって光電流が増大していくことを実証し、タンデム水平セルによって入射光全てを吸収利用できることを証明した。また、ドーピングによるセル特性の向上にも成功した。

#### B-1) 学術論文

**S. IZAWA, M. MORIMOTO, S. NAKA and M. HIRAMOTO**, “Spatial Distribution of Triplet Exciton Forming from Charge Transfer State at Donor/Acceptor Interface,” *J. Mater. Chem. A* **10(37)**, 19935–19940 (2022). DOI: 10.1039/d2ta02068h

**H. UENO, D. KITABATAKE, H. LIN, Y. MA, I. JEON, S. IZAWA, M. HIRAMOTO, F. MISAIZU, S. MARUYAMA and Y. MATSUO**, “Synthesis of Neutral Li-Endohedral PCBM: An n-Dopant for Fullerene Derivatives,” *Chem. Commun.* **58(73)**, 10190–10193 (2022). DOI: 10.1039/d2cc03678a

**Y. SAKAMOTO, S. IZAWA, H. OHKITA, M. HIRAMOTO and Y. TAMAI**, “Triplet Sensitization via Charge Recombination at Organic Heterojunction for Efficient Near-Infrared to Visible Solid-State Photon Upconversion,” *Commun. Mater.* **3(1)**, 76 (2022). DOI: 10.1038/s43246-022-00300-z

#### B-3) 総説、著書

**M. HIRAMOTO**, “Organic Photocurrent Multiplication,” *Series; Electronic Materials: Science & Technology*, Springer Nature, 225 pages (2023).

伊澤誠一郎, 森本勝大, 「世界最小電圧で発光する有機ELの開発」, *クリーンエネルギー*, **5**, 33 (2022).

伊澤誠一郎, 森本勝大, 「乾電池 1 本で高輝度発光する有機ELの開発」, *月刊機能材料*, **8**, 28–35 (2022).

#### B-4) 招待講演

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 有機太陽電池研究コンソーシアム定例研究会「次世代太陽電池と有機太陽電池の可能性」, 京都, 2022年11月.

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 高分子学会有機エレクトロニクス研究会「カーボンニュートラル実現に向けた有機薄膜太陽電池の新展開」, 広島, 2022年12月.

平本昌宏, 「新しいフェーズに入った有機太陽電池」, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (OME), 日間賀島, 南知多町 (愛知), 2023年1月.

平本昌宏, 「有機半導体光電変換デバイスの発展と未来」, 応用物理学会 2023年春季学術講演会シンポジウム「有機半導体デバイスの現在・過去・未来：光電変換を中心として」, 東京, 2023年3月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を利用した光機能・デバイスの創出」, *Material Science Seminar 2022*, 仙台, 2022年5月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を舞台にした高効率光エネルギー変換」, *InterOpto2022*, 東京, 2022年6月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での電荷移動状態を利用した光アップコンバージョン」,第24回分子性固体オンラインセミナー,オンライン開催,2022年8月.

**M. HIRAMOTO**,“Carrier generation in high-mobility organic semiconductors,” 13<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022), Tokyo (Japan), December 2022.

**S. IZAWA**,“Efficient Interfacial Upconversion Emission in Organic Semiconductor Devices,” 12<sup>th</sup> International Symposium on Organic Molecular Electronics, Tokyo, May 2022.

**S. IZAWA**,“Efficient Solid-State Photon Upconversion Enabled by Triplet Formation at Organic Semiconductor Interface,” 241<sup>st</sup> Meeting of the Electrochemical Society, Vancouver (Canada), May 2022.

#### B-5) 特許出願

PCT/JP2022/016598,「有機EL素子」,伊澤誠一郎,平本昌宏,森本勝大,中 茂樹(自然科学研究機構,富山大学),2022年.

#### B-6) 受賞,表彰

**S. IZAWA**, *Journal of Materials Chemistry A*, Emerging Investigators (2022).

伊澤誠一郎,自然科学研究機構若手研究者賞(2022).

伊澤誠一郎,分子科学研究奨励森野基金(2022).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会常任幹事 編集・企画担当(2020-). (伊澤誠一郎)

応用物理学会 Multidisciplinary Young Researcher Chapter 副代表(2020-). (伊澤誠一郎)

学会の組織委員等

Korea-Japan Joint Forum (KJF)—Organic Materials for Electronics and Photonics, Organization Committee Member (2003-).

学会誌編集委員

*Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design*, Springer Editor (2020–2021).

*Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design*, Springer Editor (2020–2021). (伊澤誠一郎)

Special Issue “Organic Solar Cell and Optoelectronic Functional Materials,” *Materials* Co-Guest Editor (2020-). (伊澤誠一郎)

競争的資金等の領域長等

NEDO 先導研究プログラム/エネルギー・環境新技術先導研究プログラム「高効率シースルー有機薄膜太陽電池を用いた革新的発電窓の研究開発」研究開発推進委員会委員長(2021.4–2023).

#### B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A)(公募研究),「動的エキシトンを利用した新原理フォトンアップコンバージョン」,伊澤誠一郎(2021年度–2022年度).

科研費若手研究,「有機半導体界面でのスピン反転機構を利用した光機能の創出」,伊澤 誠一郎(2022年度-2023年度),  
科学技術振興機構さきがけ研究,「界面アップコンバージョンが可能とする革新的光変換」,伊澤誠一郎(2021年度-2022年度),

科研費基盤研究(C)(一般),「優れたn型半導体特性を実現するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発」(代表:高橋雅樹),平本昌宏(研究分担者),伊澤誠一郎(研究分担者)(2021年度-2023年度),

#### C) 研究活動の課題と展望

平本は, 研究員1名を雇用し, 「有機単結晶エレクトロニクス」, 「水平接合有機太陽電池の開発」の研究を推進している。伊澤助教は, 「有機薄膜によるフォトンアップコンバージョンと低電圧駆動有機ELデバイスに関する研究」を推進し, 研究室の柱になっている。静岡大, 富山大, 東京理科大, 等と共同研究し, 多くの論文が掲載されている。多数の受賞, JST さきがけ研究者への選出, *Nature Photonics* への論文掲載など, 着実に独立した研究者への道を歩み, 2023年1月1日付けで, 東京工業大学フロンティア材料研究所の准教授として転出した。平本は, *Springer Nature* に, “Organic Photocurrent Multiplication” のタイトルで英語本の執筆を完了しており, 今年中に出版予定である。平本は2023.3.31付けで定年退職となるため, 平本グループの装置類を, 主に, 伊澤助教の転出先である東工大に移設し, 3月初めに全ての装置類の譲渡, 廃棄が完了した。

\*) 2023年3月31日定年退職

## 西村 勝之 (准教授) (2006年4月1日着任)

横田 光代 (事務支援員)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴，構造生命科学

A-2) 研究課題：

- a) 安定同位体非標識脂質分子の<sup>13</sup>C信号帰属に資する新規固体NMR測定法の開発
- b) 固体NMRを用いたプリオンフラグメントと脂質膜の特異的相互作用の解析
- c) クマムシ由来高耐熱性タンパク質の固体NMRを用いた構造解析
- d) 固体NMRによる糖鎖脂質含有脂質二重膜上で誘起されるアミロイドβの会合状態の解析
- e) 固体NMRによる有機分子材料の解析
- f) 独自固体NMRプローブのための要素技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 脂質二重膜の構成脂質分子に関して天然存在比安定同位体<sup>13</sup>Cを観測して，高い分子運動性を示す液晶相における脂質分子の<sup>13</sup>C信号帰属に資する新規固体NMR測定法の開発を試みた。脂質分子と同様な運動性を有する有機低分子を参照試料として，同測定法を適用し，有効性の確認まで完了している。さらに信号重複が激しい部位に関して正確な信号帰属を達成するため，上記の新規測定法の拡張版を検討中である。
- b) ヒトプリオン病は，生体中に存在する正常型のプリオンタンパク質(PrP<sup>C</sup>)の高次構造がβシートリッチな感染型(PrP<sup>Sc</sup>)に変換され，不溶性アミロイド線維が形成され発症すると考えられている。本研究では同タンパク質の構造転移機構の解明を最終目的としている。全長ヒトプリオンと同様な脂質結合活性を有し，細胞毒性が報告されている106から126残基に相当するPrP(106-126)が，PrPの構造転移が示唆されている細胞膜表面のカベオラの主要脂質成分を単純化したGM1含有リポソームに結合したプロテオリポソームに関して，1D<sup>13</sup>C固体NMRによる解析を行った。現在測定結果の解析，検討を行っている。本研究は国立感染症研究所の谷生道一博士との共同研究である。
- c) クマムシは特徴的な乾眠メカニズムを有し，乾眠状態で数十年生存することが可能である。これには，クマムシ固有のタンパク質が関与していると考えられているが，その詳細は不明である。クマムシの中で構成タンパク質の内，良く研究されている熱耐性が非常に高いsecretory abundant heat soluble (SAHS)タンパク質の乾燥状態での分子構造を固体NMRを用いて解析することを試みた。本研究は，名古屋市立大学佐藤匡史准教授，矢木宏和准教授グループと分子研加藤晃一教授のグループとの共同研究である。改良型試料調製法により調製した特定残基のみ<sup>13</sup>C全安定同位体標識したSAHSタンパク質試料，さらに複数の変異体型同タンパク質試料に2次元<sup>13</sup>C同種核間相関固体NMR測定法などを適用し，信号帰属を完了した。さらに同タンパク質の二次構造変化の検証を完了した。
- d) これまでアルツハイマー型認知症の発症への関与が示唆されるアミロイドβ(Aβ)の糖鎖脂質GM1含有脂質二重膜上での固体NMRを用いた構造解析を行ってきた。同研究の学術論文の投稿において，同タンパク質と脂質膜の直接的な相互作用の固体NMRによる解析結果の要求が生じたため，paramagnetic relaxation enhancement (PRE)を用いた方法で，以前行った手法とは異なるアプローチでAβが脂質膜面に存在していることを実証する実験を行い，その立証に成功した。

- e) 分子科学研究所の瀬川泰知准教授のグループで独自に合成された有機分子の状態解析を固体 NMR を用いて行っている。<sup>1</sup>H 核が少ないことから天然存在比同位体観測による構造同定は有効な手法が限られており、十分な情報が得られていない。現在、<sup>13</sup>C 核を中心に他核種の検討も行っている。
- f) 現在使用している Bruker 社製分光器, および周辺機器と完全互換性を有する独自の固体 NMR プロープの開発を行ってきた。本プロープでは、試料管回転モジュール, および回転検出用の光電圧変換モジュールの 2 部品のみ同社製部品を使用した。全ての部品を独自モジュールに置き換えるため、スピニングモジュール, および回転検出用の光電圧変換モジュールの開発を行っている。自作のスピニングモジュールは、メーカー純正の自動回転コントローラーを用いて同社市販品と同一の最高回転周波数を達成した。更に、自作のマニュアル回転コントローラーで独自の圧力変数を用いることにより市販品の最高回転周波数を超える周波数で安定的に回転可能であるところまで確認を完了した。しかし、著しい高速回転テストを行った際、クラッシュして一部部品が破損したため、市販品を超える高速域での回転安定性の向上, および更なる最高回転周波数の向上をめざして 2 種類の改良版の再設計しテストを行った。再度のクラッシュの後、独自に達成した回転周波数領域では、市販の試料管の材料であるジルコニアの材料強度が不足していることが判明した。このため、より高強度な材料を用いた試料管を作成しない限り、遠心力による試料管の破壊が生じることが判明した。現在、これまでと同様の完全互換版と独自仕様の 2 種類の異なる設計でスピニングモジュールの開発を進めている。

#### B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 講義「機能生体分子科学」, 2023 年 1 月.

#### C) 研究活動の課題と展望

独自開発プロープの全ての部品を独自設計品に置き換えるためのモジュール開発も進んでおり、残り 2 つとなった。過去 2 年程、最難関のスピニングモジュールの開発を行ってきたが、遂に純正コントローラーを用いて市販品と同じ最高回転周波数を達成することができた。さらに市販品を超えた最高回転周波数を独自条件で達成できた。現状の設計で、同一試料管外径で世界最高速を達成している。しかし、独自に達成した高回転速度域では試料管の素材であるジルコニアの材料強度が不足していることが判明した。このため、より高い強度を持つ素材を用いて市販品と同一形状の試料管を作成する必要がある。更なる回転周波数の向上は可能であるが、元々市販品と完全互換のスピニングモジュールの開発を行ってきたため全て独自に作成するのであればより効率を追求したオリジナルの試料管, およびスピニングモジュールの開発を行う方が良く、開発を完全オリジナルと互換版の 2 つに分けて行う予定である。これまで何年間か、上述のような性質の異なる全ての作業を一人で行ってきたが、生産性に限界があり、特に新規試料の調製初期段階では多くの地道な作業が必要である為、試料調製を担う有能なスタッフを渴望しているが、良い人材確保が難しい状況である。

## 小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日～2022年5月31日)\*)

竹入 史隆 (助教)  
内村 祐 (大学院生)  
岡本 啓 (大学院生)  
泉 善貴 (大学院生)  
楠本 恵子 (大学院生)  
今井 弓子 (技術支援員)  
久保田 亜紀子 (技術支援員)  
神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域：無機固体化学, 固体イオニクス, 電気化学, 蓄電・発電デバイス

A-2) 研究課題：

- a) H<sup>-</sup> 導電性化合物の物質探索
- b) H<sup>-</sup> 導電性化合物のイオン導電機構解析
- c) H<sup>-</sup> のイオン導電現象を利用した新規イオニクスデバイスの創成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) H<sup>-</sup> 導電体の物質探索では、これまで主な探索対象としていた酸水素化物から、酸素を含まない複合アニオン水素化物や金属水素化物へと探索対象を拡げた。新たに発見した水素化硫化物  $\text{La}_4\text{H}_3\text{S}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) は、400 °C で 1 mS/cm に達するイオン導電率を示すだけでなく、大気下での化学安定性を獲得した。蛍石構造をとる金属水素化物では、独自の合成指針によって電子伝導性の抑制に成功し、室温～100 °C において固体電解質として機能することを実証した。また、電極への応用を見据えた水素・電子混合導電体の物質探索では、非加熱合成プロセスであるメカノケミカル法を適用することによって  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  中の H<sup>-</sup> の固溶限界を拡張することに成功し、イオン導電性が向上する傾向を捉えた。また、スパッタ法により成膜した同物質の多結晶膜の組成を確認し、遷移金属酸水素化物の直接成膜に初めて成功した。
- b) 相転移によって H<sup>-</sup> 超イオン導電性が発現する  $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$  について、核密度分布解析から超イオン導電状態における H<sup>-</sup> 拡散経路を調べた結果、新たな格子間位置への H<sup>-</sup> の部分占有と周囲の元素と関連した異方的な熱振動を確認した。いずれも相転移によって H<sup>-</sup> の拡散機構が変化したことを示唆している。
- c) 上記の  $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$  を固体電解質として用いた新規電気化学デバイスの開発をおこなっている。これまで、焼結密度の低さ (~70%) が主要な課題のひとつであったが、新たに導入したホットプレスを用いることで、密度が 90% 超の焼結体の作成が可能となった。また、焼結密度の違いによって導電率の温度依存性が変化することも捉えており、固体電解質応用に向けた新たな研究方針が得られた。

B-1) 学術論文

**H. W. T. MORGAN, T. YAMAMOTO, T. NISHIKUBO, T. OHMI, T. KOIKE, Y. SAKAI, M. AZUMA, H. ISHII, G. KOBAYASHI and J. E. MCGRADY**, “Sequential Pressure-Induced B1–B2 Transitions in the Anion-Ordered Oxyhydride  $\text{Ba}_2\text{YHO}_3$ ,” *Inorg. Chem.* **61**, 7043–7050 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00465

**K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI**, “Stabilization of a High H<sup>-</sup>-Conducting Phase via K Doping of Ba–Li Oxyhydride,” *J. Mater. Chem. A* **10(43)**, 23023–23027 (2022). DOI: 10.1039/D2TA06278J

**K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI**, “Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H<sup>-</sup> Conductivities in the Ba–Li–Na–H–O Oxyhydride System,” *Adv. Sci.* **10(1)**, 2203541 (2023). DOI: 10.1002/advs.202203541

**H. UBUKATA, F. TAKEIRI, C. TASSEL, S. KOBAYASHI, S. KAWAGUCHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, S. KOBAYASHI, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA**, “Trihalide Mixing by Size-Flexible H<sup>-</sup> Ions in Layered Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (Cl, Br, I),” *Chem. Mater.* **34(12)**, 5654–5662 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01004

**H. TORIUMI, G. KOBAYASHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, T. SAKAI, T. NOMURA, S. KITANO, H. HABAZAKI and Y. AOKI**, “Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity,” *Chem. Mater.* **34(16)**, 7389–7401 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01467

B-4) 招待講演 (\* 基調講演)

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——現状と今後の展望——」, 日本金属学会第 171 回講演大会, 福岡, 2022 年 9 月.\*

小林玄器, 「層状ペロブスカイト型酸水素化物におけるヒドリド超イオン導電」, 日本MRS 年次大会, 横浜, 2022 年 12 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——物質開発の現状と今後の展望——」, 第 82 回固体イオニクス研究会, 東工大, 東京, 2022 年 11 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, 電池技術委員会第 117 回新電池構想部会, オンライン開催, 2022 年 9 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, アドバンスト・バッテリー技術研究会第 196 回定例研究会, 名古屋, 2022 年 8 月.

竹入史隆, 「ヒドリドの固体化学とイオニクス材料への展開」, 信州大学RISM セミナー, ハイブリッド開催, 2022 年 8 月.

小林玄器, 「水素のアニオン ヒドリド が導電する物質系の開拓」, 金沢大学ナノマテリアル研究所講演会, 金沢, 2022 年 7 月.

小林玄器, 「酸水素化物中にアニオン配列とヒドリドイオン導電特性」, 日本セラミックス協会第 55 回基礎科学部会セミナー, 蒲郡, 2022 年 7 月.

**G. KOBAYASHI**, “Study on hydride ion conductors: Progress and prospects,” Core-to-Core Seminar, Kyoto (Japan) (Online), December 2022.

**G. KOBAYASHI**, “Effect of anion configuration on the phase transition behavior and hydride ion conductivities in Ba-Li oxyhydrides,” The 5<sup>th</sup> International Conference on Neutron Scattering 2022, Buenos Aires (Argentina) (Online), August 2022.

**G. KOBAYASHI**, “Hydride Superionic Conduction in Ba<sub>1.75</sub>LiH<sub>2.7</sub>O<sub>0.9</sub>,” CIMTEC 2022—15<sup>th</sup> International Ceramics Congress, Perugia (Italy), June 2022.

**G. KOBAYASHI**, “H<sup>-</sup> Superionic Conduction in Oxyhydrides,” 2<sup>nd</sup> International Symposium Hydrogenomics, Tsukuba (Japan), May 2022.

B-5) 特許出願

特許登録JP7067731,「ヒドリドイオン導電体およびその製造方法」,小林玄器,渡邊明尋,菅野了次,平山雅章(東京工業大学,自然科学研究機構)(登録日 2022年5月6日).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

一般社団法人日本固体イオニクス学会社員(2020-).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所,客員研究員,2022年6月-2025年5月.(竹入史隆)

B-9) 学位授与

岡本 啓,「Effects of Compositions and Sintering Process on Phase Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in  $K_2NiF_4$ -Type Ba-Li Oxyhydride」,2023年3月,博士(理学).

内村 祐,「Study on Materials Processing for Barium Titanium Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed Conductivity」,2023年3月,博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「水素の電荷自由度を活用した物質変換デバイスの創出」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型),「 $H^-$ 導電性材料のメカノケミカル合成」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費基盤研究研究(B),「ヒドリド導電体の物質科学—低温作動化に向けた物質設計指針の構築—」,小林玄器(2020年度-2022年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「ヒドリドイオン導電性材料の開拓と新規イオニクスデバイスの創製」,小林玄器(2021年度-2028年度).

