

総合研究大学院大学

物理科学研究科

構造分子科学専攻 機能分子科学専攻

2009年度

教員紹介

構造分子科学専攻

青野 重利	(生命・錯体分子科学)	11
宇理須恆雄	(生命・錯体分子科学)	12
江原 正博	(理論・計算分子科学)	13
大島 康裕	(光分子科学)	14
岡本 裕巳	(光分子科学)	15
木村 真一	(光分子科学)	16
鈴木 敏泰	(物質分子科学)	17
唯 美津木	(物質分子科学)	18
田中 晃二	(生命・錯体分子科学)	19
江 東林	(物質分子科学)	20
永瀬 茂	(理論・計算分子科学)	21
永田 央	(物質分子科学)	22
西 信之	(物質分子科学)	23
信定 克幸	(理論・計算分子科学)	24
古谷 祐詞	(生命・錯体分子科学)	25
見附孝一郎	(光分子科学)	26
薬師 久彌	(物質分子科学)	27
横山 利彦	(物質分子科学)	28

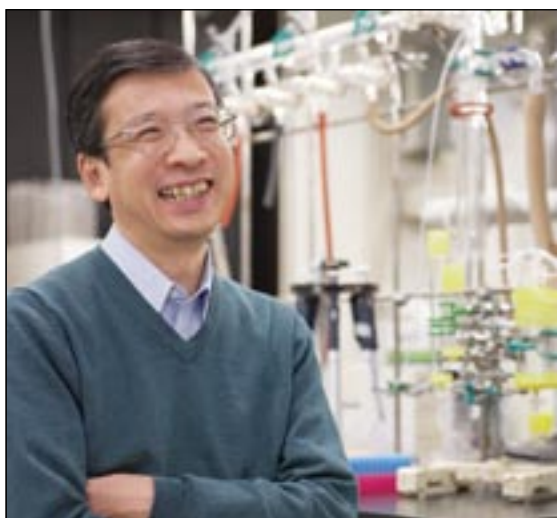
機能分子科学専攻

魚住 泰広	(生命・錯体分子科学)	29
大森 賢治	(光分子科学)	30
加藤 晃一	(生命・錯体分子科学)	31
加藤 政博	(光分子科学)	32
桑島 邦博	(生命・錯体分子科学)	33
小杉 信博	(光分子科学)	34
斉藤 真司	(理論・計算分子科学)	35
櫻井 英博	(物質分子科学)	36
繁政 英治	(光分子科学)	37
平等 拓範	(光分子科学)	38
中村 敏和	(物質分子科学)	39
西村 勝之	(物質分子科学)	40
菱川 明栄	(光分子科学)	41
平田 文男	(理論・計算分子科学)	42
平本 昌宏	(物質分子科学)	43
藤井 浩	(生命・錯体分子科学)	44
柳井 毅	(理論・計算分子科学)	45
米満 賢治	(理論・計算分子科学)	46

()内は分子科学研究所での所属研究領域名



新規な機能を有する金属タンパク質の構造と機能



青野 重利（教授）

1982年東京工業大学工学部卒 1987年同大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士 日本学術振興会特別研究員、ジョージア大学博士研究員、東京工業大学助手、北陸先端科学技術大学院大学助教授を経て2002年5月より現職
TEL: 0564-59-5575 FAX: 0564-59-5576
電子メール: aono@ims.ac.jp

生体中には遷移金属イオンを含む金属タンパク質が数多く含まれている。これらの金属タンパク質は、エネルギー代謝、物質代謝、シグナル伝達など、様々な生理機能の発現に深く関与している。あらかたの金属タンパク質は研究され尽くされているのではないかと考えるかも知れないが、実際にはそのようなことはなく、最近になっても、新規な機能を有する金属タンパク質が続々と発見されている。また、ポストゲノム時代を迎えて、ゲノム解析の次の主要な研究ターゲットはタンパク質の機能解析であると考えられているが、遷移金属イオンを活性中心とする金属タンパク質を対象とした研究においては、その構造と機能の解明において各種分光学的な実験手法の適用が不可欠であり、化学者が果たすべき役割は大きい。

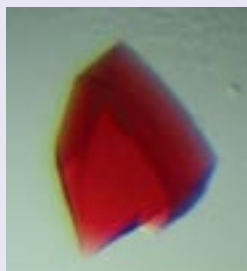
現在、我々の研究グループでは、これまでにない新規な機能を有する金属タンパク質として、酸素や一酸化炭素といった気体分子のセンサーとして機能するセンサータンパク質（COセンサーとして機能する転写調節因子CooA、O₂センサー機能を有するシグナルトランスデューサータンパク質HemAT）を対象として研究を行っている。CooA、HemATはいずれも、その分子中にセンサー本体として機能するヘム（鉄ポルフィリン錯体）を有しており、ヘムにCOあるいは、O₂が配位することにより、これらの気体分子がセンシングされる。CooAの場合、

ヘムにCOが配位することによりCooAは活性化され、転写調節因子としての活性を獲得し、一連の支配下遺伝子の発現を誘導する。HemATの場合も、分子中のヘムにO₂が配位することでO₂がセンシングされ、一連のシグナル伝達反応が開始される。当研究室では、遺伝子工学、分子生物学、および物理化学的な実験手法を駆使することにより、これらセンサータンパク質による気体分子センシング機構、気体分子によるタンパク質機能制御機構の解明を目的とした研究に取り組んでいる。

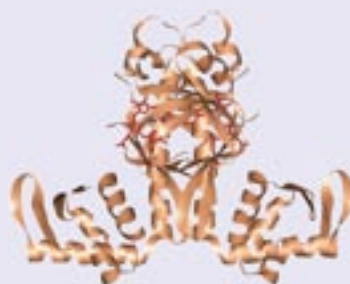
金属タンパク質の活性中心は、単純な単核金属イオンではなく、無機化学および錯体化学的観点からみても特異な構造を有している場合も多い。このような特異な構造をもった活性中心が生合成される機構については、ほとんど分かっていない。また、金属タンパク質生合成に必須な遷移金属イオンは、細胞中に過剰量存在した場合には毒性が発揮されるため、その細胞内濃度は厳密にコントロールされているが、その機構についても不明な点が多い。今後は、金属タンパク質活性中心の生合成機構、および細胞内の金属イオン濃度の恒常性維持機構の解明に関する研究にも取り組んでゆきたいと考えている。

参考文献

- 1) S. Inagaki, C. Masuda, T. Akaishi, H. Nakajima, S. Yoshioka, T. Ohta, T. Kitagawa and S. Aono "Spectroscopic and redox properties of a CooA homologue from *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*," *J. Biol. Chem.* **280**, 3269–3274 (2005).
- 2) H. Yoshimura, S. Yoshioka, K. Kobayashi, T. Ohta, T. Uchida, M. Kubo, T. Kitagawa and S. Aono, "Specific hydrogen bonding networks responsible for selective O₂ sensing for the oxygen sensor protein HemAT from *Bacillus subtilis*," *Biochemistry* **45**, 8301–8307 (2006).
- 3) H. Komori, S. Inagaki, S. Yoshioka, S. Aono and Y. Higuchi, "Crystal structure of CO-sensing transcriptional activator CooA bound to exogenous ligand imidazole," *J. Mol. Biol.* **367**, 864–871 (2007).
- 4) S. Aono, "Metal-containing sensor proteins sensing diatomic gas molecules," *Dalton Trans.* 3137–3146 (2008).



CO センサータンパク質の結晶



CO センサータンパク質の分子構造

生体情報システム分子科学の研究



宇理須 恒雄（教授）

1968 年東京大学卒 1973 年東京大学理学系大学院博士課程修了、理学博士 NTT 電気通信研究所、LSI 研究所研究員を経て現職 NTT においてはレーザー量子光学、放射光励起半導体プロセスなどの研究に従事
TEL: 0564-55-7444 FAX: 0564-53-7327
電子メール: urisu@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/urisu_g/

専門領域

構造分子科学専攻

私たちの心の動きから行動に至るまで、脳が全てをコントロールしており、その脳は神経細胞のネットワークとして構成されています。電子計算機と似た機能を有しますが、電子計算機はシリコンからなるトランジスタやコンデンサや抵抗を構成要素として電子の動きを制御して情報の伝達や蓄積、取

り出しを行ないますが、脳の場合は全ての機能部品が色々な分子で複雑に構成されており情報の伝達にも電気信号だけでなく分子自体も関与します。私たちのグループは、生体の情報システムは分子科学の面白い未踏の領域と位置づけて、これまで私たちのグループに蓄積したナノ加工や計測技術を駆使して神経細胞ネットワーク素子の開発を進めるとともに、その機能の調査とそこにどのように分子の構造と機能が関わっているかを調べています。このような研究は難病であるアルツハイマーなどの神経変性疾患の原因の解明や治療法の開発にも有用なので医学分野の研究者との共同研究も行なっています。

参考文献

- 1) Md. Abu Sayed, H. Uno *et al.*, "New Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) system for observation of solid-solution interface biomaterials," *Chem. Phys. Lett.* **466**, 235–239 (2008).
- 2) R. Tero, T. Ujihara and T. Urisu, "Lipid Bilayer Membrane with Atomic Step Structure: Supported Bilayer on a Step-and-Terrace $\text{TiO}_2(100)$ Surface," *Langmuir* **24**, 11567–11576 (2008).
- 3) T. Asano, T. Nakamura *et al.*, "Noise Property of Incubation Type Planar Ion Channel Biosensor," *Jpn. J. Appl. Phys.* in printing.
- 4) T. Urisu, T. Asano, Z. Zhang, H. Uno *et al.*, "Incubation type Si-based planer ion channel biosensor," *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 2703–2709 (2008).
- 5) T. Asano, H. Uno *et al.*, "Development of Cell Culture Type Planar Ion-Channel Biosensor," *Trans. Mater. Res. Soc.* **33**, 767–770 (2008).

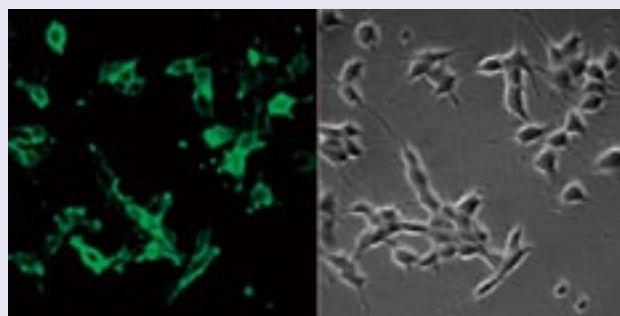


図1 Ganglioside GM1 という分子は脳の神経細胞に多く分布する分子で、神経細胞の成長や、情報伝達に密接に関わる分子です。緑色は GM1 の存在を示します。

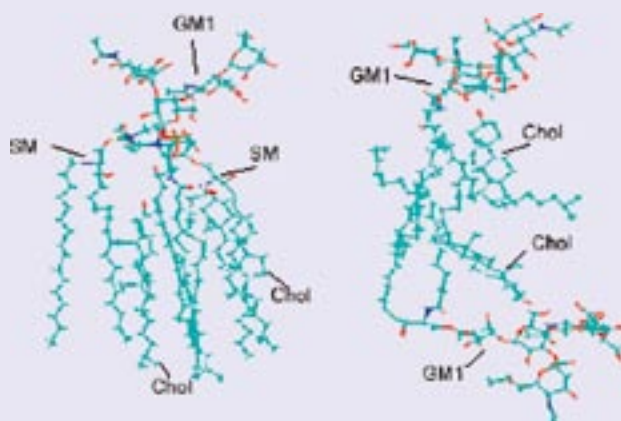
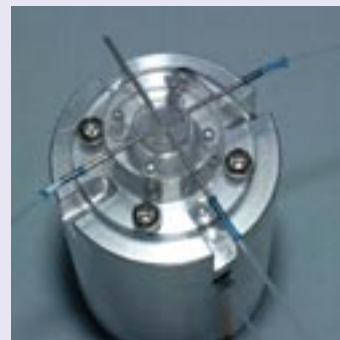


図2 -細胞膜中での GM1 の分子構造は、色々異なった分子構造をとり得ることがわかりました。神経細胞の場所によってや、病気になることによって GM1 分子の構造がどのように変化するの

図3 ↑神経細胞ネットワーク素子を開発して、信号伝達の特性を調べます。



高精度電子状態理論を核とした新しい理論化学の開拓



江原 正博（教授）

1988 年京都大学卒業、1993 年同大学院博士課程修了、博士（工学）基礎化学研究所博士研究員、ハイデルベルグ大学博士研究員、1995 年京都大学助手、2002 年同助教授を経て、2008 年 6 月より現職
TEL: 0564-55-7461
FAX: 0564-53-7025
電子メール: ehara@ims.ac.jp

様々な化学現象は分子の電子状態に基づいて発現しています。私たちは、電子状態理論を用いて化学現象の本質を明らかにし、新しい化学概念を構築することを目的として研究を行っています。とくに、高精度な励起状態理論を開発し、理論分光や光物性科学など主に光の関わる化学現象について研究を進めています。現在の主な研究テーマは以下のとおりです。

高精度電子状態理論の開発

分子の励起状態には複雑な電子構造をもつ状態がありますが、励起状態の理論研究ではこれらを正確に記述することが重要になります。私たちは、複雑な電子状態にも高精度な理論 SAC-CI General-R 法を開発し、極めて精度の高い研究を可能にしました。またこの理論によって励起状態の安定構造を探索するエネルギー・グラジエント法を開発しました。現在、理論の高精度化と大規模化を軸として「有用な高精度電子状態理論」の開発を進めています。

理論精密分光

分子分光では様々な新しい現象が発見されていますが、それらの解明には理論の正確な情報は極めて重要です。私たちはバレンス励起から内殻電子過程まで広いエネルギー領域の分子分光について精密な理論研究を行ってきました。内殻電子過程の研究では

サテライト状態（図 1）、構造緩和、バレンス・リドベルグ混合などについて研究し、複雑な電子過程の詳細を明らかにしてきました。高精度な理論に基づく分子分光の新しい展開を目指しています。

光物性科学

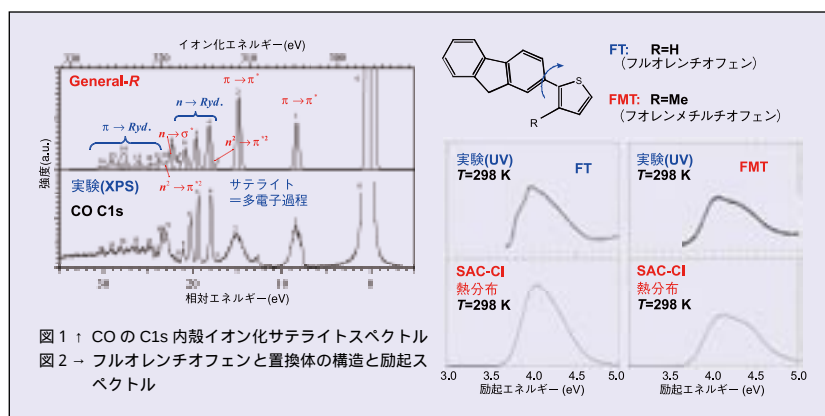
発光材料では分子の励起状態が鍵であり、励起状態の精密な理論研究によってその光物性の詳細を明らかにすることができます。私たちは、有機 EL やバイオセンサーなどの光電子過程について研究を行ってきました。高分子系の有機 EL 分子では柔軟な分子構造に基づく統計的性質が重要であることを明らかにしました（図 2）。また、バイオセンサーでは蛋白質や水溶液中における励起ダイナミクスが重要となります。精密な電子状態理論を用いて、光機能分子の電子過程について研究を行っています。

表面触媒・表面光化学

表面反応は、無限系と有限系の接点の現象であり、理論的にも大変興味深い研究対象です。そこでは固体表面と吸着分子の相互作用が本質であり、表面 - 分子系の理論モデルが鍵となります。表面 - 分子系の電子交換を記述する理論によって燃料電池のアルコール酸化反応などを研究しています。表面光化学にも興味をもっています。

参考文献

- 1) M. Ehara, J. Hasegawa and H. Nakatsuji, "SAC-CI Method Applied to Molecular Spectroscopy," in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*, edited by C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, Elsevier; Oxford, pp. 1099–1141 (2005).
- 2) M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, H. Nakatsuji and M. J. Frisch, "Analytical Energy Gradient of the SAC-CI General-R Method for Singlet to Septet Ground and Excited States," *J. Chem. Phys.* **120**, 2593–2605 (2004).
- 3) M. Ehara, K. Kuramoto, H. Nakatsuji, M. Hoshino, T. Tanaka, M. Kitajima, H. Tanaka, Y. Tamenori, A. De Fanis and K. Ueda, "C1s and O1s Photoelectron Satellite Spectra of CO with the Symmetry-Dependent Vibrational Excitations," *J. Chem. Phys.* **125**, 114304 (10 pages) (2006).
- 4) 江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用」, 化学と工業 6月号, pp. 576–578 (2008).



分子運動の量子状態操作法の開拓



大島 康裕（教授）

1984年 東京大学理学部卒 1986年 同大学院理学系研究科修士課程修了 1988年 同博士課程中退 同年 東京大学大学院総合文化研究科助手、1996年 京都大学大学院理学研究科助教授を経て、2004年9月より現職
1989年 東京大学博士（理学）
TEL: 0564-55-7430 FAX: 0564-54-2254
電子メール: ohshima@ims.ac.jp

専門領域

構造分子科学専攻

紙の上に書いた分子式は分子の骨組みだけを教えてくれますが、実際の分子は空間を飛行し、回転し、振動しています。室温の条件であっても、典型的な分子で1秒間に300 m飛び回り、 10^{11} 回も回転し、振動は $10^{12} \sim 10^{13}$ 回に達します。このような分子の運動を自在に操作することは、物質をミクロなレベルで研究する者にとって1つの大きな夢です。私たちの研究グループは、レーザーに代表される分子科学研究のための様々なアイテムを活用して、この夢の実現に挑戦しようとしています。

私たちは、分子の量子力学的運動状態を操作するために、以下のような2つの相補的なアプローチで取り組んでいます。まず、第1は、回転や振動運動と同程度の時間スケールの極短光パルスを用いて「瞬間的に」分子に撃力を加え、運動を励起する方法です。用いる光の波長は分子の遷移に共鳴している必要はなく、固定波長のレーザーがどのような分子にも適用できるのがメリットです。このような「撃力」光による回転状態分布の変化を精密に測定する方法を、私たちは独自に開発しました。現在、撃力の加え方を制御して、全ての分子が揃って単一のスピードで回転もしくは振動している状況を作り出すことにチャレンジしています。また、分子の遷移に積極的に共鳴させた光を利用して、大振幅な分子内振動を励起し、異性化などの大きな構造変化を誘起することにも取り組

んでいます。第2の方法は、複数のコヒーレンスの良い光との相互作用によって、特定の振動・回転量子状態へ分布を完全に移動するものです。この場合は、全ての分子が単一の量子固有状態にある状況を作り出すのが目的となります。

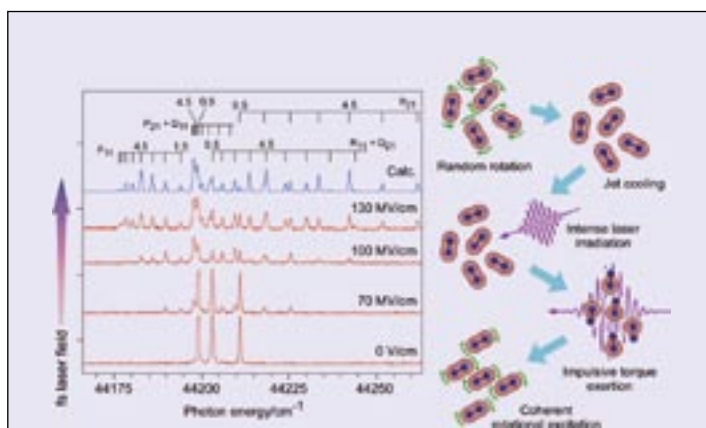
以上の方法論の開発に際しては、エネルギー分解能が高いレーザーと、時間分解能が高いレーザーの両者を使いこなすことが不可欠となります。私たちは、レーザーの2つの極限的な性能を組み合わせる、世界的に見てもユニークなグループです。

分子運動の量子状態操作法は、さまざまな分野への応用・発展が期待されます。私たちは、その中でも、分子科学の基本的課題を研究する新たなツールとして利用することに重点を置きたいと考えています。具体的には、分子間相互作用の詳細決定、高励起振動・回転状態の量子準位構造の解明と波動関数のキャラクタリゼーション、単一量子状態の反応ダイナミックスの追跡と制御、への応用を目指しています。

分子運動の量子状態操作は、近年のレーザー技術の進歩とともに急速に発展しつつある新しい研究領域です。文字どおり「1から研究を創り出す」気概に燃えた諸君の参加を歓迎します。

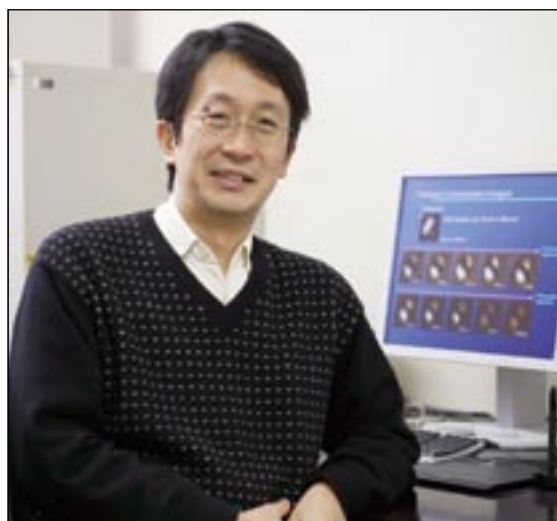
参考文献

- 1) H. Hasegawa and Y. Ohshima, "Decoding the state distribution in a nonadiabatic rotational excitation by a nonresonant intense laser field," *Phys. Rev. A* **74**, 061401 (4 pages) (2006).
- 2) H. Hasegawa and Y. Ohshima, "Nonadiabatic rotational excitation of benzene by nonresonant intense femtosecond laser fields," *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148–152 (2008).
- 3) H. Hasegawa and Y. Ohshima, "Quantum state reconstruction of a rotational wave packet created by a nonresonant intense femtosecond laser field," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (4 pages) (2008).



高強度の極短パルスレーザーによりNO分子の回転を励起し、その状態分布移動過程を追跡した結果（左側）と、対応する分子の運動状態を模式的に示した図（右側）。レーザーの電場強度が大きくなるほど分子に強いトルクが加わるので回転が激しく励起し、多数の回転固有状態が観測されるようになる。

ナノ構造体の励起状態の動的イメージング



岡本 裕巳（教授）

1983年東京大学理学部卒業、1985年同大学大学院理学系研究科博士課程中退、1991年理学博士 1985年分子科学研究所助手、1990年東京大学理学部助手、1993年同助教授を経て、2000年11月より現職
TEL: 0564-55-7320
FAX: 0564-55-4639
電子メール: aho@ims.ac.jp

我々は、時間と空間の両面で極めて高い分解能を持つ近接場分光イメージング法を開発している。またそれを用いて、ナノメートルオーダーの構造を持つ分子集合体の励起状態を対象として、性質・機能の解明と光制御を目指した研究を行っている。特にナノ構造体における増強光電場や励起状態の波動関数の可視化と制御、および巨大分子や分子集合体における励起状態の時空間ダイナミクスの解明を中心に、研究を進めている。

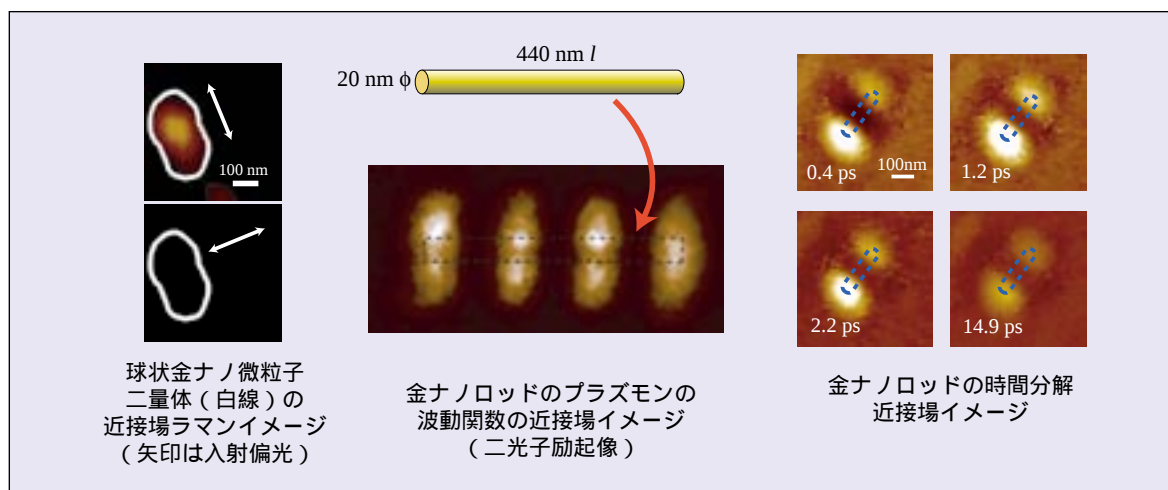
物質の機能や性質の起源となる分子の性質を調べるために、多種多様な分光法が開発され用いられている。しかし通常の分光法では、光の回折限界のため空間的な分解能は低く、極めて多数の分子の、集団平均としての像が観測され議論されていた。近接場光学の方法では、回折限界を本質的に超え、10-

100 nm 程度の空間分解能で分光測定が可能となる。これによって、ナノメートルオーダーの構造体に対して、サイトを特定した直接的な励起と検出、イメージングが可能となる。特に超高速ダイナミクスの観測や非線形光学特性の研究は分光学的方法の独壇場で、光を用いる方法である近接場光学顕微鏡の特徴が有効に活かされる研究領域と言える。

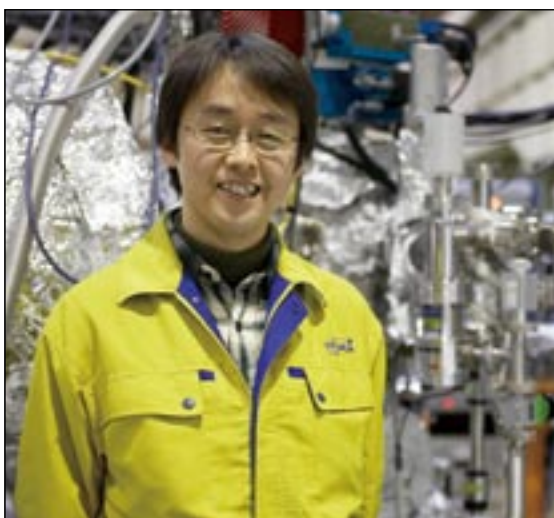
我々はナノ構造体の励起状態の性質、ダイナミクスの研究のため、近接場分光法に超高速・非線形分光法の実験手法を取り入れた分光法を開発し、現時点で最高時空間分解能として 100 fs, 50 nm 程度を実現している。この装置で、有機分子の会合体については励起寿命がサイトに依存することを明らかにした。金属ナノ微粒子については、電子の集団運動であるプラズモンの波動関数が明瞭に観察されることを明らかにし、また緩和の粒子内位置依存性を超高速測定によって示した。金属ナノ微粒子の周囲には強い光電場が生じる場合があり、我々はこれを可視化することにも成功した。これは一分子レベルの超高感度分光の基礎として重要視されている。これらを発展させ、ナノ構造体における増強電場、励起の波動関数のダイナミクスの観測制御や、励起エネルギーの伝播と緩和を明らかにする取り組みを続けていく。それを通じて、ナノ構造における励起状態の分子科学を展開したいと考えている。

参考文献

- 1) T. Nagahara, K. Imura and H. Okamoto, "Time-Resolved Scanning Near-Field Optical Microscopy with Supercontinuum Light Pulses Generated in Microstructure Fiber," *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4528–4533 (2004).
- 2) K. Imura and H. Okamoto, "Development of Novel Near-Field Microspectroscopy and Imaging of Local Excitations and Wavefunctions of Nanomaterials," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 659–675 (2008).
- 3) H. Okamoto and K. Imura, "Near-Field Optical Imaging of Nanoscale Optical Fields and Plasmon Waves," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6055–6062 (2008).



シンクロトロン光による物質の物性発現メカニズムの研究



木村 真一（准教授）

1988年東北大学理学部卒業 1991年東北大学大学院理学研究科博士課程修了、理学博士 日本学術振興会特別研究員、神戸大助手、分子研助手、神戸大助教授を経て現職 1999～2002年科学技術振興事業団さきがけ研究21研究者兼任、2001年日本放射光学会若手奨励賞受賞 2008年科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞受賞
TEL: 0564-55-7202 FAX: 0564-54-7079
電子メール: kimura@ims.ac.jp
ホームページ: <http://www.uvsor.ims.ac.jp/staff/skimura/indexj.htm>

専門領域

構造分子科学専攻

携帯電話やインターネットに代表される現代の高度情報化社会を担っているのは、シリコンをはじめとする半導体材料である。シリコン中の電子は、電子間相互作用の弱い極限で運動しており、バンド理論と呼ばれる固体物理学の基本理論で説明できる。近年、シリコンなど半導体の対極にある電子間相互作用の強い物質、いわゆる「強相関伝導系」に注目が集められている。そこでは、電子の運動エネルギーと電子間に働くクーロン相互作用との大小が物性を支配しており、その境界（量子臨界点）の近くで、超伝導、巨大磁気抵抗、非フェルミ液体などのきわめて多彩な物性が出現することが最近の研究でわかってきた。今後も多彩な物性が生み出されるものと考えられ、次世代の社会基盤を担っていく材料となることが期待されている。

これらの物性は、電気抵抗や帯磁率などの熱力学的な測定に主に現れるが、その起源は、物質のフェルミ準位のごく近傍の電子状態が担っている。その電子状態

を区別して直接観測できる手法として、光反射・吸収や光電子分光などの分光測定がある。私たちの研究グループは、UVSOR-II や SPring-8 などのシンクロトロン光を使って、強相関伝導系の分光研究を行っている。シンクロトロン光は、テラヘルツ・遠赤外からX線まで切れ目のない連続な光で、かつ高輝度でかつ偏光特性に優れており、実験室とは違ったまったく新しい分光実験を行うことができる。私たちが現在行っているテーマは、以下のものである。

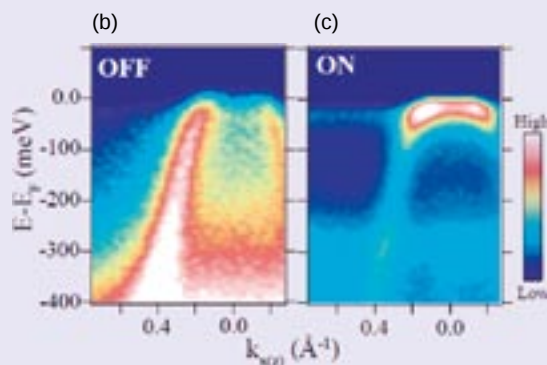
極低温・高圧・高磁場環境下赤外・テラヘルツ分光による電子状態の研究

高分解能三次元角度分解共鳴光電子分光による電子状態の研究

の方法論は私たちのグループが世界に先駆けて開発したものであり、赤外・テラヘルツシンクロトロン光を用いることで初めて実現が可能な分光法である。多重極限環境下では多彩な物性が観測されており、そこには新しい物理があると考えられ、その本質を調べている。また、では UVSOR-II の可変偏光アンジュレータを光源として、電子軌道を分離した光電子分光装置を新たに設置し、研究を行っている。（図参照）以上2つの実験に第一原理電子状態計算を組み合わせることで、物性の起源である電子状態を、光電子分光による電子占有状態ばかりでなく非占有状態も含めて総合的に調べ、今後の新奇物性開発の指標とすべく研究を進めている。

参考文献

- 1) H. J. Im, S. Kimura *et al.*, "Direct Observation of Dispersive Kondo Resonance Peaks in a Heavy-Fermion System," *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176402 (2008).
- 2) T. Mizuno, S. Kimura *et al.*, "Excitonic Instability in the Transition from the Black Phase to the Golden Phase of SmS under Pressure Investigated by Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113704 (2008).