科研費若手研究,「複合アニオン水素化物の探索空間拡張とヒドリド導電機能の開拓」,竹入史隆(2022年度-2023年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「複合アニオン固体電解質を用いたヒドリドインターカレーション反応の開拓」,竹入史隆(2020年度-2022年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ハイドロジェノミクス:高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」,「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」(代表:森 初果),小林玄器(研究分担者)(2018年度-2022年度).

科研費基盤研究(B),「軽元素カチオン置換に基づく中低温作動プロトン伝導体の創製」(代表:松井敏明),竹入史隆(研究分担者)(2020年度-2022年度).

### C) 研究活動の課題と展望

#### H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索および新規イオクスデバイスの創製

当グループが特に注力している H<sup>-</sup> 超イオン導電体 Ba<sub>1.75</sub>LiH<sub>2.7</sub>O<sub>0.9</sub> (BLHO) に関する成果は、BLHO への元素置換による超イオン導電相への転移温度の低下と導電率の向上に成功した成果を *Advanced Science* 誌と *J. Mater. Chem. A* 誌に発表することができた。本成果の主導的役割を担った学生は、2019 年度の日本化学会東海支部長賞に続き、電気化学会第 88 回大会の優秀学生講演賞 (2021) の受賞や分子研 SRA 採択 (2021 年 10 月～) など、高い評価を得ており、2022 年 3 月に博士号を取得した。2023 年度からは他大学の助教として研究活動を開始することになっている。BLHO の構造相転移および超イオン導電相についての固体化学的探求は、最大エントロピー法 (MEM 法) で示された格子間位置の水素によって新たな展開を迎えた。金属における侵入型固溶の例からも明らかのように、水素は特異的に格子間位置を占めやすい元素であるが、それがアニオン種としての H<sup>-</sup> 超イオン導電においても実現するとなれば画期的な知見となる。現在、中性子全散乱を用いた局所構造解析 (PDF 解析) を計画しているほか、共同研究による大規模な分子動力学 (MD) 計算など、多角的なアプローチによってその現象解明を目指している。

BLHO を固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発は、以前にも検討を実施していたが、ガスリーク問題や電極/電解質界面の不安定さなどの課題により、中断を余儀なくされていた。しかし、焼結密度の大幅向上 (70% 台 → 90% 台) を達成したほか、新たなデバイス試験セルを装置開発室と共同設計したことで (現在作成中)、ガスリークの問題には一定の目処が見ついた。界面についても、以前は BLHO とパラジウム電極との界面不安定性の問題があったが、BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> が安定な水素透過電極としてはたらくこと、および、その直接成膜が可能になったことで、デバイス開発に再度挑戦できる状況にある。電解質 BLHO と電極 BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> からなる対称セルを作成し、外部電場による H<sup>-</sup> の反応場への安定供給、ひいては NH<sub>3</sub> 合成や CO<sub>2</sub> 還元といった水素化反応の促進を目指す。

酸水素化物以外の H<sup>-</sup> 導電体の合成についても水素化ハロゲン化物、水素化硫化物、あるいは金属水素化物といった様々な方向性が見つかっている。また、導電率のみならず、化学安定性や電圧に対する安定性 (電位窓の広さ) などの点において、アニオン格子ごとに異なる特徴が引き出されることも明らかになってきた。引き続き物質探索を推し進めるとともに、高い導電率や安定性の起源を結合状態や電子状態から探ることで、将来的な材料設計指針につながる包括的な議論をおこなう必要がある。

H<sup>-</sup> を含む化合物の探索は国際的にもイオン交換反応や高压合成などの特殊手法に依存していたが、簡便なメカノケミカル法による合成を実現できたことには大きな意義がある。BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> は既知物質だが、合成条件の最適化によってその水素固溶量が増加できる兆候を見出しているほか、他の遷移金属を含む新規酸水素化物も得られている。特に前期遷移金属を含む系との相性のよさが見られていることから、新たな電極材料の探索という位置付けでの検討を継続していく。

\*) 2022 年 6 月 1 日理化学研究所開拓研究本部主任研究員

## 6-7 生命・錯体分子科学研究領域

### 生体分子機能研究部門

青野重利（教授）（2002年5月1日着任）

村木 則文（助教）

NAM, Dayeon（特任研究員（IMS フェロー））

東田 怜（特任研究員（IMS フェロー））

中根 香織（事務支援員）

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) バクテリアの走化性制御系における酸素センサーシステムの構造機能相関解明
- b) 鉄イオンセンサータンパク質の構造機能相関解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) HemAT は細菌の酸素に対する走化性制御系を担っている酸素センサータンパク質である。細菌の走化性制御系は、外部シグナルである誘引／忌避物質のセンサーとして機能するシグナルトランスデューサータンパク質（methyl-accepting chemotaxis protein（MCP））と、シグナル伝達・制御に関与する Che タンパク質（CheA, CheW, CheY 等）から構成されている。本研究では、HemAT による酸素センシングおよび、酸素に応答したシグナル伝達反応の分子機構解明を目的として研究を行なった。これまでの研究で、HemAT, CheA, CheW が安定な三者複合体（HemAT/CheA/CheW 複合体）を形成することを明らかにした。生成した HemAT/CheA/CheW 複合体を用い、クライオ電子顕微鏡単粒子解析による複合体の構造解析を行なった。その結果、7.6 Å 分解能で HemAT/CheA/CheW 複合体の構造解析に成功した。現在、より高分解能での構造決定に向けて、各種実験条件の検討を行っている。また、HemAT 単独でのクライオ電子顕微鏡単粒子解析も合わせて実施するとともに、HemAT センサードメインの結晶構造解析を行った。HemAT センサードメインについては、酸化型、還元型、酸素結合型の結晶構造解析に成功した。現在、それらの構造を詳細に比較検討することにより、酸素センシングに伴うヘム周辺の構造変化とシグナル伝達経路の解析を進めている。
- b) 鉄は、全ての生物に必須の微量元素である。しかし、過剰な鉄は細胞毒性を示すため、細胞内の鉄の濃度は厳密に調節する必要がある。生物が最適な鉄濃度を感知するためには、外部環境および細胞内の鉄濃度をセンシングするためのシステムが必要である。本研究では、細胞内鉄濃度の制御に関与する新規な二成分制御系（VgrR-VgrS）を研究対象として、その構造機能相関解明を目的として研究を行なった。本系でレスポンスレギュレータとして機能する VgrR は、VgrS によるリン酸化のみならず、細胞内の鉄イオンによっても機能制御されると推定されている。本研究では、鉄イオンによる VgrR- 標的 DNA 複合体形成への影響を確認した。DNA 結合能を有する、リン酸化 VgrR を DNA に結合した後、鉄を加え相互作用解析を行った。鉄の濃度が上昇するにつれ、VgrR-DNA 複合体形成が阻害されることが確認できた。また、ICP 測定の結果、鉄センサーとして機能する VgrS には、Fe(III) が 2 当量結合す

ることが分かった。現在、VgrS、VgrRの結晶構造解析のため、結晶化条件の検討を行っている。また、前年度までの研究に引き続き、イネの細胞内鉄イオンセンサーとして機能すると考えられているユビキチンリガーゼHRZによる鉄イオンセンシング機構、および鉄イオンによるHRZの機能制御機構の解明を目的とした研究も進めている。

B-1) 学術論文

**D. MATSUI, N. MURAKI, K. CHEN, T. MORI, A. A. INGRAM, K. OIKE, H. GRÖGER, S. AONO and Y. ASANO,** “Crystal Structural Analysis of Aldoxime Dehydratase from *Bacillus sp.* OxB-1: Importance of Surface Residues in Optimization for Crystallization,” *J. Inorg. Biochem.* **230**, 111770 (2022). DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2022.111770

B-3) 総説、著書

青野重利, 「CO センサータンパク質」, 「ヘムタンパク質の科学～生理機能の理解とその展開に向けて」, (株)エヌ・ティー・エス (2022). ISBN: 978-4-86043-778-7 C3045

村木則文, 青野重利, 「アルドキシム脱水酵素」, 「ヘムタンパク質の科学～生理機能の理解とその展開に向けて」, (株)エヌ・ティー・エス (2022). ISBN: 978-4-86043-778-7 C3045

青野重利, 「酸素センサータンパク質」, 「ヘムタンパク質の科学～生理機能の理解とその展開に向けて」, (株)エヌ・ティー・エス (2022). ISBN: 978-4-86043-778-7 C3045

B-4) 招待講演

青野重利, 「ガス分子と生命金属の協奏による生体機能制御」, 第一回生命金属科学シンポジウム, 東京, 2022年5月.

B-7) 学会および社会的活動

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2022).

豊田理化学研究所審査委員会委員 (2019–2024).

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「生命金属科学」(計画研究), 「生命金属動態を鍵反応とするセンサー分子システムの構築と生理機能制御」, 青野重利 (2019年度–2023年度).

科研費研究活動スタート支援, 「酸素ガスをシグナル分子とする走化性シグナル伝達系の構造基盤」, 東田 怜 (2021年度–2022年度).

自然科学研究機構ExCELLS 若手奨励研究, 「細胞外からの鉄取り込みに関わる二成分シグナル伝達系VgrR-VgrSの機構解明」, NAM, Dayeon (2022年度).

日本科学協会 2022年度笹川科学研究助成, 「二成分シグナル伝達系VgrR-VgrSによる細胞内鉄濃度制御の分子機構解明」, NAM, Dayeon (2022年度).

科研費新学術領域研究「生命金属科学」(総括班), 「「生命金属科学」分野の創成による生体金属動態の統合的研究」(代表: 津本浩平), 青野重利 (研究分担者) (2019年度–2023年度).

### C) 研究活動の課題と展望

生物は、様々な外部環境変化にさらされながら生育するため、外部環境変化に応答して細胞内の恒常性を維持する精緻なシステムを有している。このような外部環境変化に応答した恒常性維持システムには、外部環境の変化を感知するためのセンサータンパク質が必要不可欠である。我々の研究グループでは、遷移金属が関与するセンサータンパク質の構造機能相関解明、および遷移金属の細胞内恒常性維持機構の解明を目指して研究を進めている。今後は、構造生物学的、ならびに生化学・分子生物学的な実験手法を活用し、遷移金属含有型センサータンパク質の構造機能相関解明のみならず、これら新規金属タンパク質の生合成反応機構解明に関する研究も進めて行きたいと考えている。

## 加藤 晃一（教授）（2008年4月1日着任）

矢木 真穂（准教授（兼任））

谷中 冴子（准教授（兼任））

神田 智哉（助教）

西 栄美子（研究員）

小櫃 冴未（研究員）

MOUTAKANNI, Alix（インターンシップ）

関口 太一郎（大学院生）

斉藤 泰輝（特別共同利用研究員）

梅澤 美美子（特別共同利用研究員）

西村 誠司（特別共同利用研究員）

沈 佳娜（特別共同利用研究員）

山本 葉（特別共同利用研究員）

磯野 裕貴子（特任専門員）

平峰 里菜（技術支援員）

福富 幸恵（事務支援員）

A-1) 専門領域：構造生物学，タンパク質科学，糖鎖生物学，NMR 分光学

A-2) 研究課題：

- a) 生命分子ネットワークが創発する高次機能のメカニズム探査と設計と制御
- b) 生命体を構成する多様な分子素子がダイナミックに秩序形成する仕組みの探究
- c) 極限環境において生命活動を司る分子集団の構造・動態・機能の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) タンパク質の糖鎖修飾機構に関する研究において重要な進展を遂げた。第一に、タンパク質分子の中に組み込まれた糖鎖修飾の制御コードを発見した。自然界に存在する多くのタンパク質は、タンパク質（ポリペプチド鎖）と糖鎖からなる糖タンパク質として存在している。タンパク質の構造は遺伝子の情報を設計図として決定されるが、糖鎖の情報はゲノムが直接コードしているわけではない。我々は、LAMP-1 のポリペプチド鎖の中に、ルイス X と呼ばれる特定の糖鎖の修飾を促進する 29 アミノ酸残基からなる配列を発見した。さらに、この配列をバイオ医薬品として用いられるエリスロポエチンなどの他の糖タンパク質の一端に連結させることで、それらにもルイス X 修飾をもたらすことを明らかにした。本研究の成果を活用すれば、バイオ医薬品の糖鎖構造を合理的に制御する知見につながり、次世代バイオ医薬品の開発に資することが期待される。一方、タンパク質の糖鎖修飾は、疾患発症にも関わっている。我々は以前、マトリグリカンのコア部分にグリセロールリン酸（GroP）が結合し、その伸長を阻害するという新しい翻訳後修飾を発見した。今回、この GroP 修飾は、ヒトの CDP-Gro 合成酵素である PCYT2 によって担われており、様々ながん組織において発現すること、さらには、大腸がんの悪性度が高まるにつれて、亢進していることを見出した。GroP 修飾が亢進することで、がん細胞の遊走能が高まるなど、GroP 修飾ががんの悪性化に関わることも明らかとなった。こうした成果は、GroP 修飾を対象としたがんの治療法の開発に資するものと期待できる。さらに、リツキシマブなどの治療抗体の機能に血清タンパク質が与える影響について調査し、ヒト血清アルブミン（HSA）と血清 IgG

の Fab 領域が、リツキシマブと Fc $\gamma$  受容体 III との相互作用を介した抗体依存性細胞傷害作用を非競合的に阻害することを明らかとした。また、NMR データにより、HSA がリツキシマブの Fab および Fc 領域、および Fc $\gamma$ RIII の細胞外領域と相互作用することを示した。本研究の結果は、治療抗体の設計や適用において血清タンパク質との相互作用を考慮することが重要であることを示唆している。

- b) 本グループが擁する構造生物学的手法を基軸に、分子研内外の共同研究ネットワークを強化発展し、生命分子の動秩序創発の仕組みを探究した。具体的には、アルツハイマー病の発症に関わるアミロイド  $\beta$  (A $\beta$ ) タンパク質について、オリゴマー化の初期過程である二量体化過程を調べた。分子動力学 (MD) シミュレーションと *in vitro* アッセイの結果、A $\beta$ 42 の二量体形成には Arg5 側鎖とカルボキシル末端の分子内静電相互作用が重要であることが明らかとなった (奥村久士博士との共同研究)。A $\beta$  は神経細胞膜に豊富に存在する糖脂質である GM1 ガングリオシドと強固に結合し、アミロイド線維形成を促進することが知られている。固体 NMR 法と MD シミュレーションを用いて、GM1-A $\beta$  複合体の 3 次元構造解析を実施した結果、二層の逆平行  $\beta$  構造を特徴とする新規な集合体構造であることを明らかにした。さらに、この A $\beta$  集合体自身は GM1 膜上においてアミロイド線維へと変換することはなく、 $\beta$  シートからなる疎水性表面を触媒場として GM1 糖鎖上に提示することにより、モノマー状態の A $\beta$  のアミロイド線維形成を促進することが明らかとなった (西村勝之博士および奥村久士博士との共同研究)。一方、タンパク質のフォールディング過程に関しても NMR 法を用いた解析を展開した。水素/重水素交換 NMR 法により、6M 塩酸ゲアニジンにより変性したタンパク質に残存する構造情報を捉えるとともに (東京大学 桑島邦博博士との共同研究)、球状の自己組織化錯体の内腔にタンパク質を捕捉することにより、タンパク質のフォールディング・リフォールディング過程におけるヒステリシスの挙動を捉えることができた (東京大学/分子研 藤田 誠博士との共同研究)。
- c) 極限環境において生命活動を司る分子集団の構造・動態・機能の解析を通じて生命の環境適応の仕組みを理解するとともに、得られた知見に基づいた生物工学的な応用研究を展開することを目指している。2022 年度は、トランスクリプトーム解析により、ヨコヅナクマムシにおいて紫外線ストレスへの曝露後に急速に誘導された遺伝子ファミリーを同定した。さらに、同定されたタンパク質の X 線結晶構造解析および生化学実験を実施した結果、本タンパク質が新規のマンガン依存性ペルオキシダーゼであることが判明した。また、これらのタンパク質が主にゴルジ体に存在していることから、乾燥耐性時の酸化ストレスに対処する新しいメカニズムとして、ゴルジ体におけるストレス応答が不可欠であることが示唆された。こうした発見は、水のない過酷な環境に対する生命体の適応戦略の理解につながると考えられる。

#### B-1) 学術論文

**H. YAGI, E. AMAGASA, M. SHIOTA, I. YAMADA, K. F. AOKI-KINOSHITA and K. KATO**, “GALAXY Ver3: Updated Web Application for Glycosylation Profiling Based on 3D HPLC Map,” *Glycobiology* **32(8)**, 646–650 (2022). DOI: 10.1093/glycob/cwac025

**F. UMEZAWA, M. NATSUME, S. FUKUSADA, K. NAKAJIMA, F. YAMASAKI, H. KAWASHIMA, C. W. KUO, K. H. KHOO, T. SHIMURA, H. YAGI and K. KATO**, “Cancer Malignancy Is Correlated with Upregulation of PCYT2-Mediated Glycerol Phosphate Modification of  $\alpha$ -Dystroglycan,” *Int. J. Mol. Sci.* **23(12)**, 6662 (2022). DOI: 10.3390/ijms23126662

**T. SAITO, H. YAGI, C. W. KUO, K. H. KHOO and K. KATO**, “An Embeddable Molecular Code for Lewis X Modification through Interaction with Fucosyltransferase 9,” *Commun. Biol.* **5(1)**, 676 (2022). DOI: 10.1038/s42003-022-03616-1

- S. YANAKA, R. YOGO, H. YAGI, M. ONITSUKA, N. WAKAIZUMI, Y. YAMAGUCHI, S. UCHIYAMA and K. KATO**, “Negative Interference with Antibody-Dependent Cellular Cytotoxicity Mediated by Rituximab from Its Interactions with Human Serum Proteins,” *Front. Immunol.* **14**, 1090898 (2023). DOI: 10.3389/fimmu.2023.1090898
- T. MATSUMARU, K. SAKURATANI, S. YANAKA, K. KATO, S. YAMASAKI and Y. FUJIMOTO**, “Fungal  $\beta$ -Mannosyloxymannitol Glycolipids and Their Analogues: Synthesis and Mincle-Mediated Signaling Activity,” *Eur. J. Org. Chem.* **2022(20)**, e202200109 (2022). DOI: 10.1002/ejoc.202200109
- Y. YOSHIDA, T. SATOH, C. OTA, S. TANAKA, D. D. HORIKAWA, M. TOMITA, K. KATO and K. ARAKAWA**, “Time-Series Transcriptomic Screening of Factors Contributing to the Cross-Tolerance to UV Radiation and Anhydrobiosis in Tardigrades,” *BMC Genomics* **23(1)**, 405 (2022). DOI: 10.1186/s12864-022-08642-1
- K. KONDO, Y. HARADA, M. NAKANO, T. SUZUKI, T. FUKUSHIGE, K. HANZAWA, H. YAGI, K. TAKAGI, K. MIZUNO, Y. MIYAMOTO, N. TANIGUCHI, K. KATO, T. KANEKURA, N. DOHMAE, K. MACHIDA, I. MARUYAMA and H. INOUE**, “Identification of Distinct N-Glycosylation Patterns on Extracellular Vesicles from Small-Cell and Non-Small-Cell Lung Cancer Cells,” *J. Biol. Chem.* **298(6)**, 101950 (2022). DOI: 10.1016/j.jbc.2022.101950
- R. HASHIMOTO, M. MINOSHIMA, S. SAKATA, F. ONO, H. ISHII, Y. WATAKABE, T. NEMOTO, S. YANAKA, K. KATO and K. KIKUCHI**, “Efficient Visible/NIR Light-Driven Uncaging of Hydroxylated Thiazole Orange-Based Caged Compounds in Aqueous Media,” *Chem. Sci.* **13(25)**, 7462–7467 (2022). DOI: 10.1039/D2SC02364D
- S. G. ITOH, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and H. OKUMURA**, “Key Residue for Aggregation of Amyloid- $\beta$  Peptides,” *ACS Chem. Neurosci.* **13(22)**, 3139–3151 (2022). DOI: 10.1021/acscchemneuro.2c00358
- S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and K. KUWAJIMA**, “The B Domain of Protein A Retains Residual Structures in 6 M Guanidinium Chloride as Revealed by Hydrogen/Deuterium-Exchange NMR Spectroscopy,” *Protein Sci.* **32(3)**, e4569 (2023). DOI: 10.1002/pro.4569
- M. HIRANYAKORN, M. YAGI-UTSUMI, S. YANAKA, N. OHTSUKA, N. MOMIYAMA, T. SATOH and K. KATO**, “Mutational and Environmental Effects on the Dynamic Conformational Distributions of Lys48-Linked Ubiquitin Chains,” *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 6075 (2023). DOI: 10.3390/ijms24076075
- T. NAKAMA, A. ROSSEN, R. EBHARA, M. YAGI-UTSUMI, D. FUJITA, K. KATO, S. SATO and M. FUJITA**, “Hysteresis Behavior in the Unfolding/Refolding Processes of a Protein Trapped in Metallo-Cages,” *Chem. Sci.* **14**, 2910–2914 (2023). DOI: 10.1039/D2SC05879K

B-3) 総説, 著書

- K. KUWAJIMA, M. YAGI-UTSUMI, S. YANAKA and K. KATO**, “DMSO-Quenched H/D-Exchange 2D NMR Spectroscopy and Its Applications in Protein Science,” *Molecules* **27(12)**, 3748 (2022). DOI: 10.3390/molecules27123748
- M. YAGI-UTSUMI and K. KATO**, “Conformational Variability of Amyloid- $\beta$  and the Morphological Diversity of Its Aggregates,” *Molecules* **27(15)**, 4787 (2022). DOI: 10.3390/molecules27154787
- 矢木真穂, 加藤晃一, 「クマムシの乾燥耐性の仕組み～水分消失に伴うタンパク質の繊維化～」, *生物物理*, **62(4)**, 232–234 (2022). DOI: 10.2142/biophys.62.232
- 加藤晃一, 谷中冴子, 「抗体のエフェクター活性と定常部を介した抗体の高機能化」, *実験医学*, **40(20)**, 3253–3258 (2022).

矢木真穂, 加藤晃一, 「“地上最強生物”クマムシの乾眠の分子機構の解明に挑む」, *生化学*, **94(6)**, 888–891 (2022). DOI: 10.14952/SEIKAGAKU.2022.940888

柚木康弘, 松本 淳, 守島 健, Anne Martel Lionel Porcar, 佐藤信浩, 與語理那, 富永大輝, 矢木真穂, 井上倫太郎, 河野秀俊, 矢木宏和, 加藤晃一, 杉山正明, 「時計タンパク質複合体の構造解析を通して明らかとなった中性子小角散乱の強み」, *日本中性子科学会誌「波紋」*, **40**, 3253–3258 (2023).

**Y. YAMAGUCHI, T. YAMAGUCHI and K. KATO**, “Structural Analysis of Oligosaccharides and Glycoconjugates Using NMR,” *Adv. Neurobiology* **29**, 163–184 (2022). DOI: 10.1007/978-3-031-12390-0\_6

#### B-4) 招待講演

加藤晃一, 「生命創成探究センター (ExCELLS)」, NMR プラットフォーム シンポジウム 2022, 東京, 2022年11月.

加藤晃一, 「生命分子動秩序創発研究と極限環境生命分子研究の2022年の進展」, 第5回ExCELLS シンポジウム, 岡崎, 2022年12月.

**K. KATO**, 「From Antibody NMR to Integrative Glycoscience」, 20<sup>th</sup> IPR Retreat, 大阪, 2022年12月.

加藤晃一, 谷中冴子, 「抗体の高次構造と相互作用のダイナミクス」, 第1回日本抗体学会設立記念学術大会, 鹿児島, 2022年11月.

加藤晃一, 「生命分子動秩序創発研究と極限環境生命分子研究の最近の進展」, ExCELLS ファカルティデベロップメント, 岡崎, 2023年2月.

矢木真穂, 「アミロイドβの構造変化とアッセムブリー」, 日本生物物理学会次世代NMRワーキンググループ金曜Spin-off会, 2022年7月.

矢木真穂, 「微小重力環境下におけるアミロイド線維形成」, 日本マイクロ重力応用学会第34回学術講演会 (JASMAC-34), 2022年9月.

**S. YANAKA and K. KATO**, “Integrative approach for the observation of conformational dynamics and interactions of antibodies,” The 7<sup>th</sup> International Symposium on Drug Discovery and Design by NMR, Yokohama, October 2022.

**S. YANAKA, R. YOGO, H. YAGI and K. KATO**, “Multifaceted observation of conformational dynamics and interactions of antibodies,” ABA APPA & TBS Join Congress, Tainan (Taiwan), June 2022.

**K. KATO**, “Subsequent developments of the project on dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions,” iNANO-IMS-ExCELLS Interdisciplinary Nanoscience Joint Meeting, Okazaki, December 2022.

**S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and K. KUWAJIMA**, “The B domain of Protein A Retains Residual Structures in 6 M Guanidium Chloride as Revealed by Hydrogen/Deuterium-Exchange NMR Spectroscopy,” Joint Meeting of the 20<sup>th</sup> KIAS Conference on Protein Structure and Function and The 7<sup>th</sup> Korean-Polish Conference on “Protein Folding: Theoretical and Experimental Approaches,” Seoul (Korea), September 2022.

**K. KATO**, “Recent research activities in the Kato Groups,” Symposium on Frontier Research for Disease-related Proteins and 2023 Korea-Japan Joint Meeting for Molecular Sciences, Seoul (Korea), January 2023.

**M. YAGI-UTSUMI and K. KATO**, “The double-layered structure of amyloid-β assemblage on GM1-containing membranes,” Symposium on Frontier Research for Disease-related Proteins and 2023 Korea-Japan Joint Meeting for Molecular Sciences, Seoul (Korea), January 2023.

S. YANAKA, R. YOGO, H. YAGI and K. KATO, “Exploring the Structural Dynamics and Interactions of Antibodies: A Multidisciplinary Approach,” Symposium on Frontier Research for Disease-related Proteins and 2023 Korea-Japan Joint Meeting for Molecular Sciences, Seoul (Korea), January 2023.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

日本バイオイメーキング学会評議員 (1995–), 理事 (2012–), 副会長 (2021–).

日本生化学学会評議員 (2002–).

日本糖質学会評議員 (2003–), 理事 (2013–).

日本核磁気共鳴学会幹事 (2020–), 評議員 (2022–).

日本蛋白質科学会理事 (2015–).

日本糖鎖科学コンソーシアム幹事 (2012–), 常任幹事 (2016–).

日本生物物理学会代議員 (2021–2023). (谷中冴子)

日本蛋白質科学会 アーカイブ編集委員 (2017–). (矢木真穂)

日本生物物理学会代議員 (2023–2025). (矢木真穂)

##### 学会の組織委員等

ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 合同会議実行委員会委員, 募金委員会委員長 (2019–).

Universal Scientific Education and Research Network (USERN), Advisory board member (2021–).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

大阪大学蛋白質研究所専門委員会委員 (2014–).

大阪大学蛋白質研究所「共同利用・共同研究」委員会超高磁場 NMR 共同利用・共同研究専門部会委員 (2012–2024).

日本学術会議連携会員 (2017–2023).

日本学術振興会先端科学 (FoS) シンポジウム事業委員会委員 (2018–2024).

##### 学会誌編集委員

*Open Glycoscience*, Editorial board member (2008–).

*Glycoconjugate Journal*, Editorial board member (2009–).

*World Journal of Biological Chemistry*, Editorial board member (2010–).

*Glycobiology*, Editorial board member (2011–).

*Scientific Reports*, Editorial board member (2015–).

*International Journal of Molecular Sciences*, Editorial board member (2017–).

##### 理科教育活動

理科年表物理／化学部監修者 (2022).

#### B-8) 大学等での講義, 客員

名古屋市立大学薬学部, 大学院薬学研究科, 特任教授, 2008年4月–.

名古屋市立大学薬学部, 講義「構造生物学」「薬学物理化学Ⅱ」「生命薬科学研究入門」「一般教養科目 創薬と生命」「創薬科学・知的財産活用論」「物理系実習Ⅱ」, 2015年–.

名古屋市立大学大学院薬学研究科, 講義「創薬生命科学基礎Ⅱ」「生命分子構造学特論」, 2015年-.

京都大学複合原子力科学研究所, ユニット研究員, 2022年4月-2025年3月.

大阪大学蛋白質研究所, 招へい教授, 2022年4月-2023年3月.

Kasetsart University, Collaborating Professor, 2021年9月-2022年8月.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「先端計測アプローチの統合による抗体の構造動態と機能発現の連関機構の解明」, 加藤晃一 (2019年度-2022年度).

科学技術振興機構CREST研究, 「ゴルジ体の動態解明に基づく糖鎖修飾の制御」, 加藤晃一 (2021年度-2025年度).

日本学術振興会学術国際交流事業二国間交流事業, 「スクレオソームダイナミクスに関わるATPaseの動的構造解析」, 加藤晃一 (2021年度-2022年度).

科研費基盤研究(B), 「抗体医薬の高機能化に向けた抗体の分子経路の解読と改変」, 谷中冴子 (2022年度-2025年度).  
AMED次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発事業, 「国際競争力のある次世代抗体医薬品製造技術開発／革新的な次世代抗体医薬品製造基盤技術の開発(分子中に秘められた新規相互作用部位の探索と改変を通じた次世代抗体創成の基盤構築)」(代表: 谷中冴子), 加藤晃一(研究分担者) (2021年度-2025年度).

科研費基盤研究(C), 「スピン脱塩カラムと二次元NMRによる変性蛋白質残存構造の解析」(代表: 桑島邦博), 加藤晃一(研究分担者) (2020年度-2023年度).

AMED次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発事業, 「国際競争力のある次世代抗体医薬品製造技術開発／次世代抗体医薬品の実用化に向けた物性・品質評価及び管理手法に関する技術的研究(次世代抗体医薬品の実用化に向けた品質評価及び管理手法に関する技術的研究)」(代表: 石井明子), 加藤晃一(研究分担者) (2021年度-2025年度).

科研費特別推進研究, 「空間捕捉によるタンパク質の構造・機能制御および高効率構造解析」(代表: 藤田 誠), 矢木真穂(研究分担者) (2019年度-2023年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまでの成果をさらに発展させて, 複雑な生命分子システムを舞台とする分子科学を開拓する。すなわち, 生命分子システムの中における各構成要素のダイナミックな振る舞いを「みる」アプローチ法を発展させるとともに, 得られたデータを情報科学的に「よむ」ためのアプローチ法を開拓する。さらに, 階層横断的な機能解析を実施し, 外部環境の変動の中で秩序創発していくロバストな生命の本質を統合的に理解することを目指す。生命体を構成する多様な分子素子がダイナミックに秩序創発する仕組みを理解するためには, 生命分子を取り巻く不均一かつ複雑な環境因子の影響を考慮することが必要である。微小重力環境下において形成したアミロイド線維の構造解析を継続するとともに, 極限環境において生命活動を司る分子集団の構造・動態・機能の解析を通じて生命の環境適応の機構を理解することを目指した研究を展開する。さらに, 第3の生命鎖とよばれる糖鎖の構造・機能・形成に関する統合的な研究を推進する。

## 飯野 亮太 (教授) (2014年6月1日着任)

大友 章裕 (助教)

原島 崇徳 (助教)

YU, Yan (学振外国人招へい研究者)

KEYA, Jakia Jannat (特任研究員)

松本 浩輔 (特任研究員)

GRAHAM, Rosie (特任研究員)

大国 泰子 (技術支援員)

今 弥生 (技術支援員)

中根 香織 (事務支援員)

A-1) 専門領域：生物物理学，分子モーター，分子機械，1分子計測，タンパク質工学

A-2) 研究課題：

- a) 回転分子モーター V-ATPase のエネルギー変換機構の解明，機能創成，特性解析
- b) リニア分子モーターキネシンの改変・ハイブリッド化による運動制御と特性解析
- c) 人工 DNA ナノ粒子モーターの高速化，運動制御と特性解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) V-ATPase ( $V_0V_1$ ) は，ATP の化学エネルギーを利用して細胞膜を介するイオンの能動輸送を行う分子ポンプであり，ATP 加水分解反応を触媒する  $V_1$  とイオン輸送を担う  $V_0$  の2つの回転分子モーターの複合体である。我々が研究対象としている腸球菌由来  $V_0V_1$  ( $EhV_0V_1$ ) はナトリウムイオン ( $Na^+$ ) を輸送する。我々は， $EhV_0V_1$  のイオン結合部位を改変することで，イオン選択性を  $Na^+$  からプロトン ( $H^+$ ) に変えることに成功した。
- b) 2本足で歩く分子モーターキネシン-1 は，後足が前足を常に追い越すいわゆるハンドオーバーハンド機構で，レールである微小管上を直進運動する。微小管上にはキネシン結合部位が前後左右に多数存在するにも関わらず，後足が前足を追い越して常に前方に結合する機構は不明である。我々は，人工分子ポリエチレングリコール (PEG) でキネシンの2つの足を繋いだ生体-人工ハイブリッドキネシンを創成し，高速高精度1分子計測でその運動素過程を解析した。その結果，柔らかい PEG リンカーで繋いだ場合にも，天然型と同様のハンドオーバーハンド機構で正確に直進運動し，2つの足を繋ぐリンカーの剛直性は不要であることを明らかにした (論文準備中)。
- c) タンパク質分子モーターに触発されて開発された DNA 人工分子モーターは設計の自由度が高く，DNA の塩基配列や長さを変えることで足場との結合の親和性や選択性を制御できる。しかし，先行研究で報告されている DNA 人工分子モーターの運動速度は数 nm/s 程度であり，10-1000 nm/s で動くタンパク質分子モーターに比べて大きく劣る。我々は，DNA 修飾金ナノ粒子，RNA 修飾足場，DNA 依存的 RNA 分解酵素で構成される DNA ナノ粒子モーターの律速過程を1粒子追跡とシミュレーションで特定・改善し，タンパク質分子モーターに匹敵する数 10 nm/s の運動速度を達成した。

B-1) 学術論文

**A. OTOMO, T. IIDA, Y. OKUNI, H. UENO, T. MURATA and R. IINO**, “Direct Observation of Stepping Rotation of V-ATPase Reveals Rigid Component in Coupling between  $V_0$  and  $V_1$  Motors,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **119(42)**, e2210204119 (2022). DOI: 10.1073/pnas.2210204119

**A. OTOMO, M. MIZUNO, K. INOUE, H. KANDORI and Y. MIZUTANI**, “Protein Dynamics of a Light-Driven  $\text{Na}^+$  Pump Rhodopsin Probed Using a Tryptophan Residue near the Retinal Chromophore,” *Biophys. Physicobiol.* **20**, e201016 (2023). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v20.s016

**T. HARASHIMA, Y. EGAMI, K. HOMMA, Y. JONO, S. KANEKO, S. FUJII, T. ONO and T. NISHINO**, “Unique Electrical Signature of Phosphate for Specific Single-Molecule Detection of Peptide Phosphorylation,” *J. Am. Chem. Soc.* **144(38)**, 17449–17456 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c05787

B-3) 総説, 著書

**K. FUJIMOTO, R. IINO and R. YOKOKAWA**, “Linear-Zero Mode Waveguides for Single-Molecule Fluorescence Observation of Nucleotides in Kinesin-Microtubule Motility Assay,” *Methods in Molecular Biology*, **2430**, 121–131 (2022). DOI: 10.1007/978-1-0716-1983-4\_8

**A. OTOMO and T. KOSUGI**, “Tackle ‘Molecular Engine’ by Early-Career Researchers,” *Biophys. Physicobiol.* **19**, e190039 (2022). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v19.0039

B-4) 招待講演

飯野亮太, 「リニア分子モーターキネシン1のエンジニアリング」, 第22回日本蛋白質科学会年会ワークショップ「発動分子エンジニアリング: タンパク質分子機械をいじり倒して実現する新機能」, つくば, 2022年6月.

飯野亮太, 「結晶性高分子分解酵素の反応サイクルの1分子イメージング解析」, 第19回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム, 岐阜, 2022年11月.

飯野亮太, 「分子モーターの動きをみる, 動きをつくる」, 名古屋大学理学研究科談話会, 名古屋, 2022年11月.

飯野亮太, 「分子モーターの動きをみる, 動きをつくる」, 第36回分子シミュレーション討論会, 東京, 2022年12月.

飯野亮太, 「生体・人工ハイブリッド分子モーターの創出と特性解析」, 分子研研究会「生体分子材料を探る: 発動分子のさらなる理解と設計に向けて」, 岡崎, 2023年3月.

大友章裕, 「1分子計測と共鳴ラマン分光法を用いた細胞膜で働くタンパク質のダイナミクス研究」, 光科学若手研究会, オンライン開催, 2022年6月.

大友章裕, 「1分子計測・活性測定・タンパク質工学による回転型V-ATPaseの統合的研究」, 第60回日本生物物理学会年会, 函館市, 2022年9月.

大友章裕, 「1分子散乱イメージングによる回転分子モータータンパク質の構造ダイナミクス研究」, 物性研究所機能物性セミナー, 柏市, 2023年2月.

**R. IINO**, “Single-molecule analysis and engineering of molecular motor proteins,” Sendai 2022, An Update on Molecular Machines: Open Challenges and New Perspectives, Sendai, August 2022.

**R. IINO**, “Engineering rotary and linear molecular motor proteins,” The 3<sup>rd</sup> NINS-Princeton Joint Symposium, Princeton (USA), March 2023.

**A. OTOMO and R. IINO**, “Single-molecule analysis and engineering of Na<sup>+</sup>-pumping V-ATPase,” EASMB 2022 Symposium, Singapore, October 2022.

**R. IINO**, “Engineering linear motor protein kinesin-1,” EASMB 2022 Symposium, Singapore, October 2022.

**R. IINO**, “Single-molecule analysis and engineering of motor proteins,” iNANO-IMS-ExCELLS Interdisciplinary Nanoscience Joint Meeting, Okazaki (Japan), December 2022.

**R. IINO**, “Engineering linear molecular motor kinesin-1 (\*Canceled due to COVID-19 situation),” 2<sup>nd</sup> Workshop “Molecules, Materials, Devices and Systems,” New York (USA), June 2022.

#### B-5) 特許出願

US10809257B2, “Method for detecting target molecule,” H. NOJI, R. IINO and S. ARAKI (NINS), United States (Granted on October 20, 2020).

特願 2021-168388, 「タンパク質, ポリヌクレオチド, 組換えベクター, 形質転換体, ポリエチレンテレフタレート分解用組成物, 及びリサイクル品の製造方法」, 中村彰彦, 飯野亮太 (自然科学研究機構), 2021年.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会ウェブサイト編集委員長 (2021–2022).

日本生物物理学会理事 (2019.6–2023.6).

学会誌編集委員

米国生物物理学会誌 *Biophysical Journal*, Editorial Board Member (2020–2025).

#### B-8) 大学等での講義, 客員

静岡大学大学院総合科学技術研究科, 非常勤講師, 「応用生命科学特別講義I」, 2022年9月.

名古屋大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 「分子物性学特別講義」, 2022年4月–2023年3月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能生体分子科学」, 2022年4月.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「バクテリアべん毛モーター固定子複合体の「回転モデル」を1分子計測で実証する」, 飯野亮太 (2021年度–2023年度).

科研費新学術領域研究「発動分子科学」(計画研究), 「生体・人工発動分子によるエネルギー変換過程の1分子計測法の開発」, 飯野亮太 (2018年度–2022年度).

科研費若手研究, 「一分子計測法で明らかにする V-ATPase の機能と構造の相関」, 大友章裕 (2021年度–2023年度).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト, 「ボトムアップアプローチによる分子モータータンパク質の機能改変」, 大友章裕 (2022年度).

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業, 「ハイブリッド微小管の創製・配列・制御」(代表; 内橋貴之), 飯野亮太 (研究分担者) (2022年度).

新分野創成センター先端光科学研究分野共同研究プロジェクト,「超局在赤外近接場分光による単一タンパク質内の振動分光」(代表:西田 純),大友章裕(研究分担者)(2022年度).

#### B-11) 産学連携

共同研究,キリンホールディングス(株),「PET分解酵素の開発」,飯野亮太(2022年).