UVSOR-II BL7U 真空紫外角度分解光電子分光ビームライン (a) と CeCoGe_{1.2}Si_{0.8} の 4d-4f 共鳴角度分解光電子分光イメージ。 (b) は非共鳴での分散曲線で、主に Co 3d バンドを表し、(c) は共鳴での分散曲線で、主に Ce 4f バンドを表す。

プラスチックエレクトロニクスのための有機半導体の開発



鈴木 敏泰（准教授）

1985年名古屋大学理学部卒 1987年名古屋大学理学研究科前期課程修了 1992年カリフォルニア大学サンタバーバラ校博士課程修了、Ph.D. 分子科学研究所助手、1995年NEC基礎研究所を経て1998年1月より現職
TEL: 0564-59-5530
FAX: 0564-59-5510
電子メール: toshy@ims.ac.jp

半導体といえばシリコンなどの無機物を思い浮かべますが、最近では有機物の半導体による有機EL（発光素子）、トランジスタ、太陽電池が開発されています。これらの有機デバイスは、薄い、フレキシブルといったシリコンデバイスにはない優れた特徴を持っています。我々のグループは有機合成化学が専門であり、プラスチックエレクトロニクスのための新しい有機半導体を設計・合成しています。

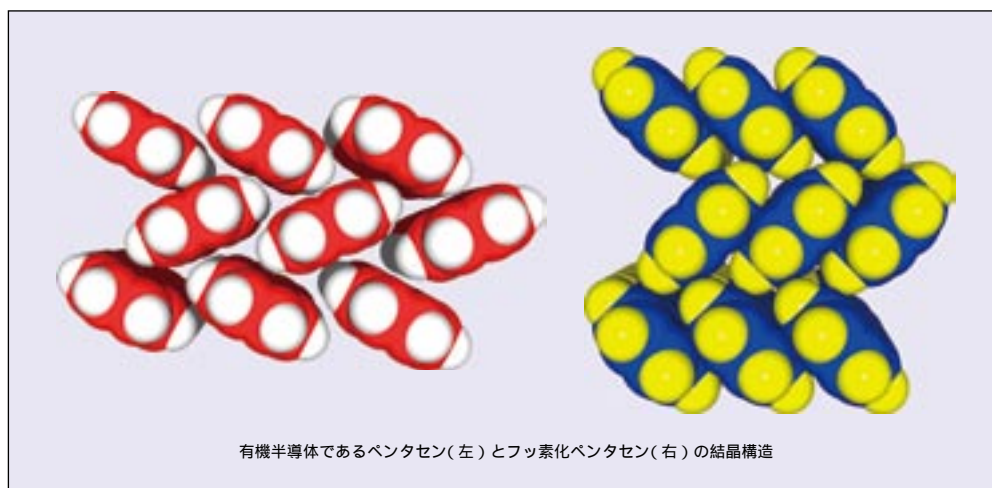
半導体にはp型とn型の2種類あります。p型では、正孔（ホール）がキャリアとなり、プラスの電荷が固体中を移動していきます。一方、n型では電子が主体となります。有機半導体の研究はすでに半世紀以上の歴史がありますが、デバイス材料として使われ始めたのは1980年代の後半からです。有機物の場合、カチオンラジカル（正孔）のほうがアニオンラジカル（電子）より安定となる物質が多くあります。そのため、p型半導体の研究が主流となり、n型半導体の有機材料はあまり知られていませんでした。アニオンラジカルは、

分子上に余分な電子が1個あるわけですから、これを安定化させるような構造を考えてやればよいわけです。このためには、 π 電子をたくさん持つベンゼンのような芳香族分子を用い、さらに、余分な電子を吸収してくれる置換基を取り入れる方法が有効です。

我々は、電子求引基としてフッ素に注目しました。フッ素はすべての元素の中で電気陰性度が最も高く、サイズは炭素より小さく、さらに、炭素-フッ素結合はすべての共有結合の中で最も強いといった特徴を持ちます。しかしながら、完全にフッ素化された芳香族分子は非常に少なく、電子材料としての報告もありませんでした。我々は、これまでにオリゴフェニレン、¹⁾ オリゴチオフェン、²⁾ ペンタセン、³⁾ およびオリゴフルオレン⁴⁾ の完全フッ素化を行い、有機ELおよびトランジスタを作製してきました。これらの成果により、最近ではフッ素化芳香族化合物のn型半導体材料としての評価が高まってきました。特にフッ素化ペンタセン（図右）は、トランジスタ材料あるいは基礎科学の対象として、国内外の研究者の注目を集めています。

参考文献

- 1) S. B. Heidenhain, Y. Sakamoto, T. Suzuki, A. Miura, H. Fujikawa, T. Mori, S. Tokito and Y. Taga, "Perfluorinated Oligo(*p*-Phenylene)s: Efficient n-Type Semiconductors for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10240-10241 (2000).
- 2) Y. Sakamoto, S. Komatsu and T. Suzuki, "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4643-4644 (2001).
- 3) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato and S. Tokito, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8138-8140 (2004).
- 4) K. Ohkubo, Y. Sakamoto, T. Suzuki, T. Tsuzuki, D. Kumaki and S. Tokito, "Synthesis, Structure, and Transport Property of Perfluorinated Oligofluorenes," *Chem. Eur. J.* **14**, 4472-4474 (2008).



専門領域

構造分子科学専攻

選択反応制御を意図した固体触媒表面の分子レベル設計と触媒構造速度論の研究



唯 美津木（准教授）

2001年東京大学理学部卒 2004年同博士課程中退 博士(理学)
 (東京大学) 2004年東京大学大学院理学系研究科助手、2007
 年同助教、2008年同准教授 2008年10月より現職 2008年仏
 ルイバスツール大学客員教授 2008年～JASRI/SPRING-8 客員研究
 員 2007年英国王立化学会 PCCP 賞 2008年日本化学会進歩賞
 Tel: 0564-55-7351 Fax: 0564-55-2254
 電子メール: mtada@ims.ac.jp
 ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/tada_g/

専
門
領
域

構造分子科学専攻

人類社会で必要とされる殆どの有用必須化合物が不均一系触媒の存在下、人工的に合成されている今日、環境・エネルギー化学の殆どのプロセスにおいて触媒の存在が必須です。効率的な触媒作用には、高活性、高選択性、安定性が要求されますが、これらの特性を兼ね備えた固体触媒表面の活性構造を分子レベルで自在に設計することは依然として困難であり、目的分子に応じたテイラーメイド触媒設計法の確立が強く望まれています。この実現のためには、固体触媒表面に高活性を担う触媒活性種とその上の選択的な反応空間を分子レベルで設計する触媒設計法を確立し、更に触媒反応中の触媒活性構造の働きを分子レベルで解明し理解することが必要です。

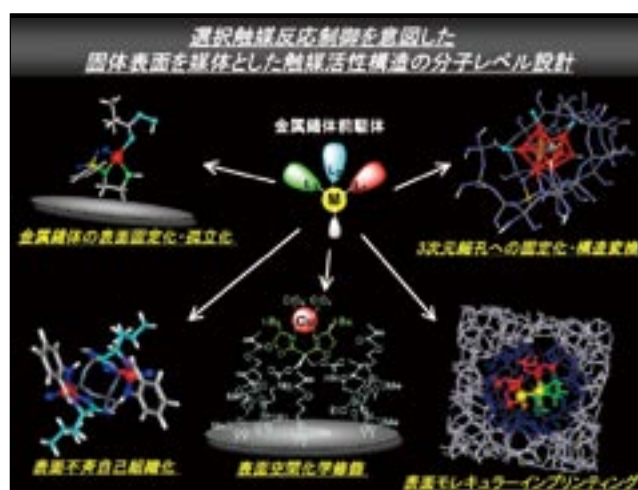
現在、我々のグループでは、固体表面上に電子的・立体的に制御された金属活性点構造と選択的触媒反応空間を同時構築する新しい触媒設計法として、酸化物表面に固定化した固定化金属錯体を基にした複数の触媒表面設計を行っています(添付図)。例えば、我々のオリジナルな触媒設計手法である固定化金属錯体の配位子を鋳型分子としたモレキュラーインプリンティング法では、鋳型分子と同形状を有した形状選択的の反応空間を、触媒活性点となる金属種の上に選択的に作成することができ、鋳型分子の形状に応じた顕著な形状選択性を自在に生み出すことができます。¹⁾ 最近では、ゼオライトの細孔表面を利用して、世界で10の高難度触媒反応に挙げられるベンゼンと酸素からのフェノール一段合成に世界最高の触媒性能を示す新型 Re 触媒の

開発に成功しました。^{2,3)} 高性能触媒の働きを解明する基礎研究と同時に、実用化に向けた触媒開発研究も行っています。新しい触媒表面の分子レベル設計法を考案⁴⁾することにより、これまで世界の誰も実現することの出来なかった高難度触媒反応も可能になりつつあります。

また、我々のグループでは、国内の大型放射光施設の高輝度硬X線を利用し、時間分解XAFS法の開発研究にも従事しています。触媒反応が効率良く進行しているその場(in-situ)で、触媒自身がどのように働いて物質変換を促進するか、そのダイナミックな構造変化をリアルタイムで捉えることのできるin-situ 時間分解XAFS法を駆使し、設計・開発した高機能触媒や実用燃料電池触媒等の働きを実時間観察することで、⁵⁾ 次世代の触媒設計の指針を得ることのできる触媒構造速度論を提案することを目指しています。

参考文献

- 1) M. Tada and Y. Iwasawa, "Advanced Chemical Design with Supported Metal Complexes for Selective Catalysis," *Chem. Commun. (Invited Feature Article)*, 2833–2844 (2006). **Top Ten Access of Chem. Commun. in July 2006.**
- 2) R. Bal *et al.*, "Direct Phenol Synthesis by Selective Oxidation of Benzene with Molecular Oxygen on an Interstitial-N/Re Cluster/Zeolite Catalyst," *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 448–452 (2006). **Selected as HOT PAPER of Angew. Chem., Int. Ed.**
- 3) M. Tada *et al.*, "Novel Re-Cluster/HZSM-5 Catalyst for Highly Selective Phenol Synthesis from Benzene and O₂: Performance and Reaction Mechanism," *J. Phys. Chem. C* **111**, 10095–10104 (2007).
- 4) M. Tada *et al.*, "Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO₂," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9252–9255 (2008).
- 5) M. Tada *et al.*, "In-situ Time-resolved Dynamic Surface Events on the Pt/C Cathode in a Fuel Cell under Operando Conditions," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 4310–4315 (2007).



化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した錯体触媒の設計と合成



田中 晃二（教授）

1969 年大阪大学卒 1971 年大阪大学大学院工学研究科
修士課程修了 大阪大学工学部助手、米国ジョージア大
学博士研究員、大阪大学工学部助教授を経て現職
TEL: 0564-59-5580
FAX: 0564-59-5582
電子メール: ktanaka@ims.ac.jp

太陽光、風力、波浪等の自然エネルギーを利用した発電に関しては実用的な段階に到達しつつあるが、非定常的な自然エネルギーから電力を定常的に供給することの難しさが、自然エネルギー利用の最大の問題点となっている。生体系では光合成による二酸化炭素固定による有機物生成で光エネルギーを化学エネルギーに変換し、必要に応じて有機物を酸化して生命活動に必要な自由エネルギーを獲得している。我々のグループでは生体系のエネルギー変換を範とするエネルギー変換の構築を目指して、金属錯体を触媒とする電気化学的な二酸化炭素還元と有機物の酸化反応の開発を行っている。エネルギー変換を目的とした二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応では、それらの反応の平衡電位近傍に触媒となる金属錯体の酸化還元を設定することが望まれる。金属中心上に基質の配位サイトを設け、かつ特定の電位で中心金属の酸化あるいは還元を引き起こさせることは困難であるが、酸化還元能を有する配位子を導入することで金属錯体の酸化還元電位は比較的容易に制御することが可能である。以上の観点から、私たちのグループでは中心金属を反応場、配位子を電子貯蔵庫とする金属錯体触媒の開発を行い、二酸化炭素還元ならびに有機物の酸化反応による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換を目指している。

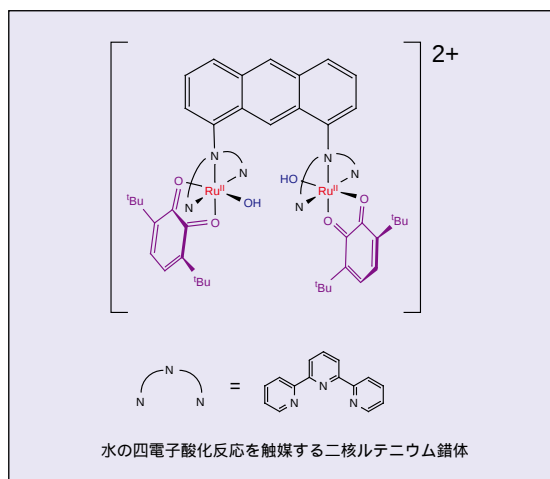
二酸化炭素は配位的に不飽和な還元型の金属錯体とは容易に付加体を形成し、生成した金属 - CO₂ は速やかに金属 - CO に変換可能であるが、還元雰囲気下では中心金属に過剰の電子の蓄積が起こり、金属 - CO 結合の還元的切断により一酸化炭素を放出する。我々のグループでは二酸化炭素を一酸化炭素

として放出させるのではなく CO₂ 由来の金属 - CO 結合の炭素に配位子から直接電子を供給しうる触媒を用いて、より高次の還元生成物（有機化合物）への分子変換を目指している。

エネルギー変換を目的とした酸化反応の開発では新たな反応活性種としてアクア金属錯体から二つのプロトンを解離させて得られるオキソ基の酸素上にラジカル性を持たせたオキシルラジカル錯体を用いた研究を行っている。アクア金属錯体にプロトン解離に共役して可逆的な酸化還元を起こす配位子を導入すると、極めて高い効率でプロトン濃度勾配を直接電気エネルギーに変換することが可能である。また、その際オキシルラジカルを持つ錯体の生成が起こり、その酸化型は炭化水素からの脱水素反応および水の 4 電子酸化反応（酸素発生）も触媒することが明らかになりつつある。このような金属錯体上での水分子の酸塩基中和反応からの電気エネルギーへのエネルギー変換および、その酸化的活性化による有機化合物の酸化反応の開発は、現代社会が抱える資源・エネルギー・環境問題の緩和に大きな貢献をしようと期待される。また、二酸化炭素還元と有機物の酸化反応系を組み合わせることで自然エネルギーから化学エネルギーへの変換と化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換による次世代型エネルギー蓄積・放出システムの構築を目指している。

参考文献

- 1) H. Tannai, T. Koizumi, T. Wada and K. Tanaka, "Electrochemical and Photochemical Behavior of a Ruthenium(II) Complex Bearing Two Redox Sites as a Model for the NAD⁺/NADH Redox Couple," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 7112 (2007).
- 2) Y. Miyazato, T. Wada, J. Muckerman, E. Fujita and K. Tanaka, "Generation of Ru^{II}-Semiquinone-Anilino Radical through Deprotonation of Ru^{III}-Semiquinone-Anilido Complex," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 5728 (2007).
- 3) D. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, E. Fujita, T. Koizumi, T. Fukushima, T. Wada and K. Tanaka, "Photochemical and Radiolytic Production of an Organic Hydride Donor with a Ru^{II} Complex Containing an NAD⁺ Model Ligand," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 4169 (2007).



シート状高分子および共有結合性有機骨格構造の創製



江 東林（准教授）

1998年東京大学工学部博士課程修了、工学博士 1997年～1998年日本学術振興会特別研究員 1998年東京大学工学部助手 2000年科学技術振興機構・ナノ空間プロジェクトグループリーダー 2005年5月より現職 2005年10月よりJSTさきがけ研究者兼任
TEL: 0564-59-5520 FAX: 0564-59-5520
電子メール: jiang@ims.ac.jp

専門領域

構造分子科学専攻

意のままにビルディングブロックから望み通りの高次構造を作り出すことが分子科学における最も挑戦的な課題の一つである。本グループでは、 π 電子系が空間特異的に配列した精密構造を創製し、ナノメートル領域における新しい電子・スピン機能の発現を目指している。 π 電子系は特異な電子構造を有し、タンパクの生体機能とも関連して、様々な領域においてかけがえのない役割を担っている。本グループでは、既存の π 電子系の延長や単なる修飾ではなく、『ゼロ』からの設計と合成をもとに研究を行っている。特に、 π 電子系シート状高分子を合成し、分子設計指針を確立するとともに、新規な高分子骨格構造の創出を最重点課題と位置づけている。これらの特異的な配列構造における電子、ホール、スピンなどの相互作用を通じて、従来とは異なる新しい化学・物理現象を発見し、それらを基盤として全く新しい機能性物質の開拓を目指している。

共有結合性有機骨格はメゾやマイクロサイズの細孔を有する結晶性高分子である。重縮合反応により合成され、細孔サイズが骨格により一義的に規定されるため、ガス吸着・貯蔵のための多孔性物質として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機骨格が提供する規則正しい配列構造に着目し、 π 電子系シート状高分子を設計し、光、電子、ホールなどの相互作用を通じて、光・電子機能性共有結合性有機骨格構造の創出に成功した。

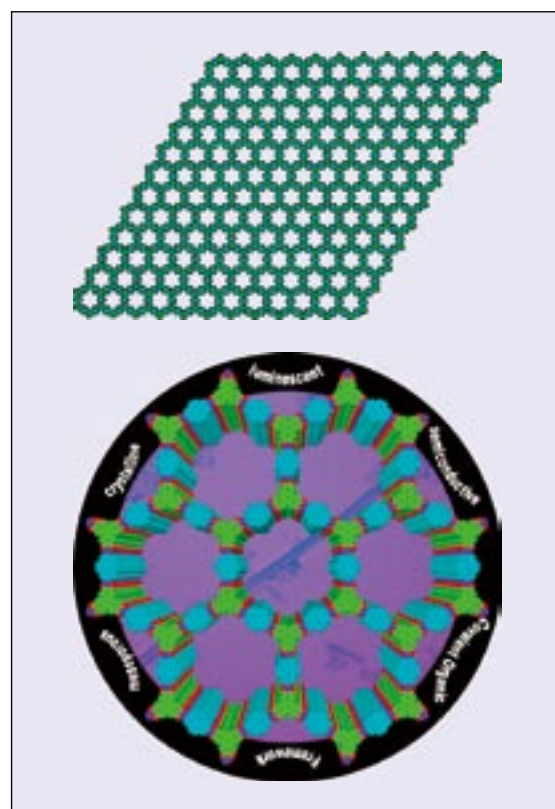
具体的に、拡張 π 共役分子であるトリフェニレンやピレン誘導体をモノマーとして用い、重縮合反応により新規な π 電子系共有結合性高分子骨格構造を

合成した（下図）。この場合、シート状ポリマーを形成し、 π - π スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数マイクロンという軸比の極めて高いベルトを与える。紫外線や可視光を用いてトリフェニレンやピレンユニットを励起すると、いずれも強い青色蛍光を放つことが分かった。励起スペクトル測定からユニット間のエネルギー移動が示唆された。また、励起子は特定のユニットに局在することなく、骨格を移動していることが分かった。すなわち、有機骨格構造体は紫外から可視光まで幅広い領域の光を捕集し、青色発光に効率的に変換できることを実証した。さらに、電気電導を示し、p型半導体であることを見いだした。『光・電子機能性有機骨格構造体』の初めての例として注目されている（*Angew. Chem. Int. Ed.* のVIPおよびアメリカ化学会会員誌 *C&EN* にハイライト）。

以上のように、本グループでは、『空間特異的に配列した π 電子系の構築』を念頭に置き、 π 電子系シート状高分子をベースとした新規な光・電子機能性物質の開拓に成功した。これらの設計指針をもとに、今後のさらなる展開が期待できる。

参考文献

- 1) S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee and D. Jiang, "A Belt-Shaped, Blue Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8826–8830 (2008) (VIP and Selected as a frontispiece of ACIE). Highlighted by Jyllian N. Kemsley, "Covalent Conducting Belts," *C & EN*, October 13, **Volume 86**, Number 41 p. 29 (2008).