#### C) 研究活動の課題と展望

生体分子モーター等のナノサイズの生体分子機械は,人間が作ったマクロなサイズの機械と比べてはるかに小さく,ブラウン運動の活用等,全く異なる作動原理で働く。今後も引き続き,天然の分子モーターを1分子計測して機構を調べるだけでなく,天然に存在しない分子モーターを積極的につくることで,その作動原理と設計原理をさらに深く理解し,機能向上や制御に繋げる。例えば,1回転で2倍のイオンを輸送するV-ATPaseをつくることで,ATP加水分解モーター $V_1$ とイオン輸送モーター $V_0$ のエネルギー変換の共役機構の理解を深めるだけでなく,イオン輸送速度や電気化学ポテンシャル形成能を制御する。また,創成した非天然型キネシンに我々が以前に開発した高速高精度マルチカラー1分子計測を適用し,2本の足の動きを同時に可視化してその歩行運動の機構をさらに深く理解するだけでなく,運動方向や速度の制御に繋げる。さらに,ヘテロな塩基配列を有するDNAナノ粒子モーターを二量体化して外部からのDNA添加で運動方向の制御を可能にし,センサー機能とアクチュエーター機能を兼ね備えた高速高制御人工分子モーターを創成する。

## 錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000年4月1日着任)

奥村 慎太郎 (助教)  
田澤 文 (研究員 (派遣))  
ZHANG, Kaili (大学院生)  
高橋 輝気 (大学院生)  
服部 修佑 (大学院生)  
鳥居 薫 (技術支援員)  
新見 涼子 (技術支援員)  
谷分 麻由子 (事務支援員)  
佐々木 時代 (事務支援員)

A-1) 専門領域：有機合成化学, 有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 不均一反応メディア中での触媒反応システムの構築
- b) 光触媒を利用した分子変換反応の開発
- c) 新しい遷移金属錯体触媒・ナノ構造触媒の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム, ロジウム, 銅錯体触媒などを両親媒性高分子に固定化するとともに機能修飾することで, これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさきがけて成功した。
- b) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立し, それらピンサー錯体分子が自発的に集積することで形成する分子集合体の三次元高次構造に立脚した新しい触媒機能システムの開拓に注力しつつある。
- c) 水中での反応加速, 連続フローシステムに依る効率化, ピンサー錯体触媒化学における新しい反応形式などに立脚して各種反応の ppm-ppb 触媒化を進めつつある。
- d) 超高触媒活性を示す単原子触媒種の発生・発現を見出し, その構造評価および有機分子変換触媒としての適用一般性を確立しつつある。
- e) 遷移金属錯体を用いた光触媒反応による新しいカルボニル化合物の活性化と, それに立脚した分子変換反応の開発を遂行しつつある。特に光触媒によるカルボニル基の極性転換に成果を上げつつある。

B-1) 学術論文

**R. N. DHITAL, A. SEN, H. HU, R. ISHII, T. SATO, Y. YASHIRODA, H. KIMURA, C. BOONE, M. YOSHIDA, Y. FUTAMURA, H. HIRANO, H. OSADA, DA. HASHIZUME, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA,** “Phenylboronic Ester-Activated Aryl Iodide-Selective Buchwald-Hartwig-Type Amination toward Bioactivity Assay,” *ACS Omega* **7(28)**, 24184–24189 (2022). DOI: 10.1021/acsomega.2c01092

K. MINAMI, M. MINAKAWA and Y. UOZUMI, "Preparation of Benzothiazoles and Heterocyclic Spiro Compounds Through Cu-Catalyzed S-S Bond Cleavage and C-S Bond Formation," *Asian J. Org. Chem.* **11**(9), e202200211 (2022). DOI: 10.1002/ajoc.202200211

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

有機合成化学協会支部幹事 (1998-).

日本化学会理事 (2022-2023).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000-).

有機金属討論会組織委員 (2012-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学技術振興機構CREST 研究「革新的触媒」領域アドバイザー (2015-2023).

京都大学ゼロエミッション研究拠点運営委員 (2022-).

学会誌編集委員

*SYNLETT* 誌アジア地区編集主幹 (2002-).

*SYNFACTS* 誌編集委員 (2005-).

*SYNFACTS* 誌編集委員 (2020-). (奥村慎太郎)

B-8) 大学等での講義, 客員

九州工業大学, 客員教員, 2022年4月-2023年3月.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽), 「カルボニル化合物を求核剤とした分子変換反応の開拓」, 魚住泰広 (2021年度-2023年度).

科研費若手研究, 「カルボニル化合物の二電子還元による極性転換とカルボニルへの付加反応の開発」, 奥村慎太郎 (2021年度-2023年度).

有機合成化学協会第34回富士フィルム研究企画賞研究助成, 「二酸化炭素による活性化を利用したカルボニル化合物の光触媒の極性転換」, 奥村慎太郎 (2022年度-2023年度).

C) 研究活動の課題と展望

2000年にゼロからのスタートを切った精密有機分子変換反応のaqueous-switching, heterogeneous-switchingの試みも十分な成果と蓄積を得てきた。理想の有機分子変換を標榜した当研究室の歩みの中で多くの水中機能性固定化錯体触媒, 水中機能性固定化ナノ金属触媒を開発し, その幾つかは汎用性ある触媒として市販されるに至っている。これらの研究は科学研究費補助金(基盤研究, 新学術研究など)にくわえ, 多くの競争的外部研究費を得て推進してきた。即ちこれまでに水中機能性固定化触媒に関する「グリーンナノ触媒」CREST研究(2002年10月-2008年3月), 続いてその成果を実践的に発展させるMETI-NEDOプロジェクト(2008年9月-2012年2月), 希少元素の元素循環・元

素減量・元素代替に焦点を当てた「元素戦略」CREST 研究(2011年10月－2017年3月)を展開してきた。さらに2014年12月からACCEL 研究(2014年－2020年)に採択され「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究を進めつつある。また自己集積錯体触媒研究は2007年以降、理化学研究所フロンティア研究に指名され、現在同研究所・環境資源科学研究センターにて展開した(2007年－2019年)。現在、魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては、次の研究の萌芽を見いだし育てる研究にも大いに注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしつつある。なかでも最近は未開拓元素群の触媒反応性(とくにCu, Fe, Ag)の探索と確立、さらには分子の自己集積化に立脚した触媒機能の自発的獲得など目指した研究開発を推進しつつある。また分子研内外の研究者とチームで取り組み遷移金属触媒カップリング反応の極端紫外光分光を利用したオペランド観察による反応機構解析、企業との産学連携による基幹的有機化合物の工業生産プロセスへの展開研究などの共同研究に取り組みつつある。さらに、基礎研究として、これまでの高活性触媒の設計概念と駆動原理を駆使し、従来パーセント量の利用が常識であった化学変換触媒をppm-ppb量のレベルへと転換すべく研究に取り組んでいる。これは触媒活性の $10^4$ - $10^7$ 向上を意味し「改善」を凌駕する「飛躍」が要求される圧倒的な高活性化であり、学術的にも大きなチャレンジである。また特にグループ内での奥村博士との協働による遷移金属錯体光触媒の開発を推進し、従来にないカルビノール基の極性転換反応を開発・展開しつつある。本課題は今後の魚住グループの大きな潮流となる。

## 榎山 儀 恵 (准教授) (2014年6月1日着任)

大塚 尚哉 (助教)

MOHD ARIS, Muhammad Zhafran Bin (インターンシップ)

堀 達暁 (大学院生)

大石 峻也 (大学院生)

加藤 雅之 (大学院生)

西岡 雪奈 (技術支援員 (派遣))

原田 晋子 (技術支援員 (派遣))

柿沼 秀哉 (技術支援員 (派遣))

丸山 莉央 (技術支援員 (派遣))

牛田 妃菜乃 (事務支援員 (派遣))

### A-1) 専門領域：有機合成化学

### A-2) 研究課題：

- キラルなプロトンを開始剤とする触媒的不斉連鎖反応の開発
- ペルフルオロハロゲン化ベンゼンを基盤とする触媒機能の体系化
- ハロゲン結合を活用する高分子触媒反応場の開発
- 三中心四電子ハロゲン結合を活用するハロニウム錯体触媒の開発
- 全フッ素ハロゲン化リレン化合物の精密合成と多機能性材料への応用
- 全データ駆動型反応開発システムの構築

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 触媒量のキラルプレnstetド酸を開始剤として用い、触媒的不斉連鎖反応に成功した。エナンチオ選択性の発現機構を計算化学的に検証するため、鈴木敏泰チームリーダーと共同研究を実施した。その結果、本触媒反応におけるエナンチオ選択性が、キラルプレnstetド酸触媒の対アニオンと反応系中で発生したカチオン種との非共有結合性相互作用により制御されていることを見出した。本研究は、キラルな有機アニオンによる選択性制御機構の詳細に言及する世界初の例となる。さらに、得られた生成物をβ-アミノ酸誘導体へと変換して、本触媒反応の有用性を示した。これらの研究成果を学術論文としてまとめ学術誌に発表した。
- 種々のペルフルオロヨードベンゼンが、ピリジンとアリルシラトランとのアリル化反応、クロチル化反応、プレニル化反応の触媒として機能することを見出した。江原グループとの共同研究、岡山大自然生命科学研究支援センターでのHOESY測定により、本反応の触媒作用機構を明らかにした。触媒母骨格の立体的影響ならびに電子的影響を詳細に調査し、鈴木敏泰チームリーダーとの共同研究により、反応の駆動力と推測される分子間の静電相互作用を計算化学的に示すことに成功した。現在、ペルフルオロハロゲン化ベンゼンを基盤とする触媒機能の体系化を試みている。本年度内の掲載決定に向け、追加実験をもとに論文の改訂と実験項の作成を進めている。
- ハロゲン結合供与部位を有する高分子とDMAPから調製した高分子触媒が、水中でのアシル基転移反応に有効であることを見出した。産総研触媒化学融合研究センター中島チーム長および田中主任研究員と共同研究を実施し、固体DNP-NMR測定により高分子触媒中のDMAPとそのハロゲン結合供与能を検証した。分光学的に触媒活性中心

- となる DMAP を同定することに初めて成功した。共同研究の成果について、現在、論文を執筆中である。さらに、反応操作を見直すことにより、本触媒反応システムは、ppm レベルの触媒反応へと展開することに成功した。岐阜医療科学大学の萬代准教授と共同研究において ppm レベルでの不斉触媒化に挑戦し、開発した不斉高分子触媒がエナンチオ選択性の発現に有効であることを明らかにした。本年度中の論文発表を目指し、現在、論文執筆中である。
- d) エチニルビスピリジン配位子とするヨードニウム錯体やジアリールヨードニウムトリヨードの合成と構造解析に成功した。合成した錯体が、向山型反応や細見-櫻井反応において、極めて高い触媒活性を示すことを見出した。NMR や CSI-MS 測定により本錯体触媒の反応駆動力を実験化学的に検証した。開発したハロニウム錯体触媒反応では、触媒の一価ヨウ素と反応基質の電子豊富な化学種との三中心四電子ハロゲン結合の形成が反応駆動力となっていることを見出した。向山型反応については、追加実験および追加計算、論文改訂作業を完了して、2 報の学術論文として掲載に至った。細見-櫻井反応については、データ整理を行い、論文の改訂作業を行っている。
- e) 全フッ素ハロゲン化ベンゼンでは達成できない新規機能の探究を目的として、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の精密合成を実施した。構成素子となる部分フッ素化ナフタレンの位置選択的フッ素化法を確立し、メタ位をヨウ素、臭素、塩素で置換した全フッ素ハロゲン化ペリレンの合成に成功した。全フッ素ハロゲン化ペリレンおよびその誘導体が、市販の全フッ素ハロゲン化ベンゼンとは異なる分子配列を形成し、ハロゲン元素の違いに伴う発光特性を有することを見出した。現在、合成と構造に関する論文を執筆中である。また、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成にあたり、その最小骨格である F7 ナフタレンへのハロゲン化反応の開発を行った。安定で取り扱いが容易な  $\text{Mg}(\text{TMP})_2 \cdot 2\text{LiBr}$  が本反応の脱プロトン化に有効であることを見出した。市販で入手可能なハロゲン化剤を用いることで、ヨウ素化、臭素化、塩素化、F7 ナフタレンに対する全てのハロゲン化に成功した。本成果についても、論文を執筆中である。
- f) 化学反応の開発は、新規有機分子の精密合成を実現するうえで重要な鍵となる。合成研究から機能創成研究への展開を目的として、これまで取り組んできた新規有機分子の合成と機能開拓に、情報科学手法を活用する開発システムの構築を進めている。静岡大武田准教授、山手機器センター鈴木敏泰チームリーダーと共同研究を実施し、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成に、機械学習と量子化学計算の融合による反応開発を行った。その結果、定量的な解析にもとづく反応条件の最適化が可能になり、反応収率の飛躍的な向上に成功した。また、有機低分子の反応性の理解と定量化を進めるため、機械学習モデルの開発に成功した。アプリケーションとしての実装に向けて、マテリアルインフォマティクス企業との共同研究に着手した。現在、触媒化学空間を可視化しながら、触媒反応開発を進めている。

#### B-1) 学術論文

**N. MOMIYAMA, C. JONGWOHAN, N. OHTSUKA, P. CHAIBUTH, T. FUJINAMI, K. ADACHI and T. SUZUKI,** “Chiral Counteranion-Directed Catalytic Asymmetric Methylene Migration Reaction of Ene-Aldimines,” *J. Org. Chem.* **87**(14), 9399–9407 (2022). DOI: 10.1021/acs.joc.2c00742

**S. OISHI, T. FUJINAMI, Y. MASUI, T. SUZUKI, M. KATO, N. OHTSUKA and N. MOMIYAMA,** “Three-Center-Four-Electron Halogen Bond Enables Non-Metallic Complex Catalysis for Mukaiyama–Mannich-Type Reaction,” *iScience* **25**(10), 105220 (2022). DOI: 10.1016/j.isci.2022.105220

S. OISHI, T. FUJINAMI, Y. MASUI, T. SUZUKI, M. KATO, N. OHTSUKA and N. MOMIYAMA, "Protocol for Efficient Dearomatization of *N*-Heteroaromatics with Halogen(I) Complex Catalyst," *STAR Protoc.* **4**, 102140 (2023). DOI: 10.1016/j.xpro.2023.102140

B-3) 総説, 著書

榎山儀恵, 「三中心ハロゲン結合を基盤とする分子性触媒の創成」, *日本薬学会「ファルマシア」*, **58(10)**, 948 (2022).

B-4) 招待講演

榎山儀恵, 「Challenge toward Halogen Bond-Driven Molecular Catalysis」, 令和4年度化学系学協会東北大会有機化学コロキウム, 盛岡市, 2022年9月.

榎山儀恵, 「ハロゲン結合の触媒科学——触媒反応空間の構築に向けて——」, 第8回電子状態理論シンポジウム, 東京, 2022年11月.

榎山儀恵, 「精密合成のデジタル化——反応性の規格化に向けて——」, 日本プロセス化学会ウィンターシンポジウム, 京都市, 2022年12月.

榎山儀恵, 「有機合成のデジタル化——これまでの有機合成・これからの有機合成——」, 第5回発動分子科学サロン「発動分子とAI」, 横浜市, 2023年2月.

N. MOMIYAMA, "Non-Metallic Complex Catalysis Enabled by Three-Center-Four-Electron Halogen Bond," 5<sup>th</sup> International Symposium on Halogen Bonding, Kazusa, Chiba (Japan), November 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部常任幹事 (2021–2023).

学会の組織委員等

日本プロセス化学会東海地区フォーラム幹事 (2021–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2022).

B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A) (計画研究), 「精密合成を迅速に実現する全データ駆動型反応開発システムの構築」, 榎山儀恵 (2021年度–2025年度).

科研費学術変革領域研究(A), 「デジタル化による高度精密有機合成の新展開」総括班(代表: 大嶋孝志), 榎山儀恵(研究支援) (2021年度–2025年度).

C) 研究活動の課題と展望

当グループでは, 精密合成化学を基盤として, 有機機能性分子の設計・合成・機能化を進めている。これまでに, 種々の新規ハロゲン分子の精密合成に取り組み, これらの分子が, 触媒分子として機能することを見出してきた。特に, 所内外の研究グループと共同研究を実施することで, ハロゲン原子を起点とする様々な分子間相互作用を詳細に考

察し、これらの分子間相互作用が開発した触媒の機能発現に重要な役割を果たしていることを実証している。2021年度後期から2022年度前期にかけて、投稿論文の審査コメントをもとに追加実験を実施し、論文3報が学術誌に掲載された。また、2022年度後期は、所内外研究者との共同研究成果がまとまり、学術誌2報に掲載された。その内1報は、プレスリリースを行った。引き続き、修正および追加実験を依頼されている論文2報の改訂作業を行い、2023年度中の論文掲載を目指す。また、8報の論文を執筆中であり、2023年度はこれらの論文投稿に注力する。従来法による反応および触媒の開発に加え、インフォマティクスを活用した次世代精密有機合成システムの構築に尽力し、有機ハロゲン分子の精密合成から機能創成への研究展開を加速する。

今後は、有機合成のデジタル化を推進しながら、新たな分子性触媒・分子変換反応を開発する。さらに、機能性有機分子材料の開発へと研究を展開することで、精密合成情報科学の学理構築を目指す。近い将来、本研究の成果が、新機能性物質創成の有力な手段として汎用されることを目標に、引き続き研究を遂行する。

## 錯体物性研究部門

草 本 哲 郎 (准教授) (2019年1月1日～2023年3月31日)\*)

松岡 亮太 (助教)  
水野 麻人 (学振特別研究員)  
壬生 託人 (特任専門員)  
久保田亜紀子 (技術支援員)  
中貝 梢 (技術支援員 (派遣))  
川口 律子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：分子物性化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- ラジカルの多重項に基づくスピン-発光相関機能の創出とメカニズム解明
- 三回対称構造を有するラジカルに基づく物質開拓
- ラジカル結晶における固体発光機能の探究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 光安定ラジカル PyBTM を 10wt% ドープした分子結晶は、極低温において磁場に応答する発光挙動 (magnetoluminescence) を示す。その背景には、ラジカルの集積化により新たに生まれるスピン自由度が本質的な役割を果たしている可能性がある。本研究では、magnetoluminescence のメカニズムの理解、中でもラジカルであることが本現象に対しどのように影響しているのか、を解明することを目的として、PyBTM を様々な濃度でドープした分子結晶に対し、発光スペクトルに加え発光寿命の磁場および温度依存性を詳細に調べた。この結果を速度方程式ならびに量子力学的シミュレーションを基に解析した結果、基底状態におけるスピン状態分布の変化 (静的磁場効果) と励起状態における磁場誘起項間交差 (動的磁場効果) のうち、前者の寄与が magnetoluminescence 挙動に対し支配的であることを見出した。これは、本現象が通常の閉殻分子では実現が困難であり、開殻電子系であるラジカルならではの新奇物性であることを意味している。これと並行して、PyBTM が配位した亜鉛錯体を合成し、この物質が magnetoluminescence を示す初めてのラジカル金属錯体であることを明らかにした。また励起状態におけるラジカルエキシマー形成が分子内ではなく分子間で生じることを見出した。
- 二次元系物質は、構造の低次元性や特徴的なバンド構造トポロジーに由来する機能を示す。我々はなかでも二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子に着目し、新規物質開発及び機能創出を進めている。本研究では、目的物質の構成要素となる三回対称構造を有するラジカルを新たに開発した。さらにラジカルと金属イオンとの配位結合形成により狙い通りの二次元ハニカム構造が形成できることを見出した。特に磁気モーメントを有する銅イオンを用いた場合、銅イオンとラジカルの不対電子間に強磁性的な交換相互作用が働くこと、また物質の磁気秩序状態が磁場に応答して変化する (反強磁性秩序 $\leftrightarrow$ 強磁性秩序) ことを見出した。これは同様の分子構造を有する零次元系および一次元系物質では見られなかった新しい機能である。
- 開殻分子の固体発光は、閉殻分子のそれとは特徴やメカニズムが異なることが予想できるが、発光性の開殻分子結晶の例が極めて少なく、研究が十分には進められてこなかった。我々は室温において固体発光するラジカル分子結晶

晶を世界に先駆けて開発した。加えて、この分子結晶が近赤外領域で発光することを明らかにした。この物質は開殻分子凝縮系の励起状態ダイナミクスや発光メカニズムの基礎学理の解明を可能とする有力物質である。

B-1) 学術論文

**H. H. CHO, S. KIMURA, N. C. GREENHAM, Y. TANI, R. MATSUOKA, H. NISHIHARA, R. H. FRIEND, T. KUSAMOTO and E. W. EVANS**, “Near-Infrared Light-Emitting Diodes from Organic Radicals with Charge Control,” *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2200628 (2022). DOI: 10.1002/adom.202200628

**S. MATTIELLO, Y. HATTORI, R. KITAJIMA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, K. UCHIDA and L. BEVERINA**, “Enhancement of Fluorescence and Photostability of Luminescent Radicals by Quadruple Addition of Phenyl Groups,” *J. Mater. Chem. C* **10(40)**, 15028–15034 (2022). DOI: 10.1039/D2TC03132A

**Y. HATTORI, R. KITAJIMA, W. OTA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, T. SATO and K. UCHIDA**, “The Simplest Structure of a Stable Radical Showing High Fluorescence Efficiency in Solution: Benzene Donors with Triarylmethyl Radicals,” *Chem. Sci.* **13(45)**, 13418–13425 (2022). DOI: 10.1039/D2SC05079J

**T. SUEMUNE, K. SONODA, S. SUZUKI, H. SATO, T. KUSAMOTO and A. UEDA**, “Partially Oxidized Purely Organic Zwitterionic Neutral Radical Conductor: Multi-step Phase Transitions and Crossover Caused by Intra- and Intermolecular Electronic Interactions,” *J. Am. Chem. Soc.* **144(48)**, 21980–21991 (2022). DOI: 10.1021/jacs.2c08813

B-3) 総説, 著書

**R. MATSUOKA, A. MIZUNO, T. MIBU and T. KUSAMOTO**, “Luminescence of Doublet Molecular Systems,” *Coord. Chem. Rev.* **467**, 214616 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214616

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「安定有機ラジカルを基とするスピン相関発光機能の創出」, 第6回高密度共役若手会セミナー, オンライン開催, 2022年8月.

草本哲郎, 「対電子を有する分子性物質が示す磁気・電気・光機能」, ISSP ワークショップ「1000 テスラ超強磁場科学の開拓」, オンライン開催, 2022年6月.

草本哲郎, 「安定有機ラジカルが示すスピン相関発光機能」, 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, オンライン開催, 2022年11月.

**T. KUSAMOTO**, “An open-shell, magnetoluminescent, two-dimensional coordination polymer with a triangular organic radical ligand,” the 8<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8), Taipei (Taiwan), August 2022.

**T. KUSAMOTO**, “Spin-correlated photoluminescence of organic radicals,” 25<sup>th</sup> IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25), Hiroshima (Japan), July 2022.

**T. KUSAMOTO**, “Spin-correlated photoluminescence of open-shell molecules,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2023 (PACCON 2023), Chiang Rai (Thailand), January 2023.

**T. KUSAMOTO**, “Interplay Between Spin and Luminescence in Stable Organic Radicals,” The 11<sup>th</sup> Singapore International Chemical Conference (SICC-11), Singapore, December 2022.

**T. KUSAMOTO**, “Spin-correlated Photofunctions Based on Luminescent Radicals,” Institute for Materials Research International Symposium, Sendai (Japan), October 2022.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2019–).

錯体化学会副事務局長 (2019–), ホームページ委員長 (2019–), 理事 (2022–).

錯体化学若手の会中部・東海支部世話人 (2019–). (松岡亮太)

### 学会誌編集委員

*Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, Advisory Board (2022–).

### その他

岡崎ものづくり推進協議会学識委員 (2022–2023).

## B-8) 大学等での講義, 客員

愛媛大学大学院理工学研究科, 応用化学セミナーミニシンポジウム講演講師, 2022年7月.

名城大学, 非常勤講師, 2022年9月–2023年3月.

理化学研究所, 客員研究員, 2020年12月–2023年3月.

## B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「三回対称ラジカルを基とするカゴメーハニカムハイブリッド格子の構築と機能開拓」, 草本哲郎 (2020年度–2023年度).

科研費基盤研究(B), 「発光ラジカルの集積化に基づく開殻物質創製と電子スピン・発光協奏物性の開拓」, 草本哲郎 (2020年度–2022年度).

科研費若手研究, 「発光開殻分子を用いた単分子マグネトルミネッセンスの実現」, 松岡亮太 (2021年度–2022年度).

中部科学技術センター令和3年度学術・みらい助成最優秀提案, 「磁場で発光色が変わる有機ラジカル分子の開発」, 松岡亮太 (2021年度–2022年度).

## C) 研究活動の課題と展望

有機ラジカルや磁性金属錯体に代表される開殻電子系分子は, 不対電子に基づき, 通常の開殻分子とも無機物質とも異なる物性を発現する。我々の研究グループでは, 開殻電子系分子を用いてユニークな光・電気・磁気相関物性を創製・解明することで, 物性科学に新概念と革新をもたらすことを目指して研究を進めている。今年度は, (a) スピン-発光相関機能のメカニズムの解明, (b) 二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子の合成と磁気特性の調査, (c) 室温で近赤外発光を示す新しいラジカル分子結晶の開発, の研究を推進し, それぞれにおいて重要な成果を得ることができた。今後は, (a) では, 低温・磁場下における発光測定が可能な測定系を用いて, これまで開発してきた発光開殻分子の magnetoluminescence における普遍性と非普遍性, ならびに分子特有のパラメータを明らかにし, メカニズムの全容解明に繋げる。(b) および(c) については, 有機化合物の高い分子設計性や金属錯体の特長である金属イオン及び幾何構造の多様性を基に, 新しいラジカル金属錯体を開発し, これまでにない光相関機能あるいは励起状態特性の創出を目指す。

\*) 2023年4月1日大阪大学大学院基礎工学研究科教授

## 瀬川 泰知 (准教授) (2020年4月1日着任)

杉山 晴紀 (助教)  
長瀬 真依 (大学院生)  
廣田 宗士 (大学院生)  
渡邊 幸佑 (大学院生)  
吉田 瑠 (大学院生)  
中野 さち子 (技術支援員 (派遣))  
平田 直 (技術支援員 (派遣))  
谷分 麻由子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：有機合成化学, 構造有機化学

A-2) 研究課題：

- 3次元幾何構造をもつ機能性有機構造体の合成と機能
- 解明複雑な幾何構造をもつトポロジカル分子群の創製
- 電子回折結晶構造解析の有機機能性材料開発への活用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 湾曲構造をもつ $\pi$ 共役有機分子の合成と構造解析を行った。大環状に $\pi$ 共役がつながった分子「シクロパラフェニレン」について、初の全置換体である「パーフルオロシクロパラフェニレン」の合成・構造・光物性研究についての論文を発表した。また、全てのベンゼン環にフッ素が2つずつ置換した「ハーフフルオロシクロパラフェニレン」の合成についてのプレプリントを発表した。
- メビウスの輪のトポロジーをもつ分子の合成と性質解明研究について論文を発表した。またベルト状に共役した含窒素芳香族分子の合成および酸化反応挙動を解明し、論文を発表した。
- 京都大学化学研究所宮内雄平教授らとの共同研究により、トポロジカル半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  の偏光ラマンスペクトルによる簡便な構造解析手法の開発を行い論文として発表した。
- 3次元共有結合構造体のユニット合成において、特徴的な構造をもつ $\pi$ 共役化合物が得られたため、総研大アジア冬の学校にて2件のポスター発表を行った。

B-1) 学術論文

**Y. SEGAWA, T. WATANABE, K. YAMANOE, M. KUWAYAMA, K. WATANABE and K. ITAMI**, "Synthesis of a Möbius Carbon Nanobelt," *Nat. Synth.* **1**, 535–541 (2022). DOI: 10.1038/s44160-022-00075-8

**H. SHUDO, M. KUWAYAMA, M. SHIMASAKI, T. NISHIHARA, Y. TAKEDA, N. MITOMA, T. KUWABARA, A. YAGI, Y. SEGAWA and K. ITAMI**, "Perfluorocycloparaphenylenes," *Nat. Commun.* **13(1)**, 3713 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-31530-x

**H. SATO, R. SUIZU, T. KATO, A. YAGI, Y. SEGAWA, K. AWAGA and K. ITAMI**, "N-Doped Nonalternant Aromatic Belt via a Six-Fold Annulative Double N-Arylation," *Chem. Sci.* **13(34)**, 9947–9951 (2022). DOI: 10.1039/d2sc02647c

**K. TANAKA, T. NISHIHARA, A. TAKAKURA, Y. SEGAWA, K. MATSUDA and Y. MIYAUCHI**, “Polarized Raman Spectroscopy on Topological Semimetal  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ,” *J. Raman Spectrosc.* **54(1)**, 93–100 (2022). DOI: 10.1002/jrs.6459

**J. NOGAMI, Y. NAGASHIMA, H. SUGIYAMA, K. MIYAMOTO, Y. TANAKA, H. UEKUSA, A. MURANAKA, M. UCHIYAMA and K. TANAKA**, “Synthesis of Cyclophenacene- and Chiral-Type Cyclophenylene-Naphthylene Belts,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61(15)**, e202200800 (2022). DOI: 10.1002/anie.202200800

**K. FUJII, Y. NAGASHIMA, T. SHIMOKAWA, J. KANAZAWA, H. SUGIYAMA, K. MASUTOMI, H. UEKUSA, M. UCHIYAMA and K. TANAKA**, “Stereoselective Cyclohexadienylamine Synthesis through Rhodium-Catalysed [2+2+2] Cyclotrimerization,” *Nat. Synth.* **1(5)**, 365–375 (2022). DOI: 10.1038/s44160-022-00043-2

B-3) 総説, 著書

**Y. SEGAWA**, “Nonplanar Aromatic Hydrocarbons: Design and Synthesis of Highly Strained Structures,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95(11)**, 1600–1610 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20220270

**Y. SEGAWA, M. NAGASE, Y. SAITO, K. KATO and K. ITAMI**, “C–H Borylation of Arenes: Steric-Controlled Para-Selectivity and Application to Molecular Nanocarbons,” *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi (Journal of Synthetic Organic Chemistry)*, **80(11)**, 994–999 (2022). DOI: 10.5059/yukigoseikyokaiishi.80.994

B-4) 招待講演

瀬川泰知, 「トポロジカル  $\pi$  共役分子の合成と展開」, 有機化学研究会 (白鷺セミナー), オンライン開催, 2022年5月.

瀬川泰知, 「Synthesis of topologically unique molecular nanocarbons」, 第63回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京, 2022年8月.

B-6) 受賞, 表彰

瀬川泰知, 宇部興産学術振興財団第62回学術奨励賞 (2022).

B-7) 学会および社会的活動

理科教育活動

三重県立伊勢高等学校スーパーサイエンスハイスクール事業における課題研究に係る指導・助言 (2022).

出前授業「金属から『電子』を取り出してみよう!」岡崎市立三島小学校 (2022).

広報誌OKAZAKI 第71号「出前授業: 金属から『電子』を取り出してみよう!」, 2023年2月.

その他

教育系 Youtube チャンネル「予備校のノリで学ぶ大学の数学・物理」にて紹介された (2023).

東京大学新聞 2023年3月10日号にインタビュー記事掲載 (2023).

現代化学 (東京化学同人) 2023年3月号にインタビュー記事掲載 (2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

大阪公立大学大学院農学研究科, 講師, 2022年5月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎錯体化学」, 2022年4月–9月.

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「トポロジカル $\pi$ 共役構造体の創製」瀬川泰知(2022年度-2024年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「革新的有機半導体を指向した周期的3次元 $\pi$ 共役構造体の創製」,瀬川泰知(2022年度).

科研費挑戦的研究(萌芽),「有機半導体の配向配列問題を解決する3次元 $\pi$ スタック分子の創製」,瀬川泰知(2022年度-2023年度).

宇部興産学術振興財団第62回学術奨励賞研究助成,「3次元トポロジカル構造制御を鍵とした結晶性有機半導体材料の開発」,瀬川泰知(2022年度).

三菱財団自然科学研究助成,「等方的キャリア輸送を実現するユニバーサル有機半導体材料の開発」,瀬川泰知(2021年度-2022年度).

旭硝子財団研究助成,「微小結晶の構造解析を基軸とする3次元有機共有結合ネットワークの開発」,瀬川泰知(2021年度-2022年度).

科研費若手研究,「アニオン性有機共有結合フレームワークの3次元精密構築と機能化」,杉山晴紀(2022年度-2023年度).

中部科学技術センター学術・みらい助成,「水素結合を利用したカゴ型有機分子の自己集積制御:バイポーラスな有機多孔質結晶の合成」,杉山晴紀(2021年度-2022年度).

## C) 研究活動の課題と展望

本年度は3次元的な分子設計による特異なトポロジーをもった有機構造体の創製に向けて研究を行った。パーフルオロシクロパラフェニレンやハーフフルオロシクロパラフェニレンの合成、含窒素ベルト状芳香族化合物の合成、特異なトポロジーをもつ芳香族炭化水素メビウスカーボンナノベルトの合成を発表した。また京都大学化学研究所宮内雄平教授らとの共同研究により、トポロジカル半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ の偏光ラマンスペクトルによる簡便な構造解析手法の開発を行い論文として発表した。

今後は複雑なトポロジーをもつ有機分子や3次元ネットワーク高分子の合成および機能開拓を行い、既存の有機合成の限界を突破した物質創製研究を遂行していく。すでに3件の国内学会での発表を行っており、本研究グループにおいて新たにスタートした研究成果が出つつある。これらを迅速に論文発表するとともに、分子科学研究所の共同利用施設としての利用促進を併せて進めていく。

## 6-8 特別研究部門

藤田 誠 (卓越教授) (2018年4月1日着任)

三橋 隆章 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))

CHEN, Jiazhuo (研究員)

増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 錯体化学, 有機化学, 超分子化学

A-2) 研究課題:

- a) 結晶スポンジ法の二次代謝酵素の機能解析への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 結晶スポンジ法とは, 超分子化学の基礎研究から生まれた分子の構造解析技術である。本手法は, 信頼性の高い構造決定手法として知られる X線結晶構造解析を, 本来は必要な工程である解析対象物の単結晶化を経ることなく行うことができる画期的な構造解析法である。我々は, この結晶スポンジ法を用いて, 二次代謝酵素の機能解析に取り組んでいる。二次代謝酵素の機能解析においては, 酵素の生産する酵素産物の構造決定が極めて重要であると同時に困難であり, この問題の解決に結晶スポンジ法の利用が有効であると考えた。

また, 結晶スポンジ法は, 解析対象物の結晶化を必要としないという利点の他に, 微量 (数マイクログラム以下) の解析対象物しか必要としないという利点も併せ持っている。本年度は, この後者の点に着目し, 結晶スポンジ法の使用によって, 二次代謝酵素の解析スキーム全体を小スケール化できることを実証した。具体的には, 二次代謝酵素の解析に頻用される遺伝子組換え微生物を用いた酵素産物の生産を小スケール化して行い, 得られたごく僅かな酵素産物のみを用い, 結晶スポンジ法によって構造決定を達成した。具体的には, 通常 NMR などを用いた構造決定に十分な量の酵素産物を得るために遺伝子組換え微生物を数 L から数十 L の培地を用いて培養を行う必要があるところ, 本研究では, おおよそ 100 分の 1 にあたる 25 mL の培養液を用いた培養から得た酵素産物のみを用いて, その構造決定に成功した。

B-1) 学術論文

**Y. DOMOTO, K. YAMAMOTO, S. HORIE, Z. YU and M. FUJITA**, “Amplification of Weak Chiral Inductions for Excellent Control over the Helical Orientation of Discrete Topologically Chiral  $(M_3L_2)_n$  Polyhedra,” *Chem. Sci.* **13**(15), 4372–4376 (2022). DOI: 10.1039/d2sc00111j

**H. TAKEZAWA, Y. FUJII, T. MURASE and M. FUJITA**, “Electrophilic Spirocyclization of a 2-Biphenylacetylene via Conformational Fixing within a Hollow-Cage Host,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**(24), e202203970 (2022). DOI: 10.1002/anie.202203970

**R. TABUCHI, H. TAKEZAWA and M. FUJITA**, “Selective Confinement of Rare-Earth-Metal Hydrates by a Capped Metallo-Cage under Aqueous Conditions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**(37), e202208866 (2022). DOI: 10.1002/anie.202208866

**H. TAMURA, H. TAKEZAWA, M. FUJITA and H. ISHIKITA**, “A Self-Assembled Coordination Cage Enhances the Reactivity of Confined Amides via Mechanical Bond-Twisting,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24(35)**, 21367–21371 (2022). DOI: 10.1039/D2CP03126D

B-3) 総説, 著書

**Y. DOMOTO and M. FUJITA**, “Self-Assembly of Nanostructures with High Complexity Based on Metal...Unsaturated-Bond Coordination,” *Coord. Chem. Rev.* **466**, 214605 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214605

B-4) 招待講演

藤田 誠, 「化学と幾何学：多面体の定理を活用したものづくり」, 第 135 回分子科学フォーラム, オンライン開催, 2023 年 2 月.

藤田 誠, 「マイクロ結晶スポンジ法 (MicroCS 法) : 質量分析に迫る極微量 X 線分子構造解析」, 第 70 回質量分析総合討論会, 福岡, 2022 年 6 月.

藤田 誠, 「化学と幾何学：多面体定理を活用したものづくり」, 令和 4 年度化学系学協会東北大会 (盛岡大会), 岩手, 盛岡市, 2022 年 9 月.

**M. FUJITA**, “Complex molecular topologies via reversible ring/loop threading,” ArtMoMa Summer School, Oxford (UK), July 2022.

**M. FUJITA**, “Self-Assembly of Gigantic Polyhedra: From Synthetic To Peptidic,” ICC2022, Rimini (Italy), August 2022.

**M. FUJITA**, “Self-assembly of Gigantic Coordination Polyhedra: From Synthetic to Peptidic,” 11<sup>th</sup> Singapore International Chemistry Conference (SICC-11), Singapore, December 2022.

**M. FUJITA**, “Self-assembly of Gigantic Coordination Polyhedra: From Synthetic to Peptidic,” 3DMM2O conference, Schöntal Monastery, Schöntal (Germany), March 2023.

B-6) 受賞, 表彰

藤田 誠, 朝日新聞文化財団朝日賞 (2023).

藤田 誠, 化学の家財団国際賞 (2022).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

*Chemical Science* 誌, Editorial Board (2018–).

*Acc. Chem. Soc.* 誌, Editorial Board (2018–).