分子の設計と反応の理論と計算



永瀬 茂（教授）

1969年大阪大学卒業 1975年同大学院博士課程修了
ロチェスター大学博士研究員、オハイオ州立大学博士研究員、分子科学研究所技官を経て、1980年横浜国立大学助教授 1991年同教授 1995年東京都立大学教授
1997年同大学院教授 2001年4月より現職
TEL: 0564-55-7300 FAX: 0564-53-4660
電子メール: nagase@ims.ac.jp

環境に優しい有用な物質を合理的に設計し反応も高度に制御することは、物質科学の中心課題であるが、これまでは試行錯誤的な方法に頼ることが相当に大きかった。化学の限らない夢は、物質を分子の電子レベルで統一的に理解し、「望む構造、物性、機能をもつ分子やクラスターを自由にデザインして組み立て、思うがままに反応させる」ことである。この実現のための理論設計と計算およびコンピューターシミュレーションを行っている。また、内外の実験グループと密に連携し実際の合成の可能性と予測した特性の実証を行っている。

周期表には利用できる元素は約80種類もあり、これらの複合的な組み合わせは、多様な機能電子系発現の宝庫であり無限の可能性を秘めている。最近

の大きな関心は、限られた元素だけではなくすべての元素の特性を上手く利用して、目的とする分子を設計したり反応させたりすることにある。しかし、これまでの結合則と反応則の多くは、第2周期元素を中心に確立されてきたので、高周期の元素にも同じように適用できないことが多い。これらを各元素や分子ごとに個別に議論するのではなく、見かけ上異なる現象をできるだけ統一的な視点から理解し、すべての元素に広く適用できる簡便な設計指針の確立を目指している。

分子の特性は、元素の組み合わせばかりでなく、立体的な形とサイズおよび柔軟さによって大きく変化する。サイズの大きい分子には、新規な構造、物性、機能が数多く隠されている。これらは、構成する原子数が同じでも、さまざまな構造をとることができるので、電子、光、磁気特性ばかりでなく、ゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化する。これらの骨格に異種の原子を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることもできる。また、形状や空孔のサイズを適度に変えることにより、高い分子認識能をもつ超分子を構築できる。

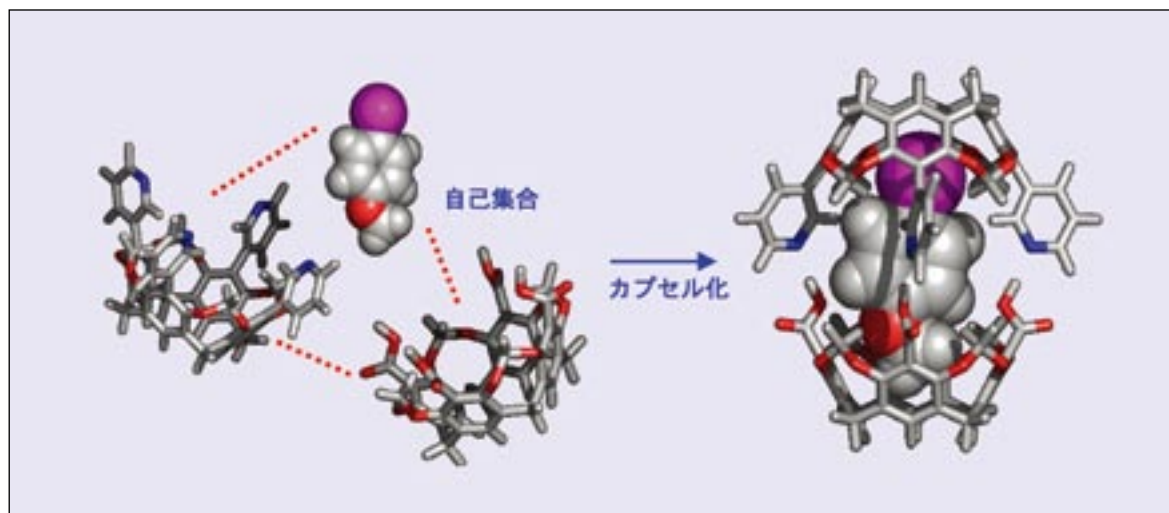
現在、無数の分子が合成の挑戦を待ち受けている。しかし、組み立てた分子を現実化するには、前駆体や置換基の適切で厳密な選択ばかりでなく、反応経路と反応条件の微妙な設定も要求される。したがって、分子構築から合成実現までを目的としている。このとき、望みの機能をいかに発現させるかは特に重要である。分子単独の設計ばかりでなく、幾つかの分子ユニットが自己集成的に組織化する系の設計と合成も自由にできるようになることを夢みている。

参考文献

- 1) T. Akasaka and S. Nagase, Eds., "Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters," Kluwer; Dordrecht (2002).
- 2) 永瀬茂、平尾公彦、「分子理論の展開」、現代化学への入門17, 岩波書店 (2002).

専門領域

構造分子科学専攻



光合成を規範とする化学反応複合システムの構築



永田 央（准教授）

1987 年京都大学理学部卒 1990 年京都大学大学院理学研究科博士課程中退、理学博士 京都大学理学部助手、日本学術振興会海外特別研究員を経て 1998 年より現職
TEL/FAX: 0564-59-5531
電子メール: toshi-n@ims.ac.jp

専門領域

構造分子科学専攻

生命体の化学はフラスコ内の化学と同じ基本法則に基づいているにも関わらず、その振る舞いは桁違いに高度な複雑さを備えている。一つ一つの反応が、生体分子の反応場によって巧みに制御されていることはもちろんだが、さらに注目すべきことは、そのような化学反応がいくつも同時進行しており、互いに連動しながら機能している点である。チームスポーツに例えてみれば、個々の反応の精密制御はいわば「個人技」であり、それが連動して機能するさまは「チーム戦術」に相当する。トップレベルのチームが卓越した個人技と優れたチーム戦術に支えられているように、高度な生命活動は精妙な生体分子の働きとその合理的な連携によって実現・維持されているのである。

さて、フラスコ内の化学は生命体の化学にどこまで近付けるのだろうか。人工的に生命をフラスコ内で作ることまでは望まないとしても、生命がさりげなく実現している見事な化学変換を、われわれの手でその一部でも再現することは可能なのだろうか。いや、生命が実際に実現しているわけだから原理的には可能なはずな

のだが、いったいどうやれば？ これは、21 世紀の化学が真剣に取り組むべき大きな研究課題である。

私たちの研究グループでは、もっ

とも重要な生体化学変換の一つである光合成をターゲットにして、この課題に取り組もうとしている。周知の通り、光合成は太陽エネルギーを用いて水と二酸化炭素から有機物を生産する営みである。これを人工的に模倣して、太陽エネルギーを利用して二酸化炭素から有機物を自由に作れたらどんなにか素晴らしいことだろう。幸いなことに、光合成は生体化学変換の中でもっとも研究が進んでいる分野の一つであり、化学者が手本にできる分子レベルの知見は豊富にある。次世代の化学にとって、格好の目標であると言ってよい。

具体的には、以下のような研究を進めている。

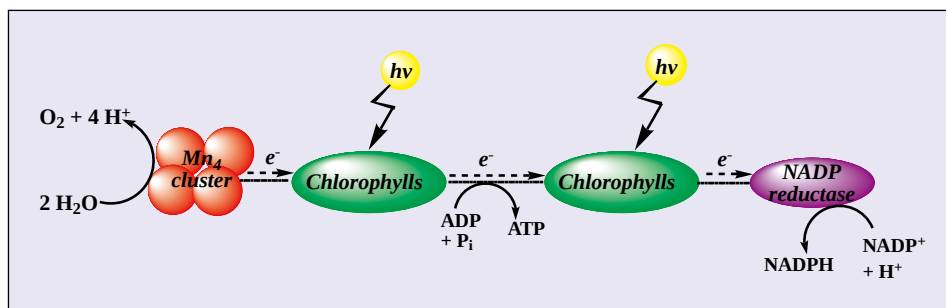
有機色素と金属錯体を用いた光酸化還元反応の研究。光エネルギーで物質生産を行うためには、光励起電子移動と組み合わさった酸化還元反応を使うことが必須である。多様な化学変換を触媒できる金属錯体を用いて、新しい光酸化還元反応を開発する。

多座配位子を用いた多核金属錯体の合理設計。金属錯体を複雑な分子系に組み込んでいくためには、配位官能基を適切な位置に固定した多座配位子を使用する必要がある。分子シミュレーションと有機合成手法を駆使して、複雑な分子系への組み込みに適した新しい多座配位子を設計・合成する。

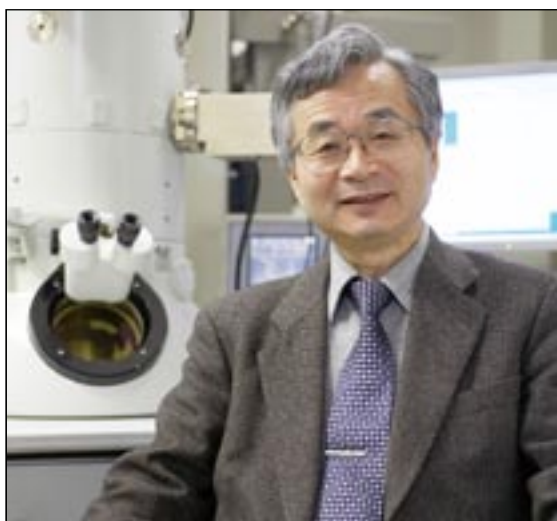
酸化還元プール機能を持つ巨大分子の開発。光合成ではキノールが酸化還元当量を局所的に溜め込むことで、多段階の物質変換反応をスムーズにつなぐ役割を果たしている。人工系でのモデルとして、多数のキノンを結合した単一分子でこの機能を再現する。

参考文献

- 1) T. Nagasawa and T. Nagata, "Synthesis and Electrochemistry of Co(III) and Co(I) Complexes Having C₅Me₅ Auxiliary," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 666–670 (2007).
- 2) T. Nagata and Y. Kikuzawa, "An Approach towards Artificial Quinone Pools by Use of Photo- and Redox-active Dendritic Molecules," *Biochim. Biophys. Acta* **1767**, 648–652 (2007).
- 3) T. Nagata, Y. Kikuzawa and A. Osuka, "Synthesis and Photoreaction of a Porphyrin/cobalt(III)-complex Linked Molecule," *Inorg. Chim. Acta* **342**, 139–144 (2003).



クラスター化学から機能性ナノ複合体の構築へ



西 信之（教授）

1968年九州大学理学部化学科卒業 1973年同大学院博士課程修了 同年東京大学物性研究所助手 1979年分子科学研究所助教授 1991年九州大学理学部教授 1996年度分子科学研究所流動研究部門教授・九州大学理学部教授併任 1998年より現職 1991年井上学術賞 1997年日本化学会学術賞 理学博士
TEL: 0564-55-7350 FAX: 0564-54-2254
電子メール: nishi@ims.ac.jp
ホームページ: <http://nishi-group.ims.ac.jp/>

新しい炭素ナノ材料を化学合成法で簡便に創る

メソ多孔性ナノチューブの樹状ネットワークを、すべて化学結合で繋がったまま、ミリの規模の炭素構造体として化学合成で創ることは、現在の化学が実現すべき重要な課題である。我々は、金属アセチリドの研究の中から、銀アセチリドナノ樹状体が容易にこのような物質を与えることを発見した。銀アセチリドナノ樹状体は、無水の条件で 150 °C 以上に加熱するとまず炭素皮革が生じ、その後に発熱反応によってナノスケールで 2200 °C 以上になり、内部の銀が突沸して蒸発し、図のような炭素樹状体が残る。BET 表面積は 1600–1800 m²/g に及び、ラマン散乱から 90% 以上が単層のグラフェン壁であり、最外層は 2 層 3 層構造を取っていることがわかった。このため良好な電気伝導特性を示す。スーパーキャパシタとしての性能は革新的であり、数十アンペア/g を可能とし、1 V の充放電は秒の時間で終了する。この膨大な表面積と良好な電気伝導度は、各種電池の電極として用いられて初めてその能力が発揮される。90% 以上

を占める空孔に金属を充填し、生じた膨大なグラフェン/金属ナノ粒子界面を通した電子の移動、水素や酸素ガスの酸化還元によって生じる電池機能の研究は今日、極めて重要な課題となっている。

炭素 - 金属ハイブリッドナノ構造体の創成とその機能

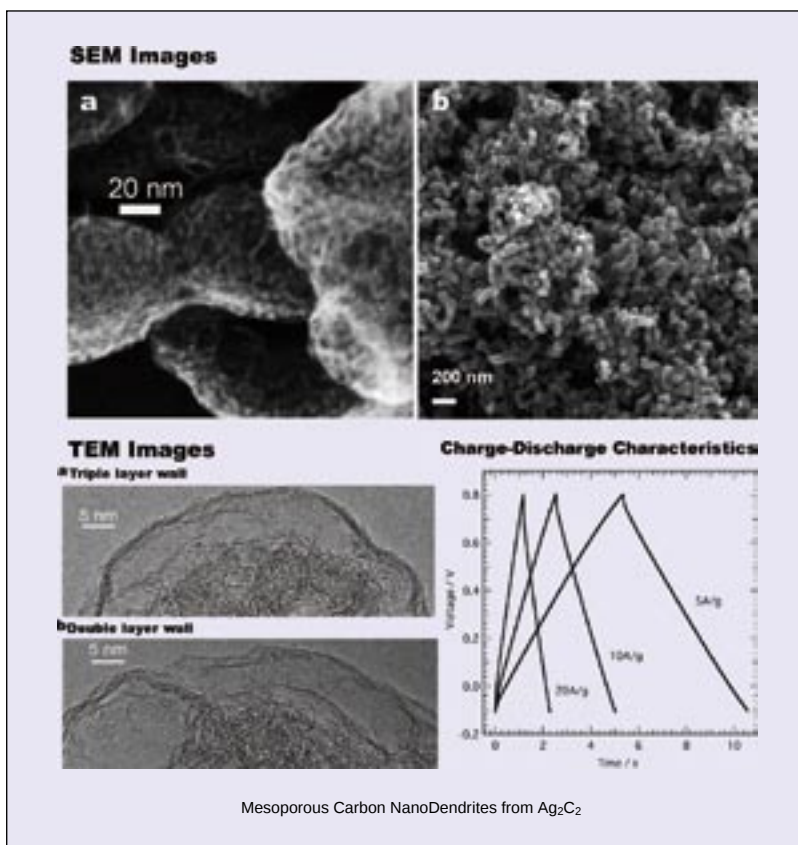
金属原子と炭素原子の結合は炭素原子が 3 重結合性となり（エチニル基）金属原子が陽イオンの、エチニル基が π^* 軌道にこの電子を吸引して陰イオンのになることによって安定化する。このような状態は金属集団と炭素集団への分離、即ち偏析を示す。この原理を利用して Cu₂C₂ ナノワイヤー単結晶から作成した Cu@Carbon-Tube は、酸素分子の吸着によりホールが注入され伝導度が上昇することから室温酸素ガスセンサーとして応用可能である。（*J. Am. Chem. Soc. Communication*, 2008）。銀原子にベンゼン環を持つフェニルエチニル基をつけた一次元ワイヤー分子結晶は数十ミクロンの長さで、太さが 20–100 nm のオーダーで変化させることができる。これに光を照射したり熱を加えると銀粒子の疑似 1 次元ドットアレーが得られる。（*MRS Bulletin* にホットトピックとして紹介された。）

分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動

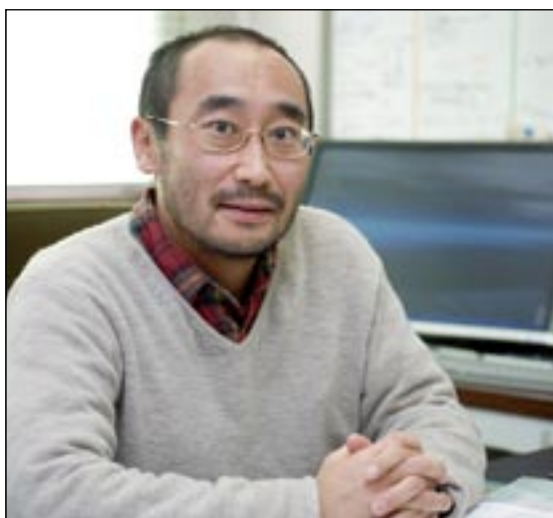
イオントラップトリプル四重極質量選別赤外レーザー分光法を用いて、金属イオンの水和クラスターの構造と反応性を調べている。

専門領域

構造分子科学専攻



量子開放系分子における多電子ダイナミクスの理論



信定 克幸（准教授）

1991年東北大学理学部卒業 1995年東京大学大学院理学系研究科博士課程中退 博士（理学） 1995年分子科学研究所助手、1999年北海道大学理学部助手を経て2004年6月より現職
TEL: 0564-55-7311 FAX: 0564-53-4660
電子メール: nobusada@ims.ac.jp