B-10) 競争的資金

科研費特別推進研究, 「空間捕捉によるタンパク質の構造・機能制御および高効率構造解析」, 藤田 誠 (2019 年度–2023 年度).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は、結晶スポンジ法の利用によって、二次代謝酵素の機能解析実験を小スケール化することが可能であると実証できた。これにより、二次代謝酵素の機能解析をますます迅速に行うことができるようになることが期待される。近年の遺伝子解析技術の発展を背景に、興味深い二次代謝酵素をコードする遺伝子が次々と見出だされており、こうした酵素について結晶スポンジ法を駆使することで逸早く解析し、酵素機能に関する数多くの知見を蓄積していきたい。

木村 真一 (教授) (2020年4月1日着任)  
(クロスアポイントメント; 大阪大学大学院生命機能研究科)

石川 あずさ (事務支援員)  
栗田 佳子 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 物性物理学, 量子ビーム科学

A-2) 研究課題:

- a) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究
- b) 物質科学に向けた新しい放射光分光法の開発
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究: 磁性と伝導が複雑に絡み合うことにより新しい機能が現れる固体・薄膜について, 低温・高圧・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光と高分解能三次元角度分解光電子分光および時間分解分光により, 機能性の起源である電子状態を詳細に決定している。また, それらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで, 機能性固体・薄膜の電子状態の総合的な情報を得ている。
- b) 物質科学に向けた新しい放射光分光法の開発: UVSOR や次世代放射光で用いることを想定した新たな分光法を開発する。特に, 電子構造のダイナミクスを可視化することを目標に, 新たな光電子分光法と赤外分光法の開発を進めており, 物質科学への応用を図る。
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発: スピン偏極高輝度電子源を用いた高エネルギー分解能スピン・角度分解共鳴電子エネルギー損失分光法の開発を進めている。

B-1) 学術論文

**T. NAKAMURA, Y. OHTSUBO, A. HARASAWA, K. YAJI, S. SHIN, F. KOMORI and S. KIMURA**, “Fluctuating Spin–Orbital Texture of Rashba-Split Surface States in Real and Reciprocal Space,” *Phys. Rev. B* **105(23)**, 235141 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.235141

**H. MIYAZAKI, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, M. INUKAI, T. ITO and S. KIMURA**, “Observation of Thickness-Dependent Exchange Interaction in EuO Ultrathin Films,” *Front. Nanotechnol.* **4**, 872717 (2022). DOI: 10.3389/fnano.2022.872717

**Y. OHTSUBO, T. NAKAYA, T. NAKAMURA, P. LE FÈVRE, F. BERTRAN, F. IGA and S. KIMURA**, “Breakdown of Bulk-Projected Isotropy in Surface Electronic States of Topological Kondo Insulator  $\text{SmB}_6(001)$ ,” *Nat. Commun.* **13(1)**, 5600 (2022). DOI: 10.1038/s41467-022-33347-0

**T. NAKAMURA, T. NAKAYA, Y. OHTSUBO, H. SUGIHARA, K. TANAKA, R. YUKAWA, M. KITAMURA, H. KUMIGASHIRA, K. IMURA, H. S. SUZUKI, N. K. SATO and S. KIMURA**, “Surface Valence Transition in SmS by Alkali Metal Adsorption,” *Phys. Rev. B* **107(4)**, L041102 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevB.107.L041102

**H. MIYAZAKI, S. KIMURA, K. ONISHI, T. HIHARA, M. YOSHIMURA, H. ISHII, M. MIKAMI and Y. NISHINO,** “Relation between Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Heusler-Type Ru<sub>2</sub>VAl Compounds,” *Crystals* **12(10)**, 1403 (2022). DOI: 10.3390/cryst12101403

B-3) 総説, 著書

**Y. OHTSUBO, S. KIMURA and F. IGA,** “Recent Progress in Clean-Surface Formation of Topological Kondo Insulators and Topological Surface States Observed There,” *Electron. Struct.* **4(3)**, 033003 (2022). DOI: 10.1088/2516-1075/ac8631

B-4) 招待講演

**H. WATANABE, S. TATSUKAWA, Y. CHEN, T. NAKAMURA, K. IMURA, H. S. SUZUKI, N. K. SATO and S. KIMURA,** “Carrier-induced insulator-to-metal transition on SmS,” 11<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Hiroshima (Japan), October 2022.

**R. IKEDA, H. WATANABE, M.-H. JUNG and S. KIMURA,** “Terahertz electric-field drive on Weyl fermions,” 11<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Hiroshima (Japan), October 2022.

**S. KIMURA,** “Origin of the valence transition in samarium mono-sulfide,” 3-day International Conference on Materials Science, Verona (Italy), October 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会評議員 (2021.9–2023.9).

日本物理学会領域5代表 (2022–2023).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学放射光連携研究機構物質科学ビームライン課題審査委員会委員 (2021.4–2023.3).

広島大学放射光科学研究センター協議会委員 (2018.4–2024.3).

SPring-8/SACLA 成果審査委員会「査読者」(2016.4–2024.3).

量子科学技術研究開発機構 次世代放射光施設利用研究検討委員会委員 (2019.4–2023.3).

B-8) 大学等での講義, 客員

大阪大学大学院生命機能研究科, 教授, 2013年7月–.

大阪大学大学院理学研究科, 講義「シンクロトロン分光学」, 2022年4月–9月.

大阪大学理学部, 講義「光物理学」, 2022年4月–9月.

大阪大学大学院生命機能研究科, 講義「基礎物理学I」, 2022年4月–9月.

大阪大学大学院生命機能研究科, 実習「基礎物理学実習」, 2022年4月–9月.

大阪大学全学教育推進機構, 講義「力学詳論II」, 2022年10月–2023年2月.

#### B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「スピン分解共鳴電子エネルギー損失分光法の確立とスピン量子物性への応用」, 木村真一 (2020年度-2022年度).

(公財)光科学技術研究振興財団,「新規内殻共鳴分光法の開発と中間状態の電子状態の検証」, 木村真一 (2020年度-2022年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

物質機能の起源である電子構造を明確にすることは、物性の理解を深め、新しい機能性を創りだすのに重要である。そのため、準粒子を観測するための手段として、これまで放射光を使った角度分解光電子分光と赤外・テラヘルツ分光を推進してきた。現在は、準粒子とともに重要な素励起である集団励起の観測を行うために、内殻共鳴電子エネルギー損失分光法 (rEELS) の開発を進めている。クロスアポイントメントの5年間で、rEELS をスピン分解、角度分解、時間分解に拡張するとともに、スピン・角度分解共鳴逆光電子分光法の開発も行っていく。

大 西 洋 (教授) (2021 年 11 月 1 日着任)  
(クロスアポイントメント; 神戸大学大学院理学研究科)

石川 あずさ (事務支援員)  
栗田 佳子 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 界面分子科学, 触媒科学

A-2) 研究課題:

- a) 有限厚さをもつ固液界面のオペランド計測: 創/省エネルギーを支えるサイエンスの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 創エネルギーと省エネルギーという社会ニーズに応えるために, 高収率の半導体光触媒と低摩擦の潤滑油が最近 20 年のあいだに次々と開発されてきた。これら新材料をオペランド計測する手法に工夫をこらして有限の厚さ (1  $\mu\text{m}$ –1 nm) をもつ液体–固体界面が機能を発現するしくみを理解する。分子論的な界面 (液体分子と固体分子が接触する場所) でおきる現象と, 分子論的な界面へ物質とエネルギーを入出力する場所でおきる現象を同時に計測し一体として理解することの重要性を光触媒 (物質変換) と潤滑油 (力学的エネルギー散逸) というケーススタディをとおして世界へ発信することを目的とする。①電子励起状態にある光触媒の軟エックス線分光と全反射光学分光の手法開発②潤滑油界面のナノ力学計測と単一分子蛍光追跡の手法開発が本年度の成果である。

B-4) 招待講演

**H. ONISHI**, “Semiconductor Photocatalysts for Artificial Photosynthesis: Operando Characterization under Water,” Seminar at RIKEN, Wako, 2022年4月.

大西 洋, 「半導体光触媒をもちいた人工光合成反応のオペランド計測: 溶存酸素の高速検出とダイヤモンドプリズムを用いた光学分光」, 日本オプトメカトロニクス協会第2回フォトンテクノロジー技術部会, オンライン開催, 2022年10月.

大西 洋, 「半導体光触媒のオペランド界面計測: ダイヤモンドプリズムを用いた光学分光と溶存酸素の高速検出」, 実用表面分析セミナー 2022, 神戸, 2022年11月.

大西 洋, 「水中ですすむ触媒反応のオペランド計測: 光触媒の事例」, 第445回触媒科学研究所コロキウム, 北海道大学, ハイブリッド開催, 2023年2月.

**H. ONISHI**, “Infrared absorption of semiconductor photocatalysts excited under water: operando study with an ATR prism,” 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022), Osaka, July 2022.

**M. HIRADE, S. MORIGUCHI, A. KOGURE, H. NAKAJIMA and H. ONISHI**, “Application of FM-AFM,” 14<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC '22), Nago, October 2022.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

(社)応用物理学会薄膜・表面物理分科会幹事(2006-).

日本表面真空学会理事(2022-).

### 学会の組織委員等

The 22<sup>nd</sup> International Vacuum Congress (IVC-22), program committee co-chair (2020-2022).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第167委員会委員(2016-2023).

触媒科学計測共同研究拠点課題等審査専門委員会委員長(2022-).

### 学会誌編集委員

日本表面真空科学会電子ジャーナル委員(2002-).

## B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「人工光合成をめざす半導体光触媒: オペランド計測によるミリ秒反応化学の解明」, 大西 洋 (2022年度-2024年度).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「固体に挟まれた潤滑油分子の並進運動計測: 単一蛍光分子追跡」, 大西 洋 (2021年度-2023年度).

科研費基盤研究(A), 「電子スピン分極の三次元映像化で解く多重励起子・電荷分離立体構造の分子運動効果」(代表: 小堀康博), 大西 洋(研究分担者) (2019年度-2022年度).

## C) 研究活動の課題と展望

**【光触媒】**水-光触媒界面ですすむ物質変換に焦点を絞った研究を展開していく。従来の光触媒ダイナミクス研究はフェムト秒からマイクロ秒で進む電子のうごき(電子励起と電荷分離)に注目してきた。有限厚の水-光触媒界面で物質輸送を含むミリ秒の反応化学の解明をめざす。

**【潤滑油】**潤滑油-固体界面におけるエネルギー散逸の鍵となる分子運動性を定量評価するために原子間力顕微鏡を駆使したナノ力学計測と, 生体膜研究に常用される単一蛍光分子追跡を潤滑油界面計測に転用する研究を進めていく。

高 谷 光 (准教授 (兼任; 京都大学)) (2022 年 3 月 1 日 ~ 2022 年 3 月 31 日)  
(教授 (兼任; 帝京科学大学)) (2022 年 4 月 1 日着任)

神谷 美穂 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 有機合成化学, 有機金属化学, ペプチド科学, X線吸収分光

A-2) 研究課題:

- a) X線吸収分光を基盤とする革新触媒の創製
- b) マイクロ波照射による有機反応促進機構の解明
- c) メタル化ペプチド基盤人工酵素を用いる木質バイオマスの循環資源化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液X線種分光と量子化学計算の融合によって, NMR等の従来の分析手法では困難な, 常磁性の触媒活性種や高活性で不安定な活性種の「その場観 XAFS」の開発を目的とした研究を推進してきた。特に UVSOR (BL3U) において, 長坂博士と共同研究を行ない, 酸素や水分に対して不安定な反応活性種の溶液軟X線吸収分光法の開発に成功した。具体的には, 鉄触媒クロスカップリング反応の触媒活性種であるアリール鉄錯体や Grignard 反応剤の溶液 XAFS 測定を行うために, 各種有機溶媒に高い耐性を有するピーク樹脂製フローセルを開発した。このセルでは, 金蒸着された SiN 薄膜を窓材として用いており, 金線で窓材をアースすることによって有機溶媒の送液によって発生・蓄積する静電気を除去できる。そのため, 従来型フローセルで問題となっていた静電気によるノイズやベースラインのドリフトを抑え, 長時間安定して溶液 XAFS 測定を行える。また, 上記フローセルを用いる XAFS 測定では, 常に新鮮なサンプル溶液が供給されるため, 軟X線によるサンプルダメージを最小限に抑えることができる。さらに, フローリアクタを接続することで, 実際の反応に用いる試薬と触媒を流路内で反応させ, 系中に生成する反応/触媒活性種の「その場観察」が可能であるという特徴を有する。2021 年度では, 不安定な Fe/Ni 触媒種の Fe-L/Ni-L 端および有機マグネシウム反応剤 (Grignard 試薬) の C-K/O-K 端の溶液 XAFS 測定に成功した。2022 年度では, 有機化学における未解決の反応機構・活性種問題を解決するために, 触媒種/反応種を拡張し, さらにフローリアクタを用いて反応過程の XAFS 観察を行いたい。
- b) マイクロ波照射化学合成は, 電熱ヒータ等の従来型の通常熱源を用いる反応と比べて, 1/10 程度のエネルギー消費量で, 最大 1000 倍にも達する反応加速効果が得られること, 反応物質や触媒選択加熱による反応制御によって所望の物質のみを高選択的に合成できる優れた特徴を有する。しかしながら, この様な加速現象の発見から 30 年以上が経過した現在でも, マイクロ波照射によって化学反応が加速される分子科学的な機序は明らかになっていない。我々は, マイクロ波による反応加速現象の学理解明を目的として, 2020 年度より分子研 (田中, 長坂) と核融合研 (加藤, 村上) の融合研究を立上げ, マイクロ波照射下における化学反応のその場観察と分子動力学・QM/MM による分子挙動のシミュレーションについて基礎検討を行っている。2021 年度は, UVSOR の赤外/THz ビームライン (BL1B) の光学系に挿入できるマイクロ波反応装置の開発に成功し, マイクロ波照射下でのテラヘルツ測定に成功した。2022 年度では, マイクロ波効果のプロープ分子として知られるニトロベンゼン類を用い, テラヘルツ分光によるマイクロ波特異の効果の直接検出に取り組みたい。
- c) 木質バイオマスはリグニン, セルロース, ヘミセルロースを主成分とする夾雑な生体分子である。我々は, リグニン

およびセルロースを認識するペプチドと金属触媒を結合した人工酵素を開発し、これを用いて木質夾雑系からのリグニン／セルロース選択的な分子変換法の開発に取り組んでいる。2020年度には、リグニン認識能を有する12残基ペプチドに高い酸化能を有するRu錯体触媒を結合した人工酵素の合成に成功した。また、蛍光異方性測定と分子動力学計算によってペプチドのリグニン認識においてペプチド残基とリグニン水酸基および芳香族骨格の水素結合とCH/ $\pi$ 型相互作用が支配的であることを明らかにした。2022年度では、分子動力学計算およびITCによるリグニン認識機構の解明に取り組むとともに、マイクロ波／メカノケミカル反応による木質バイオマスの高効率／高選択的な分解反応の開拓を行う。

#### B-1) 学術論文

**M. UEDA, M. KIMURA, S. MIYAGAWA, M. NAITO, H. TAKAYA and Y. TOKUNAGA\***, “Four- and Two-Armed Hetero Porphyrin Dimers: Their Specific Recognition and Self-Sorting Behaviours,” *Org. Biomol. Chem.* **20(2)**, 387–395 (2022). DOI: 10.1039/D1OB01694F (Supramolecular chemistry in OBC)

**H. KOBAYASHI, Y. MASUDA, H. TAKAYA, T. KUBO\* and K. OTSUKA**, “Separation of Glycoproteins Based on Sugar Chains Using Novel Stationary Phases Modified with PEG-Conjugated Boronic-Acid Derivatives,” *Anal. Chem.* **94**, 6882–6892 (2022). (Front cover)

**A. MURANAKA, H. BAN, M. NAITO, S. MIYAGAWA, M. UEDA, S. YAMAMOTO, M. HARADA, H. TAKAYA, M. KIMURA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA**, “Naked-Eye-Detectable Supramolecular Sensing System for Glutaric Acid and Isophthalic Acid,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**, 1428–1437 (2022). (BCSJ Award)

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. YOKOYAMA, H. TAKAYA and M. SAKAMOTO**, “<sup>14</sup>C Dating of Historical Japanese Musical Instrument Flute Sack,” *24<sup>th</sup> Radiocarbon Conference, 10<sup>th</sup> <sup>14</sup>C & Archaeology Conference* (2022).

#### B-3) 総説, 著書

高谷 光, 「4章–11. 単結晶X線構造解析 (Single Crystal X-ray Structure Analysis)」, 「触媒総合辞典」, 朝倉書店 (2023).

#### B-4) 招待講演

高谷 光, 「文化財と放射光分析」, 京都大学「陶磁器の化学」第1回ワークショップ, 京都大学吉田キャンパス百周年時計台記念館, 京都市, 2022年10月.

高谷 光, 「反応性有機金属種の軟X線XAFS」, UVSOR シンポジウム 2022, 分子科学研究所, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎市, 2022年11月.

高谷 光, 「X線吸収分光による溶液中分子構造決定」, 筑波大学数理物質系セミナー, 筑波大学, つくば市, 2022年12月.

#### B-5) 特許出願

特許登録

特許第7072778号, 「イミダゾール誘導体の製造方法」, 渡辺 隆司, 中村正治, 高谷 光, 磯崎勝弘, フランチェスカ ピンチェラ, 福田健治 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2022年5月13日).

B-6) 受賞, 表彰

A. MURANAKA, H. BAN, M. NAITO, S. MIYAGAWA, M. UEDA, S. YAMAMOTO, M. HARADA, H. TAKAYA, M. KIMURA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA, 日本化学会論文誌BCSJ 賞 (2022).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

SPring-8利用推進懇談会「SPring-8先端放射光技術による化学イノベーション研究会」主査委員 (2017-).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会イノベーション共創プログラム (CIP) 企画委員 (2015-).

日本化学会第 102 春季年会 ATP 企画 TIC 「インフォマティクスの基礎」幹事 (2018-).

日本化学会第 102 春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS の基礎と応用」代表幹事 (2022-2023).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会産学協力研究委員会「R024 電磁波励起反応場委員会」幹事委員 (2020-).

学会誌編集委員

日本電磁場エネルギー応用学会機関誌編集委員 (2019-).

その他

京都大学分野横断プラットフォーム「陶磁器の化学」(<https://research.kyoto-u.ac.jp/gp/g069/>)で清水焼「陶菴」社会長, 社長および京都大学(佐々木, 井田, 宇治ら)と曜変天目茶碗における曜変発現メカニズムの科学的解明と量産化のための焼成条件の基礎技術開発に取り組んでいる。(<https://www.atpress.ne.jp/news/203342>)(2022).

B-8) 大学等での講義, 客員

京都大学量子ビームアライアンス, オンライン講義講師, 「X線吸収分光」, 2021年-.

中部大学工学部, 客員准教授, 2022年4月-2023年2月, 客員教授, 2023年3月-.

帝京科学大学生命環境学部, 「有機化学I」「有機化学II」「化学療法論」「生命科学基礎実験I」「生命科学基礎実験II」「1年次基礎ゼミ」, 2022年-.

理化学研究所, 客員研究員, 2022年4月-.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「植物バイオマス循環資源化のためのメタル化ペプチド人工酵素の創製」, 高谷 光 (2021年度-2023年度).

科学技術振興機構CREST研究「新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出」領域, 「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」(代表: 伊藤 肇), 高谷 光(共同研究者) (2021年度-2025年度).

科学技術振興機構研究開発最適展開支援プログラムA-STEP産学共同(本格型): with/post コロナにおける社会変革への寄与が期待される研究開発, 第4分野(アグリ・バイオ), 「糖鎖認識PEG誘導体を用いた糖たんぱく質の糖鎖に基づく精密分離技術の開発」(代表: 小林宏資), 高谷 光(分担者) (2021年度-2025年度).

令和4年度「産学公の森」推進事業補助金アールステージコース、「曜変天目茶碗」再現のための基盤要素技術の開拓事業」(代表：土淵善重貴(陶菴社長)), 高谷 光(共同研究者)(2022年度).

B-11) 産学連携

共同研究, 抗菌化研(株), 「新奇な抗菌性物質の開発と作用機序の解明」, 高谷 光(2022年).

共同研究, ENEOS(株), 「潤滑油成分の物性・構造解析」, 高谷 光(2022年).

共同研究, 本田技研工業(株), 高谷 光(2022年).