専門領域

構造分子科学専攻

実在する分子系は通常、有限温度において周りの環境と相互作用していることが多く、必然的に分子系と周りの環境の間では熱的エネルギーの出入り（熱的揺らぎ）や電子のやり取り（電子数の揺らぎ）が起こり得る。我々のグループでは特に電子数の揺らぎを持つ分子、すなわち電子溜めと相互作用している分子系において引き起こされる量子多体系ダイナミクスの理論的解明を目標として研究を進めている。振動エネルギーや回転エネルギーの緩和過程に関しては多くの優れた研究例があるが、電子エネルギーの散逸に関する研究は、理論的にも実験的にもあまり行われていないのが現状である。例えば多電子系の場合、電子相関や可干渉性等の量子多体系特有の問題が露骨に現れること、また一般的に電子が関わる現象は非常に短い時間スケールで起こることが、散逸を含む多電子系ダイナミクスの研究を難しくしている大きな要因である。この研究課題には電子的揺らぎを取り込む問題と量子多体系ダイナミクスを記述する問題の2つが存在する。電子的揺らぎの研究においては、表面吸着分子系や電極反応を電子レベルで記述するための非平衡定常状態理論の開発とその方法論の適用を行っている。最近、表面吸着原子系を記述するための新しい方法論を開発した。この方法論では表面吸着原子系を有限サイズのクラスターで近似しているが、クラスターの端において適切な境界条件を課すことで半無限系であるはずの表面を正しく記述することに成功した。一方、量子多体系ダイナミクスの研究においては、レーザーパルス照射により引き起こされる電子ダイナミク

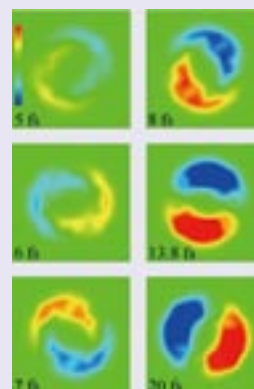
スの詳細な解明を時間依存密度汎関数理論に基づいて行った。最近の成果としては、リング状分子に円偏光レーザーパルスを照射することにより、効率的にリング内に電流を誘起し、同時に磁気モーメントを発生できることを示した。

複数の有機分子で保護（又は修飾）された金属クラスターは、裸の金属クラスターとは異なる化学的・物理的性質（例えば、線形・非線形光学応答、伝導性、磁性、触媒作用、化学反応性など）を示すことから基礎理学・応用科学両方の観点から盛んに研究されている。我々は、チオラート分子によって保護された様々な金クラスターを対象として、その電子構造と光学的性質の解明も行っている。従来チオラート分子は金クラスターの表面を覆うような形で結合すると思われてきたが、我々は最近、金原子と硫黄原子が1対1で結合した強固なAu-Sネットワークを形成し、このネットワーク構造が金チオラートクラスターを安定化する大きな要因であることを明らかにした。

オリジナルな研究のシナリオを描くことが出来る精神的にも体力的にも頑強な若者の参加を期待する。

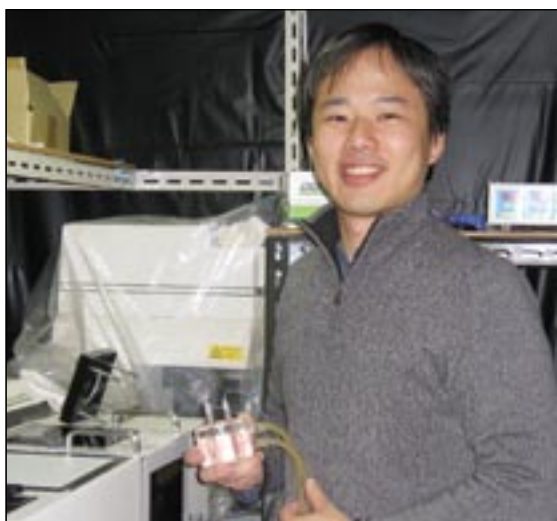
参考文献

- 1) K. Nobusada and K. Yabana, "High-order harmonic generation from silver clusters: Laser-frequency dependence and the screening effect of d electrons," *Phys. Rev. A* **70**, 043411 (2004).
- 2) K. Nobusada and K. Yabana, "Photoinduced electric currents in ring-shaped molecules by circularly polarized laser pulses," *Phys. Rev. A* **75**, 032518 (2007).
- 3) T. Iwasa and K. Nobusada, "Theoretical Investigation of Optimized Structures of Thiolated Gold Cluster $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$," *J. Phys. Chem. C* **111**, 45 (2007).
- 4) T. Yasuike and K. Nobusada, "Open-Boundary Cluster Model for Calculation of Adsorbate-Surface Electronic States," *Phys. Rev. B* **76**, 235401 (2007).



左回りの円偏光レーザーパルスを照射した後のリング状分子に発生する電荷密度の時間的変化。赤と青は初期状態の電子密度に対して電子密度が増加、減少していることを表している。共鳴励起のため、レーザーパルスを切った（13.8 fs）後も、電荷密度は時間的に変化し続けていることが分かる。

赤外差スペクトル法による膜貫通タンパク質の機能発現機構の研究



古谷 祐詞（准教授）

1999 年京都大学理学部卒業 2001 年同大学大学院理学研究科修士、2004 年博士課程修了 博士（理学）
2003 ~ 2005 年学術振興会特別研究員、2006 ~ 2008 年名古屋工業大学大学院工学研究科助手、助教を経て 2009 年 3 月より現職
TEL: 0564-55-7330 FAX: 0564-55-7439
電子メール: furutani@ims.ac.jp

界面を隔てた情報伝達と物質輸送を実現する膜貫通タンパク質

細胞は、外界からの刺激に応答するためのセルセンサーや恒常性維持に重要なチャネル、トランスポーター等の膜貫通タンパク質を発現している。これらは外界からの情報や物質を細胞内に伝達したり、異物を細胞外に排除したり、膜電位やプロトン濃度勾配を形成し、ATP などのエネルギー物質を生産したりするなど、細胞の生存に欠かせない精巧な分子機械としてはたらいっている。

このような膜貫通タンパク質が機能発現する分子メカニズムの解明には、基質や補酵素となるイオンや分子との相互作用に関する原子レベルでの構造情報が必要である。一般的に膜貫通タンパク質の構造解析は困難であり、Protein Data Bank への登録比率は 1.9%（2008 年 9 月現在）にすぎない。また、得られた構造についても水素原子が見えないため、イオンの配位構造や分子内、分子間水素結合構造などの情報が不足している。このような機能発現に重要な役割を果たす部分構造を、赤外差スペクトル法を活用することで明

らかにし、膜貫通タンパク質の機能発現機構に迫ることを目的に研究を進めている。

イオン結合に伴う赤外差スペクトルの計測

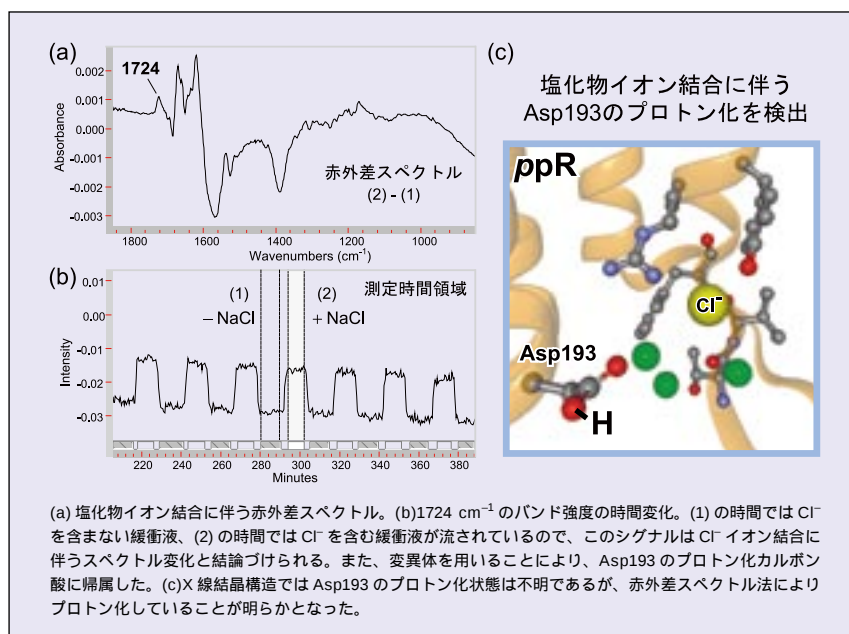
赤外差スペクトル法はロドプシンや光合成タンパク質などの光受容タンパク質では盛んに研究が行われ、その分子メカニズムの解明に大いに役立てられている。私自身も前任地にて古細菌型ロドプシンに対する研究を行い、光駆動プロトンポンプに重要な役割を果たす強い水素結合を形成した水分子を見いだしたり、¹⁾ 光センサー機能のスイッチとしてはたらくレチナル - スレオニン残基間の相互作用変化を明らかにしたりした。²⁾ また、全反射赤外分光法により、光ではなく、イオン結合による赤外差スペクトルを計測することで、塩化物イオン結合に伴うアスパラギン酸のプロトン化を検出した。³⁾ この手法は、KcsA などのイオンチャネル、V 型 ATPase などのトランスポーターにも適用できる手法であり、現在、研究を進めている段階である。さらに、ケージド化合物やストップフロー法を活用することでマイクロ秒程度の時間分解計測を目指し、X 線結晶構造からは見えてこない膜貫通タンパク質のダイナミックな分子実態に迫りたいと考えている。

参考文献

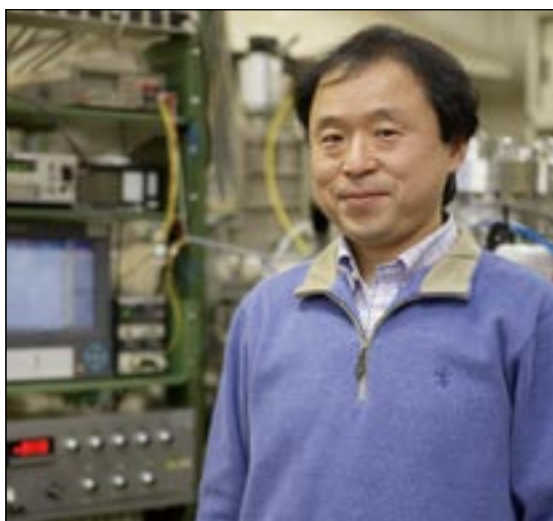
- 1) Y. Furutani, M. Shibata and H. Kandori, "Strongly Hydrogen-Bonded Water Molecules in the Schiff Base Region of Rhodopsins," *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 661-666 (2005).
- 2) Y. Sudo, Y. Furutani, J. L. Spudich and H. Kandori, "Early Photocycle Structural Changes in a Bacteriorhodopsin Mutant Engineered to Transmit Photosensory Signals," *J. Biol. Chem.* **282**, 15550-15558 (2007).
- 3) Y. Kitade, Y. Furutani, N. Kamo and H. Kandori, "Proton Release Group of *pharaonis* Phoborhodopsin Revealed by ATR-FTIR Spectroscopy," *Biochemistry* **47**, 6208-6215 (2008).

専門領域

構造分子科学専攻



極端紫外光誘起素反応のダイナミクス



見附 孝一郎（准教授）

1981年東京大学理学部化学科卒 1986年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士 東京大学教養学部助手を経て1991年4月より現職
TEL: 0564-55-7445, 7446
FAX: 0564-53-7327
電子メール: mitsuke@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/mitsuke_g/

専門領域

0.2 nm から 200 nm の真空紫外・軟X線を極端紫外光とよびます。高速電子から生み出されるシンクロトロン放射（放射光）は理想的な極端紫外光源です。日本には、UVSOR、PhotonFactory、SPring-8等の世界的に競争力のある放射光施設が存在し、新分野を開拓すべく多くのユーザーが高輝度光源を利用しています。その中で、私達は6 nm から 1000 nm の光を用いて、気相分子・クラスター・フラーレンの光イオン化・光解離動力学の分野で研究を展開してきました。極端紫外光は化学結合エネルギーに匹敵し分子等との相互作用が本質的に大きいので、それらの電子状態を調べる際の絶好のプロープとなります。極端紫外光を吸収して生成する励起イオンや超励起分子は、大きな内部エネルギーを持ち、多重イオン化、分子解離、発光、内部転換、異性化等の崩壊過程を経て安定化します。従って、私達の研究では電子・イオン・光・中性種など様々な信号を観測しますし、異種の信号を同時に計測する場合すらあります。一方では、極端紫外光はどんな化学結合をも切断するので、私達はレーザーを併用したポンブプローブ実験を通して、新規反応経路の開発と機能性物質の創生を目指した挑戦的なテーマにも取り組んでいます。

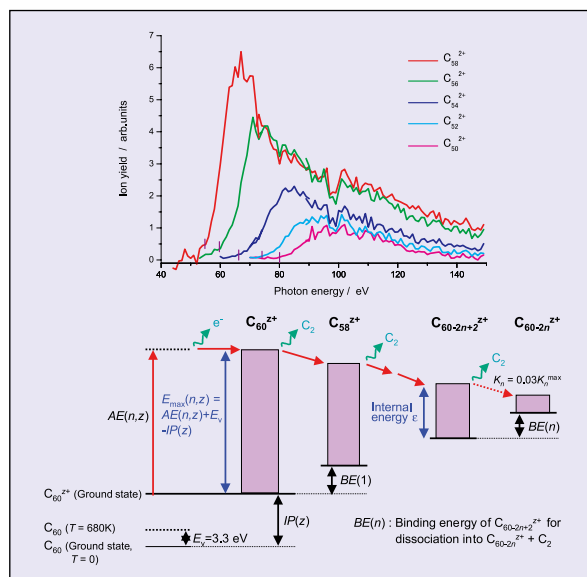
分子科学研究所は時代を先取りして放射光の化学への基礎的応用に注目し、「Chemical Machine」と呼ばれるUVSORを20年以上に渡って維持・強化し続けてきました。この恵まれた環境の下、私達は複数の分光ラインで多岐に渡る成果を上げてきました。おもな研究テーマと付随して開発した測定装置を以下に示します。 分子、クラスター、フラーレンの

光解離ダイナミクス、高分解能斜入射分光器と正負イオン同時計測装置及び気相フラーレン光イオン化装置； 超励起状態等が関与する光イオン化と解離のダイナミクス、2次元掃引光電子分光装置と3次元速度画像観測装置； レーザーと軌道放射を組み合わせたポンブプローブ実験、モードロックタンサファイアレーザーとアンジュレタ光の同時照射システム及び自由電子レーザー誘起蛍光分光装置。

測定しなければならない信号の種類が多いため実験手法も解析手段も一つに絞れないという苦労はありますが、将来研究者を目指す大学院生にとって豊富な経験を積める場を提供できると自負しています。極端紫外光領域におけるクラスター・フラーレン・ラジカル・正イオン・負イオンの電子状態やダイナミクスに興味を持つ若手が、放射光分子科学へ参入して下さることを希望しています。

参考文献

- 1) 見附孝一郎、水谷雅一、「放射光とレーザーの併用による分子のイオン化と解離の研究」、日本放射光学会誌 **10**, 463-479 (1997).
- 2) H. Niikura, M. Mizutani and K. Mitsuke, "Rotational state distribution of N_2^+ produced from N_2 or N_2O observed by a laser-synchrotron radiation combination technique," *Chem. Phys. Lett.* **317**, 45-52 (2000).
- 3) J. Kou, T. Mori, Y. Kubozono and K. Mitsuke, "Photofragmentation of C_{60} in the extreme ultraviolet: Statistical analysis on the appearance energies of C_{60-2n}^{z+} ($n \geq 1, z = 1-3$)," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 119-123 (2005).
- 4) K. Mitsuke, H. Katayanagi, C. Huang, B. P. Kafle, Md. S. I. Prodhan, H. Yagi and Y. Kubozono, "Relative partial cross sections for single, double and triple photoionization of C_{60} and C_{70} ," *J. Phys. Chem. A* **111**, 8336-8343 (2007).
- 5) B. P. Kafle, H. Katayanagi, Md. S. I. Prodhan, H. Yagi, C. Huang and K. Mitsuke, "Absolute total photoionization cross section of C_{60} in the range of 25-120 eV: Revisited," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 014302-014306 (2008).