C) 研究活動の課題と展望

XAS 研究においては, 触媒と反応基質を混合・反応させて任意のタイミングで XAS 測定が行えるフローリアクタの開発と, これを用いる均一系触媒反応機構に関する研究, およびマイクロ波照射下における in situ 反応解析に必要な溶液分光セルおよび UVSOR の軟 X 線光源に挿入可能なマイクロ波反応装置およびメカノケミカル条件での XAS 測定可能なセル開発に注力した研究を行なう。また, これら XAS 測定から得られたスペクトルを用いた構造解析のために溶媒を含めた触媒活性種, 反応機構解析のために QM/MM による内核励起スペクトルシミュレーションに取り組む。

中 村 彰 彦 (准教授) (2022 年 8 月 1 日着任)  
(クロスアポイントメント; 静岡大学農学部)

中根 香織 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 生化学, 生物物理学

A-2) 研究課題:

- a) ポリエチレンテレフタレート加水分解酵素の改良
- b) ポリエチレンテレフタレート吸着酵素の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポリエチレンテレフタレートは飲料ボトルや衣料などに使用されている身近なプラスチックである。低コストで環境負荷の低いリサイクル方法を開発するため, その分解酵素の機構の向上を試みている。酵素表面に露出しているアミノ酸 95 個を塩基性アミノ酸または酸性アミノ酸に変更し, 表面電荷を改変した酵素ライブラリを作成した。活性スクリーニングしたところ 2 つの変異体で鋳型酵素よりも高い活性をもつことがわかった。
- b) 使用量が多いプラスチックは環境中へ流出する可能性が高く, 細かく粉碎されたプラスチック片による環境汚染が問題視されている。しかし検出に手間がかかるため正確な実態は不明である。そこでポリエチレンテレフタレートに特異的に吸着する酵素の開発を試みた。キチン吸着酵素を鋳型としてファージディスプレイ法により変異体のスクリーニングを行ったところ, ポリエチレンテレフタレートに吸着する変異体が取得できた。蛍光タンパク質との複合体を作成し吸着を計測したところ, 天然型酵素では吸着しないが変異体では吸着が確認でき, PET が染色可能であることがわかった。

B-1) 学術論文

**T. UCHIYAMA, T. UCHIHASHI, T. ISHIDA, A. NAKAMURA, J. V.V ERMAAS, M. F. CROWLEY, M.SAMEJIMA, G. T. BECKHAM and K. IGARASHI**, “Lytic Polysaccharide Monooxygenase Increases Cellobiohydrolases Activity by Promoting Decrystallization of Cellulose Surface,” *Sci. Adv.* **8(51)**, eade5155 (2022). DOI: 10.1126/sciadv.ade5155

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

(公財) 新世代研究所バイオ単分子研究会会員 (2022-).

学会の組織委員等

第 61 回日本生物物理学会実行委員 (2022).

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構創発的研究支援事業,「プラスチックを採して壊すバイオマイクロドロンの創出」,中村彰彦(2022年度-2024年度).

科研費基盤研究(B),「自然界に学ぶ「バイオマス分解機構」の解明」(代表:金子 哲),中村彰彦(研究分担者)(2021年度-2023年度).

#### B-11) 産学連携

共同研究,キリンホールディングス(株),「PET 分解酵素の開発」,中村彰彦(2022年).

#### C) 研究活動の課題と展望

ポリエチレンテレフタレート分解酵素の改良では,得られた2つの変異を掛け合わせることで相加的に活性が向上するかどうか,及び耐熱性が向上しているかどうかの確認が必要である。今後精製酵素を用いて詳細な比較をおこなっていく。ポリエチレンテレフタレート吸着酵素の開発では,天然型酵素では全く吸着しなかったが変異体では明確に吸着が確認できたため新たな吸着酵素の開発に成功したといえる。ただし天然型酵素の天然基質であるキチンへの吸着能が残っているため,今後は吸着特異性の向上を進めていく。

## 6-9 社会連携研究部門

平等 拓 範 (特任教授) (2019年4月1日着任)

(クロスポイントメント; 理化学研究所放射光科学研究センター)

佐野 雄二 (特命専門員)  
竹家 啓 (特任研究員)  
YAHIA, Vincent (特任研究員)  
LIM, Hwanhong (特任研究員)  
KAUSAS, Arvydas (特任研究員)  
鈴木 昌世 (特任研究員)  
市井 智章 (特任研究員)  
角谷 利恵 (特任専門員)  
殖粟 敦 (特任専門員)  
川瀬 晃道 (特別訪問教授)  
吉田 光宏 (特別訪問准教授)  
石月 秀貴 (特別訪問研究員)  
佐藤 庸一 (特別訪問研究員)  
辻 明宏 (特別訪問研究員)  
吉岡 孝史 (特別訪問研究員)  
松田 美帆 (技術支援員 (派遣))  
小林 純 (技術支援員 (派遣))  
水嶋 一彦 (技術支援員 (派遣))  
伊吹 剛 (技術支援員 (派遣))  
鄭 稀燮 (技術支援員 (派遣 (理研)))  
小野 陽子 (事務支援員)  
稲垣 弥生 (事務支援員 (派遣))  
奥原 紀恵 (派遣 (理研))

A-1) 専門領域: 量子エレクトロニクス, 光エレクトロニクス, レーザー物理, 非線形光学

A-2) 研究課題:

- a) マイクロドメイン構造制御に関する研究
- b) マイクロドメイン光制御に関する研究
- c) マイクロ固体フォトンニクスの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー, 非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特には近年のマイクロ固体フォトンニクス [マイクロチップ Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (1990年), Yb:YAG レーザー (1993年), セラミックレーザー (1997年), バルク擬似位相整合 (QPM) 素子: 大口径周期分極反転 MgO:LiNbO<sub>3</sub> (PPMgLN) (3mm厚 2003年, 5mm厚 2005年, 10mm厚 2012年)] を先導すると共に, 共同研究を通し赤外域分子分光などにその展開を図っている。国際誌の雑誌編集, 特集号企画から国際シンポジウム・会

議の企画提案，開催に積極的に参加する事でその成果を内外に発信している。

- a) マイクロドメイン構造，界面（粒界面，結晶界面，さらには自発分極界面）を微細に制御する固相反応制御法の研究として，レーザーセラミックス，レーザー素子，分極反転素子の作製プロセスの高度化を図っている。特に，固体レーザーの発光中心である希土類イオンの軌道角運動量を利用したマイクロドメインの配向制御は，これまで不可能だった異方性セラミックスによるレーザー発振を成功させただけでなく原理的にはイオンレベルでの複合構造を可能とする。さらに最近，表面活性接合による異種材料接合に成功し，Distributed Face Cooling (DFC) 構造による Tiny Integrated Laser (TILA) なる次世代の高性能な高集積小型レーザーに関するコンセプトが検証された。これより，新たなフォトニクスを創出できるものと期待している。
- b) 光の発生，増幅，変換の高度制御を可能とする為の研究として，希土類イオンの発光・緩和機構の解明，固体中の光，エネルギー伝搬，さらにはマイクロドメイン構造と光子及び音子の相互作用機構解明，非線形光学過程の解明，モデル化を進めている。Yb レーザーの機構解明，Nd レーザーの直接励起可能性，希土類レーザーの励起光飽和特性，YVO<sub>4</sub> の高熱伝導率特性の発見，実証に繋がったばかりでなく，マイクロ共振器の高輝度効果，レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。特にレーザー科学発展の中で生じたパルスギャップ領域であるサブナノ秒からピコ秒の便利な光源開拓に関する貢献，パルスギャップレーザーによる新現象の解明などが期待できる。
- c) 開発した光素子を用いた新規レーザー，波長変換システムの開発と展開を図っている。これまでもエッジ励起セラミック Yb:YAG マイクロチップレーザーによる高平均出力動作，手のひらサイズジャイアントパルスマイクロチップレーザーからの高輝度温度光発生，マイクロチップレーザーからの UV 光（波長:266 nm）からテラヘルツ波（波長:100~300 μm），さらには高効率・高出力のナノ秒光パラメトリック発生（出力エネルギー約 1 J，効率約 80%），波長 5~12 μm に至る広帯域波長可変中赤外光発生，1.5 サイクル中赤外光からのコヒーレント軟 X 線（波長:~5 nm）・アト秒（200~300 as）発生などをマイクロ固体フォトニクスで実証した。アト秒発生に重要な中赤外 OPCPA では，LA-PPMgLN を用い波長 2.1 μm にてパルス幅 15 fs を平均出力 10 W と，この領域で世界最大出力を達成した。特にマイクロチップレーザーでは，パルスギャップであるサブナノ秒での高輝度光発生が望め，光イオン化過程に有利なため極めて低いエネルギーで効率的なエンジン点火が可能となる。すでに世界ではじめての自動車エンジン搭載，走行実験にも成功している。また，この高輝度光は光パラメトリック過程によるテラヘルツ（THz）波発生にも有利である。また，LA-PPMgLN を用いてピコ秒領域で mJ に至る狭線幅 THz 波発生も可能となった。マンレー・ローによる量子限界を超える効率である。今後，分子の振動状態についてのより詳細な分光学的情報を得ることから，THz 波による電子加速までと幅広い展開が期待される。

#### B-1) 学術論文

**Y. SANO, T. KATO, Y. MIZUTA, S. TAMAKI, K. YOKOFUJITA, T. TAIRA, T. HOSOKAI and Y. SAKINO,** “Development of a Portable Laser Peening Device and Its Effect on the Fatigue Properties of HT780 Butt-Welded Joints,” *Forces in Mechanics* **7**, 100080 (2022). DOI: 10.1016/j.finmec.2022.100080

**A. KAUSAS and T. TAIRA,** “Laser-Induced Damage Study of Bonded Material for a High-Brightness Laser System,” *Opt. Lett.* **47(12)**, 3067–3070 (2022). DOI: 10.1364/OL.456760

**K. TAMURA, R. NAKANISHI, H. OHBA, T. TAIRA and I. WAKAIDA,** “Recovery of the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System Using a Ceramic Microchip Deteriorated by Radiation for the Remote Elemental Analysis,” *J. Nucl. Sci. Technol.* **60(2)**, 175–184 (2022). DOI: 10.1080/00223131.2022.2091056

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**K. TAKEYA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Discussion on evaluation of THz spectroscopy on low absorbers,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC1-02 (2022).

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “>50 MW peak power microchip laser with unstable resonator for string ignition,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC2-04 (2022).

**T. TAIRA**, “High-power extreme solid-state laser in giant micro-photonics,” *ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC3-01 (2022).

**A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Inter layer assist surface activated bonding for TILA PowerChip,” *ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC3-02 (2022).

**M. YOSHIDA, T. TAIRA, A. KAUSAS, A. TSUJI and Y. VINCENT**, “High power laser development based on the direct bonded laser crystal technology,” *ATLA-Project 2, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC4-02 (2022).

**Y. SATO and T. TAIRA**, “Precise thermo-mechanical and -optical parameters in YAG from 100 K to 493 K,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC5-02 (2022).

**H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Narrow-bandwidth 2- $\mu\text{m}$  source by KTP/PPLN-OPO,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC5-03 (2022).

**V. YAHIA and T. TAIRA**, “Design of a hot-band pumped 500mJ-preamplifier for Joule-class laser system,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC7-02 (2022).

**H. H. LIM, A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Sub-100 ps Nd:YVO<sub>4</sub>  $\mu$ -MOPA for two-photon imaging,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC7-03 (2022).

**A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Laser damage threshold evaluation of bonded single crystal and ceramic Nd:YAG,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC8-02 (2022).

**T. TAIRA**, “Tiny Integrated Laser Power Chip for Electron Acceleration,” *The International Conference on Laser, Plasma and Radiation-Science and Technology (ICLPR-ST 2022)* (2022).

**T. TAIRA**, “TILA Power-Chip for Laser-Driven Electron-Acceleration,” *The XXIII International Symposium on High-Power Laser Systems and Applications (HPLS&A 2022)* (2022).

**K. TAKEYA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Discussion on optical parameters of quartz crystal in the terahertz frequency,” *The 15<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-PR 2022)*, CTuP3C-05 (2022).

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “High Brightness Microchip Laser with Unstable Resonator,” *The 15<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-PR 2022)*, CThP1H-06 (2022).

**A. KAUSAS, A. TSUJI, V. YAHIA and T. TAIRA**, “Direct bonded microchip gain aperture laser system,” *The 15<sup>th</sup> Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO-PR 2022)*, CThP1H-07 (2022).

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “>70 MW peak power/100 Hz unstable cavity microchip laser,” *The 25<sup>th</sup> Congress of the International Commission for Optics (ICO-25)*, TS 1-7-04 (2022).

**T. TAIRA**, “High Power, High Brightness Microchip Lasers and Their Applications,” *The 83<sup>rd</sup> JSAP Autumn Meeting 2022 (JSAP-Optica-SPP Joint Symposia 2022)*, 23a-C205-1 (2022).

**Y. SANO, T. KATO, Y. MIZUTA, S. TAMAKI, T. TAIRA, Y. SAKINO and T. HOSOKAI**, “Laser Peening by Microchip Laser on a Collaborative Robot and Its Effect on Fatigue Properties of Welded Steel Joints,” *The 17<sup>th</sup> Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength (APCFS 2022)* (2022).

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “>80 MW Peak Power/80 Hz Nd:YAG Microchip Laser,” *OPTICA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), Optica Laser Congress and Exhibition 2022*, AW2A.3 (2022).

**H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Spectrum-narrowed 2- $\mu$ m source by KTP/PPMgLN-OPO,” *OPTICA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), Optica Laser Congress and Exhibition 2022*, JW3B.4 (2022). (poster)

**A. KAUSAS, A. TSUJI, V. YAHIA and T. TAIRA**, “Direct Bonded Tiny Integrated Laser for High Energy Gain Aperture Amplifier System,” *OPTICA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), Optica Laser Congress and Exhibition 2022*, JW3B.6 (2022).

**Y. SATO and T. TAIRA**, “Comprehensive thermal parameters of YAG single crystal from 160 K to 500 K,” *OPTICA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), Optica Laser Congress and Exhibition 2022*, ATH1A.8 (2022).

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “>70 MW peak power air-cooled Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG unstable cavity microchip laser at 100 Hz,” *SPIE Photonics West 2023*, 12399-33 (2023).

**K. TAKEYA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Discussion on measurement method for small absorption coefficients in THz spectroscopy,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC6-02 (2023).

**Y. MIZUTA, S. TAMAKI, K. YOKOFUJITA, K. MASAKI, T. KATO, Y. SAKINO, T. TAIRA, T. HOSOKAI and Y. SANO**, “Improvement of residual stress and fatigue properties of metallic materials by laser peening using low-energy microtip lasers,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC8-03 (2023).

**T. TAIRA**, “Tiny Integrated Lasers towards Giant Micro-photonics,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC9-01 (2023). (Invited)

**H. H. LIM and T. TAIRA**, “>80 MW peak power Nd:YAG microchip laser for ignition,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC9-02 (2023).

**V. YAHIA, A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Modular gain medium for mitigation of parasitic oscillations in high-energy solid-state laser amplifier,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC9-03 (2023).

**A. TSUJI, A. KAUSAS, V. YAHIA and T. TAIRA**, “Direct-Bonded Materials for High Beam Quality and Energy Gain Aperture Amplifier System,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC9-04 (2023).

**H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Study on crystal quartz for QPM device,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC10-02 (2023).

**Y. SATO and T. TAIRA**, “Comprehensive evaluation of YAG thermal parameters in a wide temperature range from cryogenic to high,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC10-03 (2023).

**A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Automated LIDT system development for composite-structure power-laser,” *Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, TILA-LIC10-04 (2023).

**K. HIROSAWA M. NISHIDA J. NOMURA T. YANAGISAWA N. OHATA and T. TAIRA**, “High brightness gain aperture microchip laser for Joule-class compact power laser system,” *ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022*, LIC3-03 (2022).

B-3) 総説, 著書

**T. TAIRA**, “Fundamental Study on Laser Induced Breakdown Plasma and Engine Ignition,” *J. Combust. Soc. Jpn.* **64(207)**, 58–64 (2022). DOI: 10.20619/jcombsj.64.207\_58 (in Japanese)

**M. YOSHIDA, R. ZHANG, X. ZHOU, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Recent Status of Laser Driven Dielectric Accelerator,” *Rev. Laser Eng. (Special Issue on the Future of Laser Acceleration)* **50(7)**, 354–358 (2022).

**T. TAIRA**, “Lasers for Electron Acceleration Based on Micro Solid-State Photonic,” *Rev. Laser Eng. (Special Issue on the Future of Laser Acceleration)* **50(7)**, 382–387 (2022).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「【LIC】小型集積レーザーの自動車展開」, OPIC2022 セミナー「新ビジネス展開の鍵が潜む世界の先端光技術」, オープンセミナー『5G/beyond 5G 時代の革新的ネットワーク技術』, OPTICS & PHOTONICS International Exhibition 2022 (OPIE '22), パシフィコ横浜, 横浜, 2022年4月.

平等拓範, 「先進レーザーの様々な自動車展開——小型集積レーザーを中心に——」, 自動車産業で活躍するレーザー, レーザー基礎&応用技術セミナー, OPTICS & PHOTONICS International Exhibition 2022 (OPIE '22), パシフィコ横浜, 横浜, 2022年4月.

平等拓範, 「マイクロチップレーザーの開発と展開(仮)」, 電子情報通信学会レーザー・量子エレクトロニクス研究専門委員会(LQE) / レーザー学会合同研究会(LSJ) 合同7月研究会, 彦根, 2022年7月.

平等拓範, 「極限固体レーザーとレーザー加速」, 第26回(2022年度)福井セミナー, オンライン開催, 2022年8月.

平等拓範, 「TILA コンソーシアムの活動」, 光産業技術振興協会, 2022年度多元技術融合光プロセス研究会第2回研究交流会, 分子科学研究所, 岡崎, 2022年9月.

佐野雄二, 平等拓範, 「小型レーザー開発の最前線とそのピーニング・フォーミングへの応用」, レーザー学会学術講演会第43回年次大会, ウィンクあいち, 名古屋, 2023年1月.

平等拓範, 「国際会議Photonics West 2023参加報告」, 光産業技術振興協会, 第4回光材料・応用技術研究会, ハイブリッド開催, 2023年3月.

**T. TAIRA**, “High-power extreme solid -state laser in giant micro-photoniscse,” ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022, Yokohama (Japan) (Hybrid), April 2022.

**A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Inter layer assist surface activated bonding for TILA PowerChipe,” ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022, Yokohama (Japan) (Hybrid), April 2022.

**K. HIROSAWA, M. NISHIDA, J. NOMURA, T. YANAGISAWA, N. OHATA and T. TAIRA**, “High brightness gain aperture microchip laser for Joule -class compact power laser systeme,” ATLA-Project 1, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022, Yokohama (Japan) (Hybrid), April 2022.

**M. YOSHIDA, T. TAIRA, A. KAUSAS, A. TSUJI and Y. VINCENT**, “High power laser development based on the direct bonded laser crystal technology,” ATLA-Project 2, Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference (LIC 2022), OPIC 2022, Yokohama (Japan) (Hybrid), April 2022.

**T. TAIRA**, “Tiny Integrated Laser Power Chip for Electron Acceleration,” The International Conference on Laser, Plasma and Radiation-Science and Technology (ICLPR-ST 2022), Bucharest (Romania), June 2022.

T. TAIRA, "TILA Power-Chip for Laser-Driven Electron-Acceleration," The XXIII International Symposium on High-Power Laser Systems and Applications (HPLS&A 2022), Prague (Czech Republic), June 2022.

T. TAIRA, "High Power, High Brightness Microchip Lasers and Their Applicationse," The 83<sup>rd</sup> JSAP Autumn Meeting 2022 (JSAP-Optica-SPP Joint Symposia 2022), Jpn. Society of Appl. Phys., Kawauchi-Kita Campus, Tohoku University, Sendai (Hybrid), September 2022.

#### B-5) 特許出願

US2022143752, "Laser Processing Device, and Laser Processing Method," T. TAIRA, Y. SANO, L. ZHENG and H. H. LIM, 2020年.

US20220271488, EP3989374, "Method for Manufacturing Optical Element and Optical Element," T. TAIRA, A. KAUSAS and L. ZHENG, 2020年.

US20220329205, EP4027194, CN114341727, "Crystal Element, Method For Manufacturing Same, and Optical Oscillation Device Including Crystal Element," H. ISHIZUKI and T. TAIRA, 2020年.

WO2022158529, "Optical Element, Optical Device, and Method For Producing Optical Element," T. TAIRA, 2022年.

EP4120014, CN115280608, "Optical Oscillator, Method for Designing Optical Oscillator, And Laser Device," T. TAIRA and H. H. LIM, 2021年.

特許登録(米国)US20220271488, "Method for Manufacturing Optical Element and Optical Element," T. TAIRA, KAUSAS Arvydas and L. ZHENG (登録日 2022年 11月 29日).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

レーザー学会研究会委員(1999-), 諮問員(2012.4-2022.5), 「小型集積レーザー」技術専門委員会主査(2021-2025).

光産業技術振興協会光材料・応用技術研究会幹事(2004-).

光産業技術振興協会多元技術融合光プロセス研究会幹事(2009-).

日本光学会レーザーディスプレイ技術研究グループ実行委員(2015-).

日本光学会光エレクトロニクス産学連携専門委員会学会委員及び主査(2020.4-).

日本光学会生体ひかりイメージング産学連携専門委員会委員及び幹事(2022-2026).

米国光学会 The Optical Society (OSA) フェロー(2010-).

国際光工学会 The International Society for Optical Engineering (SPIE) (米国) フェロー(2012-).

米国電気電子学会 The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) フェロー(2014-).

The International Academy of Photonics and Laser Engineering (IAPLE) フェロー(2018-).

OPTICA(Formerly OSA), OPTICA Fellow Members Committee 委員(2021-2023).

SPIE Maiman Laser Award Subcommittee 委員(2020-2023).

科学技術交流財団「ジャイアント・マイクロフォトンクス」研究会座長(2021-2024).

##### 学会の組織委員等

SPIE Photonics West, LASE, 国際会議委員会共同議長(米国, サンフランシスコ)(2019-2024).

Mid-Infrared Coherent Sources (MICS) 2022, テクニカル・プログラム委員会委員(2021-2023).

OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022 (OPIC2022), 国際会議組織委員会委員 (2021–2023).

OPTICA Laser Congress and Exhibition, Advanced Solid State Laser Conference (ASSL '22), 国際会議プログラム委員会委員 (2022).

The 25<sup>th</sup> Congress of the International Commission for Optics (ICO-25), プログラム分科委員会委員 (ドイツ, ドレスデン) (2022).

CLEO/Europe 2023, Solid-State Lasers, 国際会議プログラム委員会委員 (ドイツ, ミュンヘン) (2022–2023).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 事前書面審査 (2013–2024.3).

学会誌編集委員

*Applied Sciences* (<https://www.mdpi.com/journal/applsci>, ISSN 2076-3417), MDPI, 編集委員会委員 (2021–2024).

#### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構未来社会創造事業 (大規模プロジェクト型) 「レーザー駆動による量子ビーム加速器の開発と実証」 (代表: 公益財団法人高輝度光科学研究センター熊谷教孝 (2017年度–2020年度), 自然科学研究機構佐野雄二 (2021年度–2026年度)), 平等拓範 (再委託) (2017年度–2026年度).

科学技術振興機構 CREST 研究, 「ジャイアントパルス・マイクロチップレーザーの生体応用への最適化」, 平等拓範 (2017年度–2022年度).

安全保障技術研究推進制度, 「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」, 平等拓範 (2020年度–2022年度).

科学技術振興機構 CREST 研究, 「ホログラム光刺激による神経回路再編の人為的創出」 (代表: 和氣弘明), 平等拓範 (再委託) (2017年度–2022年度).

文部科学省平成 30 年度科学技術試験研究委託事業 (Q-LEAP) 「先端レーザーイノベーション拠点「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」部門」, 「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」 (② a.10KHz 赤外 OPCPA 光源の開発), 再委託 (東京大学), 平等拓範 (2018年度–2027年度).

中小企業経営支援等対策費補助金 戦略的基盤技術高度化支援事業 (サポイン), 「狭隘部への適用が可能な可搬型レーザーピーニング装置の開発」 (事業管理機関: 公益財団法人名古屋産業科学研究所, 総括研究代表者: LAcubed), 平等拓範 (副総括研究代表者), (2020年度–2022年度).

安全保障技術研究推進制度, 「超小型ロバストテラヘルツ波イメージング装置の研究開発」 (代表: 南出泰亜), 平等拓範 (研究分担者) (2020年度–2022年度).

#### B-11) 産学連携

受託研究, (株) コンボン研究所, 「物資, 生命, コンピューター科学の融合領域における光科学視点の調査研究」, 平等拓範 (2022年度).

共同研究, 東芝エネルギーシステムズ (株), 「マイクロチップレーザーを用いた非接触超音波検査」, 平等拓範 (2022年度).

共同研究, 東海光学 (株), 「透明樹脂内部へのレーザー加工にかかる研究開発」, 平等拓範 (2022年).

共同研究, 東海光学 (株), 「高出力密度レーザー材料に適した表面処理法の開発」, 平等拓範 (2022年).

共同研究, トヨタ自動車 (株), 「小型集積レーザー (TILA) による窒化の研究」, 平等拓範 (2021年度–2022年度).

共同研究, トヨタ自動車(株), 「量子LiDAR や量子イメージング向けに, 高輝度レーザーとPPLN 等の多機能非線形光学材料を用いた量子光源の研究を行う」, 平等拓範 (2022年度-2023年度).

共同研究, (株)村田製作所, 「水晶波長変換デバイスの研究」, 平等拓範 (2018年度-2022年度).

共同研究, (株)成田製作所, 「マイクロチップレーザーによる成型手法の開発」(2022年度).

共同研究, 三菱電機(株), 「小型集積化に向けた高強度レーザー光源研究開発」(2022年度-2023年度).

#### C) 研究活動の課題と展望

先端的レーザー光源の中で, 特にビーム高品質化(空間特性制御)ならびに短パルス化(時間特性制御)などの高輝度化, そしてスペクトルの高純度化を広い波長領域(スペクトル特性制御)でコンパクト化と同時に実現することは, 極めて重要な課題である。一方, 極限的な粒子加速が期待されるレーザー加速では, 物質の性質を原子・分子レベルで解明し, さらに化学反応などの超高速の動きを捉えることができ, 広範な分野の最先端研究に利用される加速器, 特にX線自由電子レーザー SACLA をトレーラーサイズにまで小型化できると期待される。しかし, その加速のための高強度レーザーが非常に大型であることが深刻な問題となり, マイクロ固体フォトニクスへの期待が高まっている。今後, レーザー加速による小型加速器の構築を目指すと共に, レーザー加速に資する先端レーザー科学を, 別途, 社会連携研究, 小型集積レーザー (TILA, Tiny Integrated Laser) コンソーシアムにて製造, 医療, 環境・エネルギー問題などに展開し, 基礎研究の推進が社会貢献に繋がることを検証して行きたい。

## 6-10 研究施設等

### 機器センター

湊 文 俊（主任研究員）（2020年6月1日着任）

兵藤 由美子（事務支援員）

A-1) 専門領域：表面界面科学，エネルギー変換，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 走査プローブ顕微鏡の高度化と物性・反応機構の解明
- b) 表面界面におけるエネルギー変換の機構解明
- c) 環境浄化反応の材料物性と反応機構解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 構築した大気非暴露環境で稼働する電気化学走査プローブ顕微鏡のシステムを用いて，原子およびナノレベルの物性を解析した。結晶性と平坦度を高めた試料を用いることが出来るセルを開発し，昨年度よりも高感度かつハイスループトな測定を可能にした。昨年度は電極電解液界面に生成する界面膜の機械物性を数十個のデータから解析していたが，今年度は，1000~10000以上のデータを用いてその特性を解析した。その結果，これまで見えなかった新しい特徴を検出する事が出来た。また，走査プローブ顕微鏡の画像から新たな情報を引き出す手法の開発を進め，第一原理計算を用いた解析によって，固体表面での電子的な相互作用の特徴を解明することに成功した。
- b) 固体と液体の界面で起きる現象には，温度による影響を大きく受ける現象がある。これらの現象が生まれる物性や機構を解析するために，本年度は気体雰囲気中で固液界面系の温度を制御するシステムを構築し，走査プローブ顕微鏡測定を行った。低温での固液界面観察に成功し，ナノレベルでの構造を観察する事が出来た。また，フォースカーブ解析によって，機械特性などの物性を測定することに成功した。
- c) 東日本大震災によって2011年に被災した福島第一原子力発電所からは，大量の放射性汚染水が発生している。これまで吸着材を用いた除染作業が行われているが，より高性能かつ安価な材料の開発が強く望まれている。本研究では，開発を進める新しい吸着材について，材料表面や反応液との界面における構造，電子状態などの物性や反応機構を解析する。本研究は，信州大学，東北大学，Diamond Light Source（英国），The University of Sheffield（英国）との国際共同研究であり，日本原子力研究開発機構英知事業の国際協力型廃炉研究プログラム（日英）として進めている。本年度は，吸着材となる金属酸化物の原子レベルでの構造解析を行った。イオン交換反応によって構造が変化する様子を解析し，さらに特徴解析などを用いて，構造と性能の相関を解析した。また，イオン交換反応中における金属酸化物単粒子の変化を in-situ 走査プローブ顕微鏡で解析し，粒子内分布を検出することに成功している。

B-1) 学術論文

**Y. TAKABAYASHI, K. KIMURA, H. KONISHI, T. MINATO, R. TAKEKAWA, T. NAKATANI, S. FUJINAMI, T. ABE and K. HAYASHI**, “Study of Behavior of Supporting Electrolyte Ion of Fluoride Shuttle Battery Using Anomalous X-Ray Scattering,” *Adv. Energy Sustainability Res.* **3**, 2200020 (2022). DOI: 10.1002/aesr.202200020

**H. KONISHI, R. TAKEKAWA, T. MINATO, Z. OGUMI and T. ABE**, “Interactions among Solvent, Anion Acceptor, and Supporting Electrolyte Salt in Fluoride Shuttle Battery Electrolyte Based on Nuclear Magnetic Resonance,” *Energy Storage* **e403** (2022). DOI: 10.1002/est2.403

B-4) 招待講演

湊 丈俊,「ナノレベル解析手法の最前線」, 東海・北陸地区国立大学法人等技術職員合同研修, 岡崎市, 2022年9月.

湊 丈俊,「科学を学ぶ意義」, 令和4年度青森県高教研理科部会研究大会, 八戸市, 2022年8月.

**T. MINATO**, “Physical properties of defects on metal oxide surfaces analyzed by scanning probe microscopy,” IMS symposium “Metal-Oxides: Structure Chemistry of Films and Surfaces,” Okazaki (Japan), September 2022.

**T. MINATO**, “Interfaces between electrode and electrolyte in rechargeable batteries analyzed by scanning probe microscopy,” 14<sup>th</sup> International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC'22), Nago (Japan), October 2022.

**T. MINATO**, “Physical properties of atomic defects on titanium dioxide studied by scanning probe microscopy,” The International Ultrafast Knowledge Coffee House, Pittsburg (USA) (Online), January 2023.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会 代議員 (2023-).

学会の組織委員等

ALC'22 国際会議 プログラム委員 (2022-2023).

ISSS10 国際会議 プログラム委員 (2022-2023).

ICSPM 国際会議 プログラム委員 (2021-2023).

理科教育活動

出前授業「光のてこを使って目に見えないモノの形と働きをさわって調べる顕微鏡を体験しよう——てこの勉強のとき、どうしてめんどうな計算をするんだろう? ——」岡崎市立六名小学校 (2023).

その他

青森県三戸町ふるさと応援大使 (2021-2023).

B-10) 競争的資金

文部科学省「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」(再委託), 「国際協力型廃炉研究プログラム」, 「革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓」(代表: 浅尾直樹(教授) 信大/日本, Joseph Hriljac (Science Group Leader) Diamond Light Source / 英), 湊 丈俊(分担) (2020年度-2022年度).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト 共同研究のためのスタートアップ, 「昆虫のクチクラ表面構造から創る土付着低減素材」(代表: 森田慎一), 湊 丈俊(共同研究者) (2022年度).

## 中村 敏和 (チームリーダー)

### B-1) 学術論文

**M. ITOI, T. NAKAMURA and Y. UWATOKO**, “Pressure-Induced Superconductivity of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF)<sub>2</sub>TaF<sub>6</sub>,” *Materials* **15**(13), 4638 (2022). DOI: 10.3390/ma15134638

**E. ITO, S. ITO, S. TAKANO, T. NAKAMURA and T. TSUKUDA**, “Supervalence Bonding in Bi-Icosahedral Cores of [M<sub>1</sub>Au<sub>37</sub>(SC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>24</sub>]<sup>−</sup> (M = Pd and Pt): Fusion-Mediated Synthesis and Anion Photoelectron Spectroscopy,” *JACS Au* **2**(11), 2627–2634 (2022). DOI: 10.1021/jacsau.2c00519

**S. TAKANO, E. ITO, T. NAKAMURA and T. TSUKUDA**, “Effect of Group-10 Element M (Ni, Pd, Pt) on Electronic Structure of Icosahedral M@Au<sub>12</sub> Cores of MAu<sub>24</sub>L<sub>18</sub> (L = Alkynyl, Thiolate),” *J. Phys. Chem. C* **127**, 4360–4366 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c09037

### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

電子スピンスイエンズ学会代議員 (2018–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学技術振興機構 創発的研究支援事業 事前評価, 外部専門家 (2021–2022).

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用・共同研究運営協議会委員 (2018–).

## 鈴木 敏泰 (チームリーダー)

### B-1) 学術論文

**N. MOMIYAMA, C. JONGWOHAN, N. OHTSUKA, P. CHAIBUTH, T. FUJINAMI, K. ADACHI and T. SUZUKI**, “Chiral Counteranion-Directed Catalytic Asymmetric Methylene Migration Reaction of Ene-Aldimines,” *J. Org. Chem.* **87**(14), 9399–9407 (2022). DOI: 10.1021/acs.joc.2c00742

### B-7) 学会および社会的活動

理科教育活動

出前授業「おもしろい形の分子を作る」岡崎市立竜美ヶ丘小学校 (2022).

### B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A), 「デジタル化による高度精密有機合成の新展開」(代表: 大嶋孝志), 鈴木敏泰(研究分担者) (2021年度–2025年度).

## 計算科学研究センター（ネットワーク担当）

大野 人 侍（准教授）（1996年4月1日着任，2019年10月1日昇任）

A-1) 専門領域：情報科学，ネットワーク運用技術及びサイバーセキュリティ

A-2) 研究課題：

- a) ソフトウェアを用いたネットワークの自動制御
- b) ログ解析等によるネットワーク／サイバーセキュリティの自動最適化及び認証

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ORION2022（Okazaki Research Institutes Organization Network）において，Google Workspace等のパブリッククラウドサービスの利用を前提としたゼロトラスト・アーキテクチャを取り入れたシステム構築を行い，従来のORION主認証システムを拡張し，ゼロトラストを実現する認証基盤とした。ORION主認証システムは，FIDO規格に準拠した多要素認証（MFA）を利用した新しい統合認証システム（IdP）に改修し運用している。ORION2022主認証システムは，ORIONへのネットワーク接続時の定期的な端末及びユーザ認証，VPN接続時ユーザ認証及びGoogle Workspace等のユーザ認証に利用されMFA及びシングルサインオン機能を提供している。また，MFAを行う事により確実に本人確認が行えるようになった。2023年度の早い段階でMicrosoft365の認証も統合できるように開発を進めている。

更に，アンチウイルス・ソフトウェアに代わり新たに端末向けにEDR（Endpoint Detection and Response）の導入や端末の脆弱性検査機能の導入など，ゼロトラストを実現する上で重要な本人認証及び端末健全性の担保を行えるようにしている。

- b) ORION2022で導入した器機及びサービスではAPIの提供を原則求めており，提供されたAPIによりログやイベントなどの自動取得や処理の自動化，器機／サービス間連携を行えるようになっている。また，標準で提供されていない機能についてもAPIとローカルプログラムを組み合わせる柔軟に提供している。

C) 研究活動の課題と展望

ユーザや端末の認証と認可の統一化を推進していく。ORION2022は，クラウド等ORION外部のサービスを含んだ統合型ユーザ／端末管理・認証基盤，現在のログ解析基盤を拡張発展させクラウド・ログを取り込みORIONとクラウドの一貫した取扱と分析を可能とする情報セキュリティ・インシデント対応基盤やそれらを統合し自動制御するシステムとして設計，仕様化し調達を行い運用を開始している。更に，APIによるシステム間連携が行えるようになっているため，APIを用いた各システム間の連携や独自機能の開発と運用開始しており，今後機能拡張を行っていく。

## 技術推進部及び安全衛生管理室

### B-1) 学術論文

**F. KUMAKI, M. NAGASAKA, R. FUKAYA, Y. OKANO, S. YAMASHITA, S. NOZAWA, S. ADACHI and J. ADACHI**, “Operando Time-Resolved Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Photoexcitation Processes of Metal Complexes In Solutions,” *J. Chem. Phys.* **158(10)**, 104201 (2023). DOI: 10.1063/5.0129814

**T. FUJI, T. KANEYASU, M. FUJIMOTO, Y. OKANO, E. SALEHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, A. MANO, Y. HIKOSAKA, S. WADA and M. KATOH**, “Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction of Synchrotron Radiation,” *Optica* **10(2)**, 302–302 (2023). DOI: 10.1364/optica.477535

**H. OTA, M. FUJIMOTO, K. HAYASHI, T. HORIGOME, H. IWAYAMA, M. KATOH, N. KONDO, S. MAKITA, F. MATSUI, H. MATSUDA, T. MIZUKAWA, A. MINAKUCHI, E. NAKAMURA, M. NAGASAKA, Y. OKANO, T. OHIGASHI, M. SAKAI, K. SUGITA, K. TANAKA, Y. TAIRA, F. TESHIMA, J. YAMAZAKI, T. YANO, H. YUZAWA and S. KERA**, “UVSOR-III Synchrotron Update,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **2380**, 012003 (5 pages) (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2380/1/012003

**Y. TAIRA, R. YAMAMOTO, K. SUGITA, Y. OKANO, T. HIRADE, S. NAMIZAKI, T. OGAWA and Y. ADACHI**, “Development of Gamma-Ray-Induced Positron Age-Momentum Correlation Measurement,” *Rev. Sci. Instrum.* **93(11)**, 113304 (2022). DOI: 10.1063/5.0105238

**F. MATSUI, Y. OKANO, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, S. KERA and S. SUGA**, “Domain-Resolved Photoelectron Microscopy and  $\mu\text{m}$ -Scale Momentum-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Graphite Armchair Edge Facet,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **91(9)**, 094703 (2022). DOI: 10.7566/JPSJ.91.094703

**V. SELVANATHAN, S. A. RAZALI, J. NISHIDA, M. TOMURA, G. MUHAMMAD, H. ABDULLAH, A. WATANABE and M. AKHTARUZZAMAN**, “Deep Eutectic Solvent Assisted Ionothermal Synthesis of Cobalt Based Metal–Organic Complex as Electrode Material in Supercapacitors,” *J. Mater. Res. Technol.* **19**, 4417 (11 pages) (2022). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.06.131

**F. MATSUI, H. OTA, R. EGUCHI, H. GOTO, K. KOBAYASHI, J. AKIMITSU, H. OZAKI, T. NISHIOKA, K. KIMURA, K. HAYASHI, T. SHIMANO, N. HAPPO and Y. KUBOZONO**, “Multiple-Site Ag Doping in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : Compositional Crossover from Substitution to Intercalation as Revealed by Photoelectron Diffraction and X-Ray Fluorescence Holography,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **264**, 147295 (2023). DOI: 10.1016/j.elspec.2023.147295

### B-5) 特許出願

#### 特許登録

特許第 7090242 号, 「コードレスハンダゴテ及び保持台」, 千葉 寿, 米倉達郎, 豊田朋範, 古館守通, 藤崎聡美 (自然科学研究機構, 岩手大学) (登録日 2022 年 6 月 16 日).

特許第 7170260 号, 「緊急防災ドッキングステーション」, 千葉 寿, 豊田朋範, 古館守通, 藤崎聡美 (自然科学研究機構, 岩手大学) (登録日 2022 年 11 月 4 日).

B-6) 受賞, 表彰

中村永研, 第 10 回日本放射光学会功労報賞 (2023).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会第 77 期・第 78 期代議員 (2021–2023). (豊田朋範)

理科教育活動

出前授業「低温が創る食品や料理, そして超伝導——低温の世界と不思議に触れてみよう——」岡崎市立新香山中学校 (2022). (豊田朋範)

出前授業「水溶液を使ったモノづくり」岡崎市立小豆坂小学校 (2022). (菊地拓郎)

B-8) 大学等での講義, 客員

岡野泰彬, 中部大学非常勤講師, 「力学」, 2022 年度春学期, 「基礎電磁気学」, 2022 年度秋学期.