分子導体の物性化学



薬師 久彌（教授）

1968年東京大学卒 1972年同大大学院理学系研究科中退、理学博士 東京大学理学部化学科助手、講師、助教授、1988年分子科学研究所教授 この間、1982年より一年間IBMサンホセ研究所（現アルマーデン研究所）において客員研究員
TEL: 0564-55-7380 FAX: 0564-54-2254
電子メール: yakushi@ims.ac.jp

分子導体の研究はわが国で生まれた有機半導体の研究に端を発するが、1970年代に飛躍的に発展して以来、有機超伝導をはじめとする大きな成果が得られている魅力あふれる分野である。この研究の面白さは分子の個性を集合体の物性へいかに反映させるかということにあり、これまでに積み上げられた分子設計上の指導原理に基づく物質開発や、その指導原理の枠を超える新しい物質の開発を目指す研究が行われている。

物質開発を行うには物質の合成と物性の解明という車の両輪が必要である。われわれの研究グループは後者の物性解明に重きを置きながら、物質合成グループとの共同研究を通して、新しい物質を探索している。主な研究手法としては、紫外から赤外領域にわたる偏光顕微反射分光法、遠赤外領域の反射分光法、顕微ラマン分光法などの分光学的方法を用いている。特に、顕微ラマン分光法ではサファイア・アンビルを用いて、4.2 K、5万気圧下の低温・高圧下の実験を行っている。この他、電気抵抗、熱電能、比熱、磁化率、ESRなどの測定も併用して以下のような電子の局在性と遍歴性に関する研究を行っている。

振動分光法による電荷秩序状態の研究

分子導体中の分子間の原子間距離は結合距離に比べてはるかに長い（約 3.5 Å）ために、多くの物質で電子は遍歴性と局在性の境界領域に位置し、僅かな配列の変化（温度・圧力）によって相転移を起こして状態を変える。分子導体では伝導電子あるいは正孔の数が分子の数よりも少ないので、電子の局在

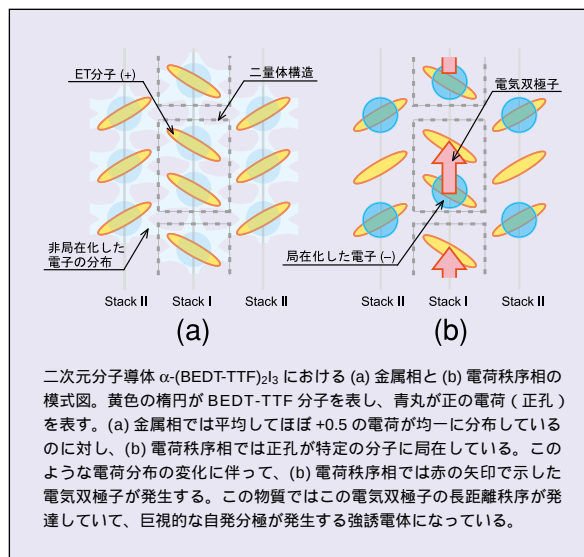
化に伴って電子密度の濃淡（電荷の不均化）が発生する。この局在状態は現在多くの物質において発見され、超伝導状態にも隣接している。我々のグループでは電荷の不均化を伴う相転移を示す物質の赤外・ラマンスペクトルを系統的に研究している。不均化に伴い電子スペクトルと振動スペクトルが共に劇的に変化するが、このスペクトルの変化を利用して BEDT-TTF 塩を始めとするさまざまな電荷移動塩の低温・高圧下の状態を（*P-T* 相図）調べている。

非線形分光法による電荷秩序状態の研究

電荷秩序状態にある物質の中には反転対称性を失って、自発分極を発生する物質がある。我々のグループではこのような物質の中にはイオンの代わりに電子の変位が原因となって発現する電子強誘電体が存在することを見出した。近赤外領域の基本波を用いた非線形顕微鏡を製作して、第二高調波を観測し、強誘電相の温度発展や強誘電相ドメインの空間分布を観測している。非線形分光法は電気抵抗が低いために電気的な実験が困難な電荷秩序系の強誘電性を研究するのに極めて有効な方法である。

参考文献

- 1) M. Tanaka, K. Yamamoto, M. Uruichi, T. Yamamoto, K. Yakushi, S. Kimura and H. Mori, "Charge-ordering phase transition in β -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ neighboring on a superconducting state," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (2008).
- 2) T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner and P. Day, "Inhomogeneous site-charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of β "-type ET molecular charge-transfer salts, (ET = bisethylenedithiatetrathiafulvalene)," *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (2008).
- 3) K. Yamamoto, S. Iwata, S. Boyko, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi, "Strong optical nonlinearity and its ultrafast response associated with electron ferroelectricity in an organic conductor," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6) (2008).



表面科学的制御を基にした新規磁性薄膜の創製・評価と新しい磁気光学測定手法の開発



横山 利彦（教授）

1983年東京大学理学部卒業、1987年同大学大学院理学系研究科博士課程中退、理学博士 1987年広島大学理学部助手、1993年東京大学大学院理学系研究科助手、1994年同講師、1996年同助教授を経て、2002年1月より現職 2007年4月より分子スケールナノサイエンスセンター長併任
TEL: 0564-55-7345 FAX: 0564-55-7337
電子メール: yokoyama@ims.ac.jp
ホームページ: <http://msmd.ims.ac.jp/yokoyama/>

専門領域

構造分子科学専攻

ナノスケール磁性薄膜は巨大磁気抵抗や垂直磁化などの興味深い磁気特性を示し、今日のハードディスクに実用化されており、基礎科学的にも広く研究が行われています。我々は、基板表面を化学修飾することで作成される新奇ナノ磁性体の磁気特性や、磁性薄膜表面を化学修飾することで発現する新たな磁気特性などに注目し、分子研放射光施設 UVSOR-II BL4B において超高真空仕様超伝導磁石極低温クライオスタットを用いたX線磁気円二色性法（XMCD）測定や、実験室における磁気光学 Kerr 効果（MOKE）などの分光学的手法を用いて、様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行っています。

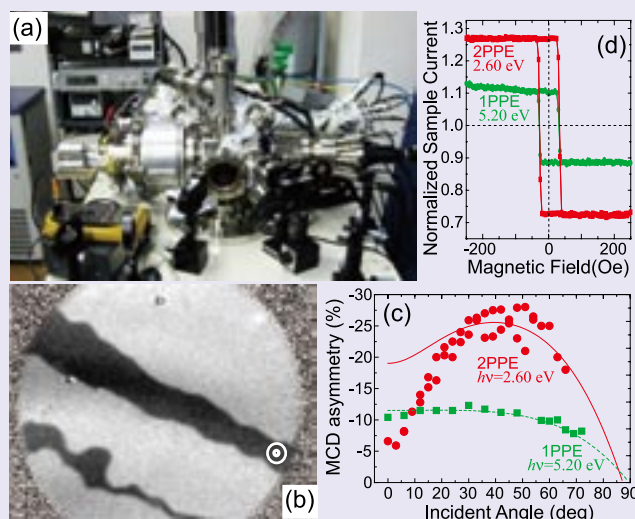
例えば、強磁性体である金属 Co は、清浄な Cu(110) 基板上では島状にランダムな成長をしますが、基板を N で化学修飾した Cu(110)-(2×3)N 表面では、自己組織化的に Co ナノロッドが形成されます。Co 0.8 原子層では、幅 5 原子、高さ 2 原子のロッドになります。この Co ロッドは、古典的な予想である形状異方性（棒磁石は軸方向に磁化されやすい）に反してロッドに垂直に磁化されやすく、高磁場極低温 XMCD（5 T, 4.9 K）の測定により、この理由が異方的なスピン軌道相互作用（軸垂直方向にスピン軌道相互作用が大きい）であることがわかりました。

また、新しい測定手段の研究として、

紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発を行っています。これまで、紫外光による磁気円二色性は、放射光 X 線に比べ感度が桁違いに悪く、磁気ナノ構造を観測するための光電子顕微鏡（空間分解能 10–50 nm 程度）には応用できないとされてきました。しかし、我々は、光エネルギーを仕事関数に近い値付近に合わせると、紫外磁気円二色性が X 線と同程度に高感度となるという現象を発見しました。この発見に基づいて、紫外レーザーを用いた紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像の観測、さらには、~100 フェムト秒の時間分解能をもつ顕微鏡観測、紫外レーザー二光子光電子磁気円二色性およびその顕微測定などを世界で初めて実現しました。

参考文献

- 1) T. Nakagawa and T. Yokoyama, "Magnetic circular dichroism near the Fermi level," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237402 (2006).
- 2) T. Nakagawa, T. Yokoyama, M. Hosaka and M. Katoh, "Measurements of threshold photoemission magnetic dichroism using ultraviolet lasers and a photoelastic modulator," *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 023907 (5 pages) (2007).
- 3) T. Nakagawa, Y. Takagi, Y. Matsumoto and T. Yokoyama, "Enhancements of Spin and Orbital Magnetic Moments of Submonolayer Co on Cu(001) Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism Using a Superconducting Magnet and a Liquid He Cryostat," *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2132–2136 (2008).
- 4) T. Yokoyama, T. Nakagawa and Y. Takagi, "Magnetic Circular Dichroism for Surface and Thin Film Magnetism: Measurement Techniques and Surface Chemical Applications," *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 449–505 (2008).



(a) 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡システム。(b) Cs で被覆した 12 原子層 Ni 薄膜 [基板は Cu(001) 面] の紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像。光源は半導体レーザー 405 nm。暗部が上向き磁化の磁区、明部が下向きの磁区に対応しています。(c) Cs で被覆しない Cu(001) 上の 15 原子層 Ni 薄膜の 1 光子 (1PPE)・2 光子 (2PPE) 光電子磁気円二色性の光入射角依存性。2 光子では 45° 付近で ~28% もの極端に大きな非対称性が観測されています。実線・点線は計算値。(d) (c) と同じ試料での磁化曲線 (入射角 45°)。2 光子の方が高い感度で測定できています。

理想的化学反応システムの構築を目指した遷移金属錯体触媒の開発



魚住 泰広（教授）

1984年北海道大学卒 1986年同大学院薬学研究科修士課程修了、1990年薬学博士 北海道大学薬学部教務職員、同触媒化学研究センター助手、米国コロンビア大学研究員、京都大学講師、名古屋市立大学教授を経て現職
理化学研究所研究チームリーダー併任 2007年日本化学会学術賞、2007年GSC文部科学大臣賞
TEL: 0564-59-5571 FAX: 0564-59-5574
電子メール: uo@ims.ac.jp

「環境にも人にも優しく、高い効率と選択性を持って、望みとする物質を簡便に、迅速に、自在に創り出す」理想的反応システムの開発こそ化学者に課せられた命題である。20世紀において反応活性中心に焦点を絞った分子触媒設計や反応条件の先端化・究極化は大きな成果を挙げたものの、理想とされるべき化学反応は、必ずしも従来の概念・手法の延長線上には見えてこない。事実、生命化学現象では、いわゆる「フラスコ反応」とは掛け離れた、温和な温度、pH、圧力条件で、かつ水中、空気下で精緻な化学分子変換が実現されている。

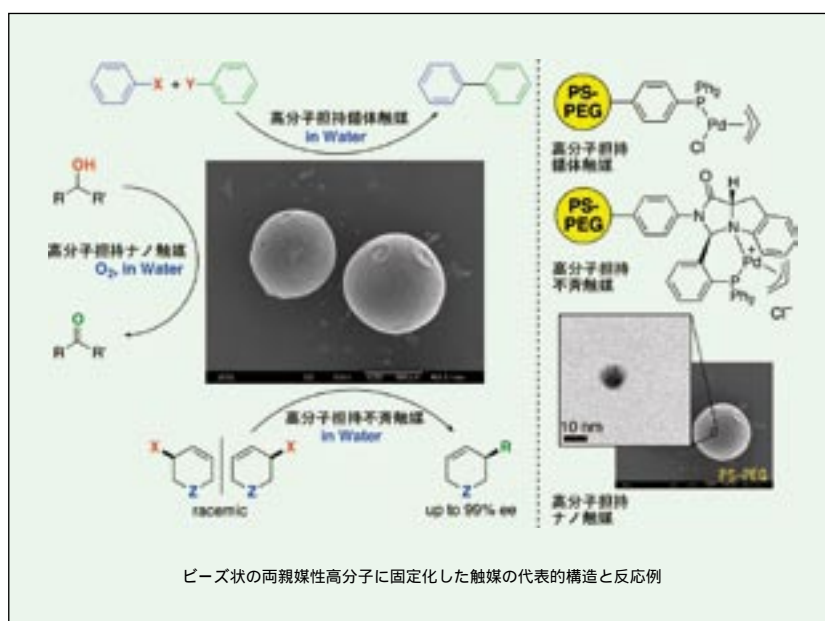
魚住研究室では「化学反応」から「科学反応」への脱皮を次世代型有機分子変換の鍵とし、従来の化学反応の精密分子設計に加えて、反応システムの構成要素（基質、触媒、担体、反応でバイスなど）が全てシナジスティックに機能するデザインされた不均一系での反応駆動を実現してきた。すなわち両親媒性高分子に金属触媒を担持固定化することで「水媒体／有機分子／固体触媒」三相の不均一反応系を開発し、そこでこそ発現する有機分子間の疎水の相互作用に基づく自発的な分子集合挙動を駆動力とする独

創的な新反応システムを構築した。特に遷移金属錯体、遷移金属ナノ粒子、さらには不斉金属錯体を両親媒性高分子内に固定化することでアリル位置置換反応、交差カップリング反応、挿入型反応、酸化還元反応、不斉結合形成反応などを水中で全く有機溶剤を用いずに従来の手法を越えた反応性・選択性で達成している。

また最近、両親媒性高分子配位子とパラジウムとの錯体形成をマイクロ流路内の層流界面で実施することで、流路内に高分子錯体触媒膜を「Ship-in-a-Bottle」調製する技術を開発した。この触媒膜で2分割された流路のそれぞれにパラジウム触媒により結合形成可能な2成分を導入することで、基質の滞留時間わずか4秒で定量的な2成分カップリングを実現した。魚住研究室は決して20世紀の化学の完成度向上に組みせず、また世界記録競争に興じることなく、次世代の有機合成化学の処女地へ邁進する姿勢を貫き、新しい「科学」を創造する。

参考文献

- 1) Y. M. A. Yamada, T. Arakawa, H. Hocke and Y. Uozumi, "A Nanoplatinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water," *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 704–706 (2007).
- 2) Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, T. Beppu, N. Fukuyama, M. Ueno and T. Kitamori, "Instantaneous Carbon–Carbon Bond Formation Using a Microchannel Reactor with a Catalytic Membrane," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15994–15995 (2006).
- 3) K. Takenaka, M. Minakawa and Y. Uozumi, "NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12273–12281 (2005).
- 4) Y. Uozumi and K. Shibatomi, "Catalytic Asymmetric Allylic Alkylation in Water with a Recyclable Amphiphilic Resin-Supported *P,N*-Chelating Palladium Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2919–2920 (2001).



アト秒量子エンジニアリング



大森 賢治（教授）

1987年東京大学卒業 1992年同大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士 東北大学助手・助教授を経て2003年9月より現職 2004年～2005年東北大学客員教授（兼任） 2007年～2008年東京工業大学客員教授（兼任） 2009年～東京大学大学院理学系研究科化学専攻流動講座教授（兼任） 2001年～現在 JST CREST事業（兼任）
TEL: 0564-55-7361 FAX: 0564-54-2254
電子メール: ohmori@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

「物体は見方によって粒子になったり波になったりする。」量子論の本質はここにあります。量子論は1920年代に確立された比較的新しい理論ですが、今や先進国のGNPの30%は量子論に依存していると言われています。しかし、実は私達はまだ量子論を完全には理解し切れておらず、その応用の余地も膨大に残されているのです。我々は、量子論の理解を深め新たな応用分野を切り拓く事を目標に、物質の波としての性質（コヒーレンス）を完全に制御するというテーマに挑戦しています。我々の研究グループが開発したアト秒位相変調器（APM）は光の波としての振動のタイミング（位相）を操る装置です。真空中でレーザー光を二つに分けて、一方を気体が入ったチューブに通しスピードを変化させることで、アト秒（アト： 10^{-18} ）レベルの精度で二つの光電場の振動のタイミングを調節することができます。そのようにして位相制御された二つのフェムト秒（フェムト： 10^{-15} ）レーザーパルスを分子に照射すると、分子の中にそれぞれのパルスの位相を記憶した二つの原子波（波束）が発生し、それらが強め合ったり打ち消し合ったりする様子をほぼ完全に制御する事ができるのです。このような波束の干渉を使えば、1個の分子の中にバーコードのような情報を書き込むこともできます（図1）。将来的には、1個の原子や分子に大量の情報を記録したり、物質内の化学結合をナノテクを超える精度で操作することも可能になると期待されています。

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、さらに自由度の高い量子位相操作技術へと発展させることを目指しています。そしてそれらを希薄な分子集団や凝縮相に適用することによって、当面は以下の2テーマの実現に向けて研究を行なっていきます。

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す。テクノロジーの観点から言えば、反応制御や量子情報処理のエラーの要因ですが、それ以前に量子論における観測問題と関連する可能性のある重要なテーマです。その本質に迫り、制御法を探索します。

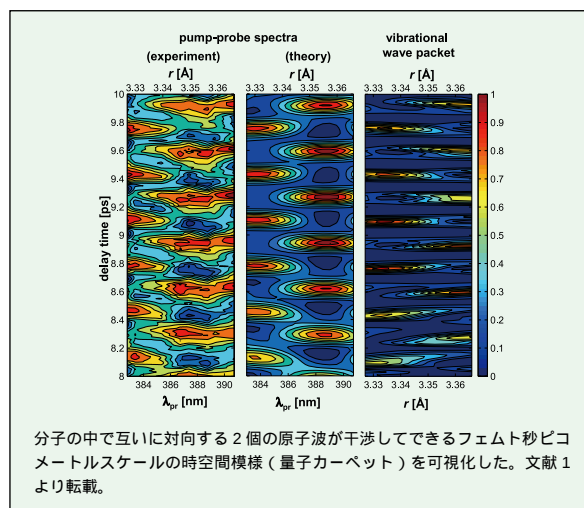
分子ベースの量子情報科学の開拓

高精度の量子位相操作によって分子内の複数の自由度を用いる任意のユニタリ変換とそれに基づく高度な量子情報処理の実現を目指します。

これらの研究の途上で量子論をより良く理解するための何らかのヒントが得られるかもしれません。その理解はテクノロジーの進歩を促すでしょう。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す。

参考文献

- 1) H. Katsuki, H. Chiba, B. Girard, C. Meier and K. Ohmori, "Visualizing Picometric Quantum Ripples of Ultrafast Wave-Packet Interference," *Science* **311**, 1589–1592 (2006).
- 2) K. Ohmori, H. Katsuki, H. Chiba, M. Honda, Y. Hagihara, K. Fujiwara, Y. Sato and K. Ueda, "Real-Time Observation of Phase-Controlled Molecular Wave-Packet Interference," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 093002 (4 pages) (2006).
- 3) H. Katsuki, K. Hosaka, H. Chiba and K. Ohmori, "Read and Write Amplitude and Phase Information by Using High-Precision Molecular Wave-Packet Interferometry," *Phys. Rev. A* **76**, 013403 (13 pages) (2007).
- 4) K. Ohmori, "Wave-packet and coherent control dynamics," *Ann. Rev. Phys. Chem.* **60**, in press (2009).



超高磁場 NMR を機軸とする生命分子のダイナミクスの探究



加藤 晃一（教授）

1986 年東京大学薬学部卒 1991 年同大学院薬学系研究科博士課程修了、薬学博士 東京大学助手・講師、名古屋市立大学大学院薬学研究科教授を経て 2008 年 4 月より現職
TEL: 0564-59-5225 FAX: 0564-59-5224
電子メール: kkatonmr@ims.ac.jp

生命体を構成する多種多様な高分子は、長い進化の過程を経て複雑で精緻な 3 次元構造を獲得し、これにより厳密にして柔軟な分子認識能、効率的かつ特異的な触媒能など、生命活動を支える高度な機能を実現しています。生命分子の多くは、特異的な分子間相互作用を介して超分子マシーナリーを形成して固有の機能を発揮しています。こうしたマシーナリーを構成するそれぞれの生命分子は、さまざまな時間スケール、空間的スケールにおける分子運動を体現しています。したがって、高次生体機能の発現メカニズムを分子レベルで理解するためには、生命分子およびその集合系の高次構造とダイナミクスを詳細に解明することが必要です。

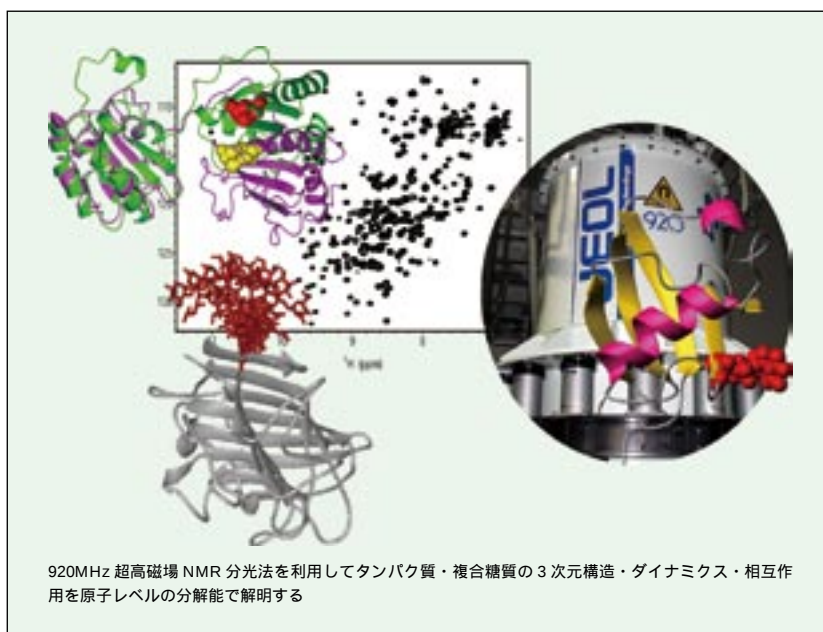
例えば、私たちが主要な研究対象としている“糖鎖”は、核酸・タンパク質に次ぐ第 3 の生命鎖とよばれており、タンパク質や脂質に結合した複合糖質として、生命現象のさまざまな局面で重要な働きをしています。糖鎖は、細胞の表層で超分子クラスターを形成して分子認識の舞台を構築し、これにより細胞間のコミュニケーションを媒介する機能を担っています。また、糖鎖はタンパク質分子を修飾することにより、それらの高次

機能の制御と生体内運命の決定に寄与していることが明らかとなりつつあります。しかしながら、糖鎖は、化学構造が不均一であることに加えて内部運動の自由度が大きいため、これまで分子科学的なアプローチを行うことが困難でした。

私たちは、超高磁場核磁気共鳴（NMR）を利用して、タンパク質・複合糖質あるいはそれらの超分子複合体の原子レベルの立体構造・ダイナミクスの精密解析を基盤とする生命分子科学研究に取り組んでいます。特に、糖鎖とタンパク質のダイナミックな構造と生物学的な機能発現メカニズムを分子科学の観点から統合的に理解することを目指しています。そのために、私たちのグループでは、分子分光学に加えて、分子生物学、細胞生物学、ナノサイエンスによる多面的な生命分子へのアプローチを展開しています。

参考文献

- 1) E. M. Quan, Y. Kamiya, D. Kamiya, V. Denic, J. Weibezahn, K. Kato and J. S. Weissman, “Defining the glycan destruction signal for endoplasmic reticulum-associated degradation,” *Mol. Cell* **32**, 870–877 (2008).
- 2) Y. Kamiya, D. Kamiya, K. Yamamoto, B. Nyfeler, H. -P. Hauri and K. Kato, “Molecular basis of sugar recognition by the human L-type lectins ERGIC-53, VIPL and VIP36,” *J. Biol. Chem.* **283**, 1857–1861 (2008).
- 3) E. Sakata, Y. Yamaguchi, Y. Miyauchi, K. Iwai, T. Chiba, Y. Saeki, N. Matsuda, K. Tanaka and K. Kato, “Direct interactions between NEDD8 and ubiquitin E2 conjugating enzymes upregulate cullin-based E3 ligase activity,” *Nature Struct. Mol. Biol.* **14**, 167–168 (2007).
- 4) K. Kato and Y. Kamiya, “Structural views of glycoprotein-fate determination in cells,” *Glycobiology* **17**, 1031–1044 (2007).



相対論的電子ビームを用いた光発生

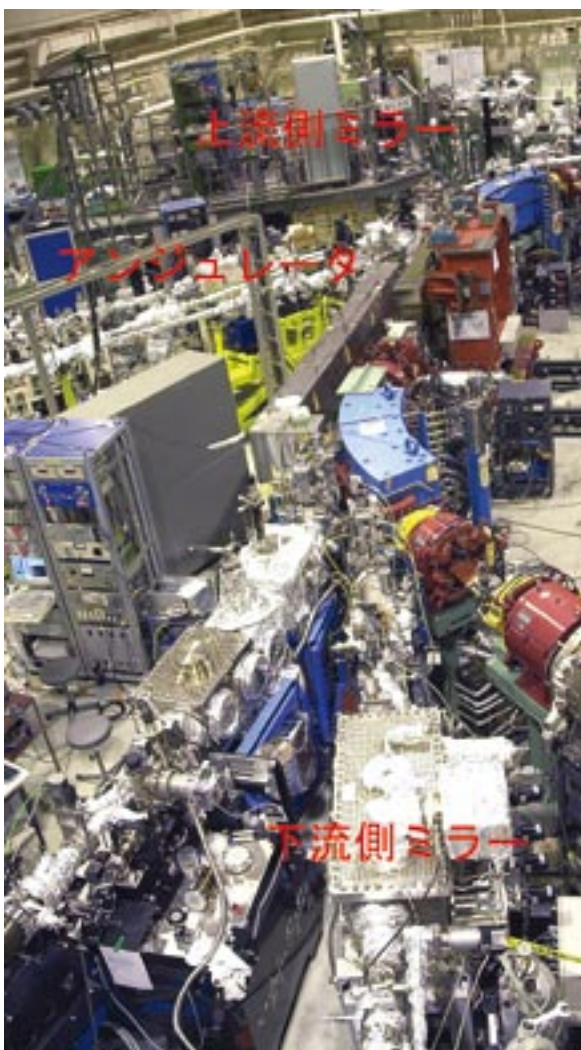


加藤 政博（教授）

1981年東北大学理学部卒 1986年東京大学大学院理学系研究科中退 理学博士 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助手を経て2000年3月分子科学研究所助教授着任 2004年1月より現職
TEL: 0564-55-7206 FAX: 0564-54-7079
電子メール: mkatoh@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻



円形加速器を周回する高エネルギーの電子ビームの放射するシンクロトロン光は、ミリ波・テラヘルツ波から極紫外線・X線に至る広大な波長領域で指向性に優れた強力な光源として、基礎学術研究、産業利用、医学利用、犯罪捜査など様々な分野で利用されています。

高エネルギー物理学実験用の円形加速器に寄生する形で開始されたシンクロトロン光の利用（第一世代シンクロトロン光源と呼ばれています）は、その後、専用加速器の建設（第二世代）さらに、より輝度の高いシンクロトロン光の発生に最適化された加速器の建設（第三世代）へと発展し続けています。

分子科学研究所・極端紫外光研究施設のシンクロトロン光源 UVSOR は1980年代前半に建設された第二世代光源でしたが、2003年に大幅な改造を行い、最新の第三世代光源に匹敵する高性能光源 UVSOR-II へと生まれ変わらせることに成功しました。

私たちの研究グループでは、この高性能加速器 UVSOR-II を用いて、シンクロトロン光のより一層の高品質化を目指した研究、相対論的電子ビームを用いた新しい光発生法の開拓、ビーム物理学に関する研究、電子加速器に関する基礎技術開発を行っています。

共振器型自由電子レーザーはシンクロトロン光を2枚のミラーで構成される光共振器に閉じ込めてレーザー発振させる装置です。我々は長年この手法を研究してきましたが、その結果、可視光から深紫外までの幅広い波長域で高出力発振できるようになりました。今後はさらに真空紫外域へと波長範囲を広げていこうとしています。レーザーバンチスライス法は外部からレーザーを加速器に打ち込んで電子パルスを整形する手法です。ミリ波・テラヘルツ波の領域で、様々なスペクトル特性をもつ強力な光を発生することに成功しています。

UVSOR-II はシンクロトロン光源としては比較的小型ですが、専用の入射装置を持ち、ビーム性能が高く、光発生法の開発研究を行うには、世界的に見ても、最適と言える施設になっています。我々は、分子科学研究所内の研究者は言うまでもなく、国内・国外の多数の研究グループと協力しながら精力的に研究を進めています。

UVSOR 光源リングに設置された自由電子レーザー装置。リング中に設置されたアンジュレータで生成した高輝度放射光を、その両側に設置された反射鏡により閉じ込め、放射光と電子ビームを繰り返し相互作用させてレーザー発振を起こします。また、反射鏡を取り外し、外部からレーザーを打ち込むことで、入射レーザー光の高調波を生成したり、あるいは、電子パルスの一部を切り出すことでコヒーレントなテラヘルツ光を生成するなど、様々な実験に用いられています。

蛋白質の天然立体構造が形成される仕組みを解き明かす



桑島 邦博（教授）

1971年北海道大学理学部高分子学科卒業、理学博士（北海道大学）北海道大学理学部教務職員、スタンフォード大学博士研究員（NIH奨励研究員）北海道大学理学部助手、東京大学理学部物理学教室（1993年より東京大学・大学院理学系研究科物理学専攻）助教授、同教授を経て2007年1月より現職
TEL: 0564-59-5230 FAX: 0564-59-5234
電子メール: kuwajima@ims.ac.jp
ホームページ: <http://gagliano.ims.ac.jp/Welcome.html>

蛋白質の天然立体構造はその特異的なアミノ酸配列によりもたらされる。生命現象を担う蛋白質のこのような特性は、生物の40億年の進化の歴史を通して作り上げられた。しかし、同時に、蛋白質の立体構造形成（フォールディング）は、熱力学原理に基づく物理化学的過程でもある。蛋白質のフォールディング機構の解明は、生命現象と物理化学現象の接点を担う、生物物理化学の最も基本的な課題の一つである。このような立場から、われわれは、試験管内での蛋白質巻き戻り機構の解析、蛋白質のフォールディングに関わる分子シャペロンの作用機構の解析を行っている。これらの研究を達成するため、NMRを始めとする各種分光学的測定法、熱的測定法などの物理的測定手段とともに、遺伝子操作実験などの分子生物学的手法も用いている。

試験管内での蛋白質巻き戻り機構の解析

蛋白質の可逆的構造転移を解析することにより、天然構造や、構造転移に伴う中間構造状態の熱力学的安定性を評価することができる。巻き戻り反応の速度過程を、光吸収、蛍光、円二色性、X線溶液散乱などのさまざまな構造プローブを用いて追跡することにより、構造形成を直接観測することができる。プロトン500MHzの高分解能NMR装置を用いて、蛋白質巻き戻り中間体の原子レベルにおける立体構造解析を行っている。リゾチーム、ラクトアルブミン、ヌクレアーゼ、緑色蛍光蛋白質などの代表的な球状蛋白質をモデルとして用いている。上の実験的な研究と同時に、コンピュータを用いて水溶液中での蛋白質のアンフォールディング（構造破壊）過程

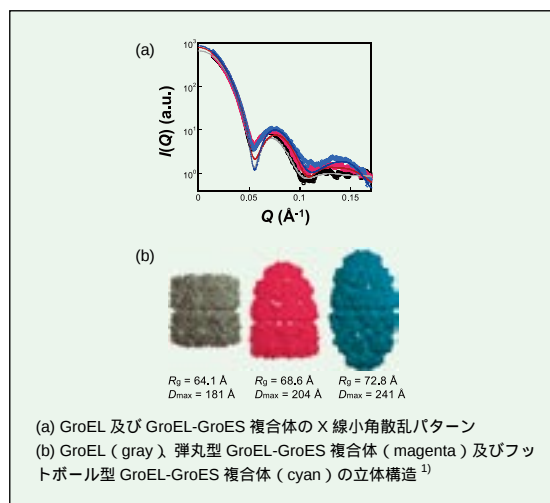
の分子動力学シミュレーションを行っている。実験的な結果と照らし合わせることにより、フォールディングの分子機構を原子レベルの詳細で曖昧性なしに議論することが可能となりつつある。

分子シャペロンの作用機構

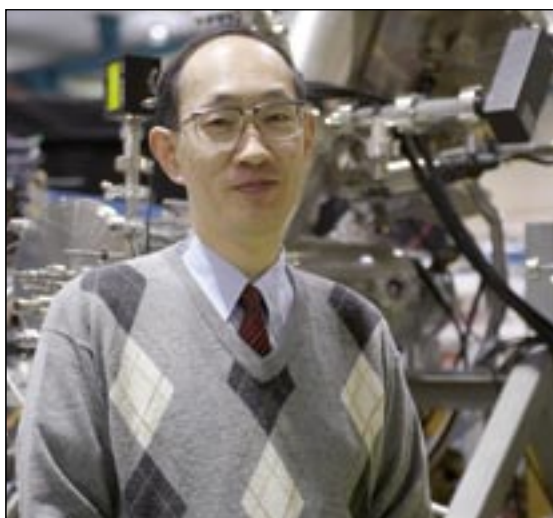
細胞内には蛋白質の絡み合いを防ぎ構造形成を助ける蛋白質（分子シャペロン）が存在する。分子シャペロンの作用機構は、蛋白質のフォールディングと細胞生物学的な現象を結びつける重要な問題である。大腸菌の分子シャペロンであるシャペロニンGroEL/ESの作用機構を明らかとするため、試験管内での蛋白質巻き戻りの速度過程に及ぼすシャペロニンの影響を物理化学的立場から研究している。シャペロニンの機能発現に必須なATPなどのヌクレオチドの結合反応、ヌクレオチド結合に伴うGroELのアロステリック転移、シャペロニンの標的蛋白質との結合反応の熱力学的解析と速度論的解析を行っている。これらは、細胞生物学と生物物理化学との接点を担う新しい研究として注目されている。

参考文献

- 1) T. Inobe, K. Takahashi, K. Maki, S. Enoki, K. Kamagata, A. Kadooka, M. Arai and K. Kuwajima, "Asymmetry of the GroEL-GroES complex under physiological conditions as revealed by small-angle X-ray scattering," *Biophys. J.* **94**, 1392-1402 (2008).
- 2) T. Oroguchi, M. Ikeguchi, M. Ota, K. Kuwajima and A. Kidera, "Unfolding pathways of goat α -lactalbumin as revealed in multiple alignment of molecular dynamics trajectories," *J. Mol. Biol.* **371**, 1354-1364 (2007).
- 3) H. Nakatani, K. Maki, K. Saeki, T. Aizawa, M. Demura, K. Kawano, S. Tomoda and K. Kuwajima, "Equilibrium and kinetic of the folding and unfolding of canine milk lysozyme," *Biochemistry* **46**, 5238-5251 (2007).
- 4) S. Enoki, K. Maki, T. Inobe, K. Takahashi, K. Kamagata, T. Oroguchi, H. Nakatani, K. Tomoyori and K. Kuwajima, "The Equilibrium Unfolding Intermediate Observed at pH 4 and its Relationship with the Kinetic Folding Intermediates in Green Fluorescent Protein," *J. Mol. Biol.* **361**, 969-982 (2006).



軟X線光物性・光化学：内殻励起のダイナミクス



小杉 信博（教授）

1976年京都大学卒 1981年東京大学大学院理学系研究科修了、理学博士 東京大学理学部助手・講師、京都大学助教授を経て1993年1月より現職 1994年4月よりUVSOR施設長併任 1996年カナダ・マックマスター大学客員教授
TEL: 0564-55-7390 FAX: 0564-54-7079
電子メール: kosugi@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

私たちは、分子の内殻励起状態について長年理論・実験の両面から研究を進めてきました。内殻励起状態には、いくつか基礎的な観点から興味深い課題があります。内殻軌道から分子軌道への励起状態以外に、多電子励起状態のほか、イオン化しきい値よりエネルギー的に低いところにはリドベルグ性の励起状態、しきい値より高いところには連続状態への励起状態が観測されます。分子によってはイオン化しきい値が複数ある場合もあり、励起状態の理解には、理論・実験両面からの検討が欠かせません。以下では、最近の研究から一例を示します。

数個の原子の集合体であるクラスターの表面構造は、物性や化学反応性を理解する上で重要です。図1にクリプトン原子が15個程度集まったクラスターの内殻励起スペクトルを示しました。クリプトンでは1s～4s軌道、2p～4p軌道、3d軌道が完全に詰まっています。図1はクリプトンの3d内殻電子をリドベルグ軌道である5p、6p軌道に軟X線で励起する過程に相当します。クラスターの表面サイト（コーナー、エッジ、面）ごとに異なるシフトが確認でき、その比からクラスター構造に関する知見が得られます。

ここで、単原子に比べて5p軌道では励起エネルギーが増加（青方シフト、不安定化）するのに、6p軌道では減少（赤方シフト、安定化）するという違いに注目しましょう。リドベルグ電子は空間的に広がっていて、3d電子の抜けた一価のクリプトンイオンに束縛されています。クリプトンイオンはクラスターの中では周りの中性クリプトン原子の分極を誘起し、それにより自身が安定化（赤方シフト）されます。

それではなぜ5p軌道においては、青方シフトした

のでしょうか。この理由としてリドベルグ電子と周りの原子が持つ電子の間での量子力学的反発効果（交換相互作用）を考える必要があります。一価イオンでの5p軌道の平均サイズ（動径分布）は最隣接原子付近なので、電子間の重なりが大きく、6p軌道は最隣接原子周辺にはあまり存在せず、大きく広がっており、電子間の重なりはかなり小さくなります。電子間の重なりはパウリの排他原理で反発的な交換相互作用を生みます。一価イオンの誘起分極による赤方シフトと交換相互作用による青方シフトの大小関係で励起エネルギーのシフトが決まりますので、クリプトンクラスターにおいては丁度5p軌道から6p軌道に変わるところで、その大小関係が反転したことが実験からわかるわけです。

また、3d内殻電子を励起した状態は高エネルギー状態にあり、3d内殻が詰まって低いエネルギー状態に安定化するときと同時に価電子である4p電子や4s電子を放出します。5pリドベルグ状態での放出電子（共鳴オージェ電子）をとらえたスペクトルを図2に示します。この低エネルギー状態ではリドベルグ電子は二価イオンに束縛されていることになります。一価イオンが突然、二価イオンとなるとリドベルグ軌道は収縮されて、最隣接領域での電子分布は増大し、交換相互作用が増大します。実験結果の解析によると、二価イオンに束縛された6p電子の交換相互作用は一価イオンに束縛された5p電子の交換相互作用に非常に近くなることが実験的にわかりました。

このように、クラスターの原子サイトを区別し、それぞれの相互作用や構造を解明するには非常に高強度で高分解能な励起光源が必要不可欠です。私たちはその条件を満たすUVSORの軟X線アンジュレータービームラインBL3Uにおいて、内殻励起状態を観測する高分解能装置を開発し、クラスターばかりでなく様々な分子物質の局所構造研究を国際協力の下、推進しています。

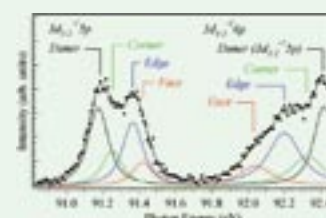


図1 クリプトンクラスターの内殻吸収スペクトル

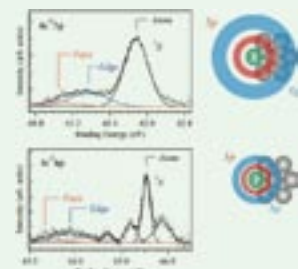
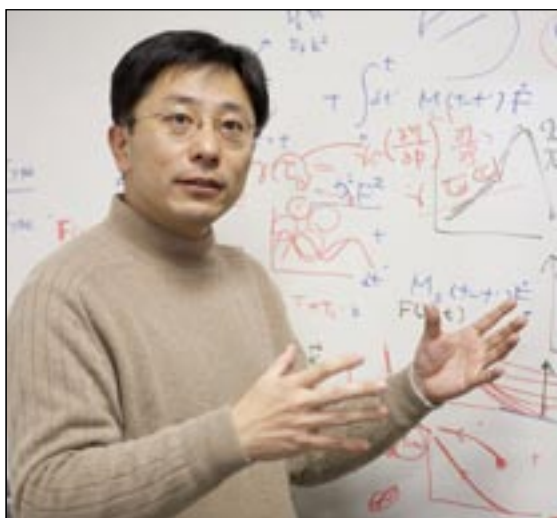


図2 クリプトンクラスターの共鳴オージェ電子スペクトル

凝縮系におけるダイナミクスと分光に関する理論研究



斉藤 真司（教授）

1988年慶應義塾大学理工学部卒 1990年京都大学大学院工学研究科修士課程修了、1995年博士（理学）（総合研究大学院大学） 1990年分子科学研究所技官、1994年名古屋大学理学部助手、1998年助教授を経て2005年10月より現職 2005年東京大学客員助教授、2006年から客員教授
TEL: 0564-55-7468 FAX: 0564-55-7025
電子メール: shinji@ims.ac.jp

溶液や生体をはじめとする凝縮系の運動は、様々な時間・空間スケールで変化または反応を引き起こし、多様な物性、機能発現へとつながる。このような凝縮系の運動を理解することを目的に、時間・空間的不均一ダイナミクスの解析、揺らぎや構造変化と生体反応との関わり、多次元分光法による運動の解析を進めている。^{1)~4)} 現在の主な研究テーマは以下の通りである。

液体、過冷却状態の水のダイナミクスの解析

水の特異的な性質は強い水素結合による。水素結合ネットワーク構造変化は幅広い時間スケールをもち、 $1/f$ スペクトルの様相を示す。我々は、このような運動の起源、様々な観測量への影響、相転移に伴うネットワーク構造変化について調べてきた。現在、水素結合ネットワークの影響がさらに重要となる過冷却水における運動の時間・空間スケールを解析し、水の特異的な性質の起源の解明を目指している。

多孔質媒体中の粒子のガラス転移の解析

生体膜、薄膜や多孔質媒体など制限空間にある物質は、空間等方性をもつバルク液体とは異なるダイナミクスを示す。我々は、多孔質媒体中の粒子のダイナミクスについて解析を行い、固定粒子の増加とともに運動が遅くなること、固定粒子の密度により2種類

のガラス転移が存在すること、非常に高い固定粒子密度においてリエントラント現象が見られることを明らかにした。これらのガラス転移における揺らぎの違い、リエントラント現象の機構解明を進めている。

生体高分子における揺らぎと反応の解析

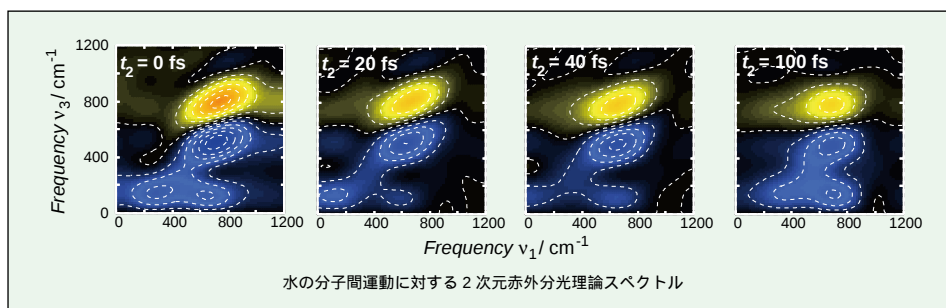
低分子量 G タンパク質 Ras は、GTP の加水分解により細胞増殖のオン・オフを制御する分子スイッチである。この GTP の加水分解は、GAP と呼ばれるタンパク質の結合により5桁も速くなる。我々は、GAP 結合による Ras の構造や揺らぎや加水分解に関わる水の揺らぎを明らかにした。GTP の加水分解がどのように引き起こされ、どのような機構（構造および反応経路）で進行するのか、分子シミュレーションおよび電子状態計算を用いて解析を進めている。

凝縮系ダイナミクスの多次元分光法に基づく解析

多次元分光法により、通常の分光法では知ることの困難なダイナミクスの詳細を解析している。我々はこれまでに、現実系に対する多次元分光法の計算および解析手法の開発を世界に先駆けて進めてきた。その結果、水の2次元ラマン分光法の理論解析から、分子間運動のカップリング、運動の非調和性の様相を明らかにした。また、2次元赤外分光法による分子間運動の解析から、非調和性の強い並進運動とのカップリングによる超高速な平衡振運動の相関の喪失、平衡振運動から並進運動への緩和など、水に特徴である速い緩和が比較的遅い分子間並進運動によって引き起こされていることを明らかにした。溶液や遅いダイナミクスの解析への多次元分光法の展開を進めている。

参考文献

- 1) T. Yagasaki, K. Iwahashi, S. Saito and I. Ohmine, "A Theoretical Study on Anomalous Temperature Dependence of pKw of Water," *J. Chem. Phys.* **122**, 144504 (9 pages) (2005).
- 2) S. Saito and I. Ohmine, "Fifth-Order Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid Water, Crystalline Ice Ih and Amorphous Ices: Sensitivity to Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure," *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (12 pages) (2006).
- 3) T. Yagasaki and S. Saito, "Ultrafast intermolecular dynamics of liquid water: A theoretical study on two-dimensional infrared spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (7 pages) (2008).



お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学



櫻井 英博（准教授）

1989年東京大学理学部卒業、1994年同大学大学院理学系研究科博士課程修了、博士（理学）東京大学大学院理学系研究科助手、学振海外特別研究員（ウィスコンシン大学）、大阪大学大学院工学研究科講師、同助教授を経て、2003年10月より現職（併任、2004年4月より専任）2007年10月よりJSTさきがけ研究員兼任
TEL: 0564-59-5525 FAX: 0564-59-5527
電子メール: hsakurai@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/sakurai_g/

専門領域

機能分子科学専攻

サッカーボール構造を有する C_{60} を始めとしたフラーレン化合物は、その特異な構造より多くの物理学者、化学者の注目を集めていましたが、最近はこちらが特に電子材料などにおける次世代材料として有望視されており、 C_{60} の大量生産技術が開発されたことも相まって、精力的に研究が行われている物質群のひとつです。しかしながら、これらフラーレン類は、極く一部の化合物しか入手が容易ではなく、骨格そのものの誘導化は極めて困難です。とりわけ、物性面や新たな鑄型分子・配位子として興味が持たれているヘテロフラーレン類を合成するためには全く異なる戦略が必要となります。非平面共役系炭素骨格自体を有機合成化学の手法を用いて自在に合成することができれば、以上の問題点を一挙に解決し、既存のフラーレン化合物群にとらわれない新規な材料設計を可能にします。

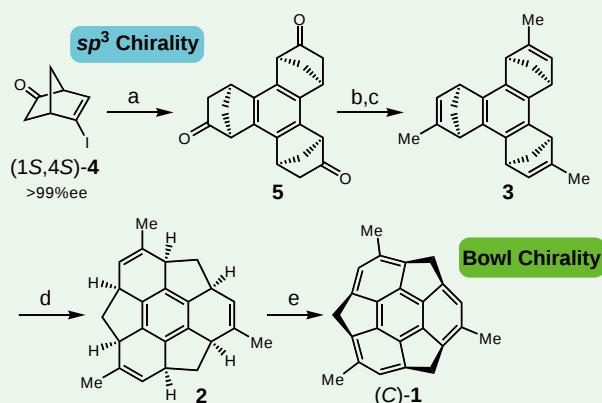
一方、フラーレンの部分構造を有するお椀型共役化合物「バッキーボウル」も、単なるフラーレン類のモデル化合物してのみならず、新規人工（ヘテロ）フラーレン類や単一組成カーボンナノチューブの出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質群の基本骨格として、その重要性はますます高まりを見せています。しかしながら、これらのバッキーボウル分子は、その大きな歪み構造のために一般に合成が非常に困難であり、これが研究の進展の大きな妨げとなっていました。

そこで、従来とは全く異なる発想のバッキーボウルの合成戦略が必要となります。例えば、 C_{60} の C_3 対称基本骨格構造を有する「スマネン」という化合物の合成法では、入手容易なノルボルナジエンからわずか3～4工程で、しかもすべて実験室レベルの反応で行うことが可能となりました。このスマネン合成で用いた戦略は、広範囲でバッキーボウル合成に応用することができ、実際、最近窒素原子を骨格に含むヘテロバッキーボウル骨格や、キラルバッキーボウルの構築に成功しています。

このように、我々のグループでは、この魅力あるバッキーボウル類をできるだけ「シンプル」にかつ「エレガント」に合成する経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指しています。合成化学者にしか到達し得ない未踏の領域を開拓していきたいと考えています。

参考文献

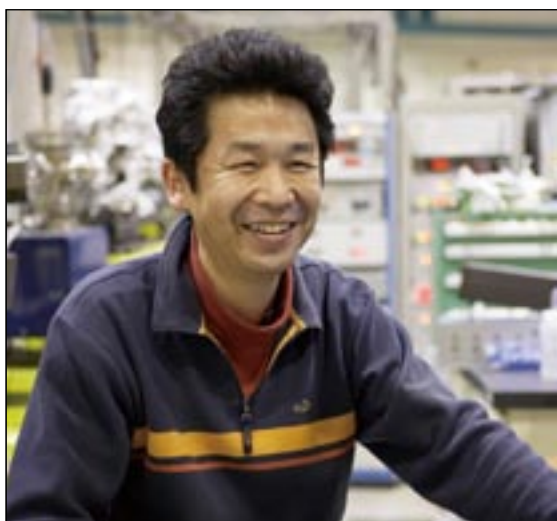
- 1) 櫻井英博, “ボウル型共役炭素化合物 “スマネン” の実用的合成,” 生産と技術 55, p. 52 (2003) .
- 2) H. Sakurai, T. Daiko and T. Hirao, “A Synthesis of Sumanene, a Fullerene Fragment,” *Science* **301**, 1878 (2003).
- 3) H. Sakurai, T. Daiko, H. Sakane, T. Amaya and T. Hirao, “Structural Elucidation of Sumanene and Generation of Its Benzylic Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11580 (2005).
- 4) S. Higashibayashi and H. Sakurai, “Synthesis of an Enantiopure syn-Benzocyclotrimer through Regio-selective Cyclotrimerization of a Halonorbornene Derivative under the Palladium Nanocluster Conditions,” *Chem. Lett.* **36**, 18 (2007).
- 5) S. Higashibayashi and H. Sakurai, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8592 (2008).



Reagents and conditions: (a) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 5 mol%, PPh_3 10 mol%, Bu_4NOAc 1000 mol%, Na_2CO_3 , MS 4 Å, 1,4-dioxane, 100 °C, 2 h, 55%; (b) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ 350 mol%, (2,6-diMePhO) $_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ 350 mol%, $\text{P}(\text{O})(\text{NMe}_2)_3$ 350 mol%, THF, -80 °C, 75%; (c) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 5 mol%, $\text{PCy}_3\text{-HBF}_4$ 10 mol%, MeMgI 400 mol%, THF, 40 °C, 2 h, 72%; (d) Grubbs 1st generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , under ethylene, 40 °C, 6 h, then Grubbs 2nd generation catalyst 50 mol%, CH_2Cl_2 , 40 °C, 12 h, 24%; (e) 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone 600 mol%, CH_2Cl_2 , 0 °C, 1 min 68%.

ホモキラルバッキーボウルの合成

分子の内殻光励起に起因する諸過程のダイナミクス



繁政 英治（准教授）

1986年広島大学理学部卒 1988年大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了 1990年東北大学大学院工学研究科博士後期課程中退 1997年東京大学博士（理学） 1990～1999年高エネルギー物理学研究所（現高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所）助手 1999年5月より現職
TEL: 0564-55-7400 FAX: 0564-55-7400
電子メール: sigemasa@ims.ac.jp

分子の内殻電子は、価電子のように化学結合を担う訳ではない。しかし、内殻電子を電離或いは励起すると、電子や光子の放出を伴う激しい緩和過程が起こり、最終的にはイオンや構成原子の放出に通ずる結合の切断、つまり分子解離が起こることが多い。一般に、軽元素からなる分子では、電子放出を伴う脱励起による緩和過程（オージェ過程）が支配的なので、イオン性解離が価電子の直接電離よりもかなり高効率で起きる。このような分子の内殻光励起に起因する電子的脱励起と解離の筋道を解明することは、純粋な学問的興味のみならず、半導体素子のCVDをはじめ、放射線損傷や格子欠陥の生成、または生体高分子や生体組織の非可逆的損傷などのメカニズムを理解する上でも極めて重要である。このため、軽元素の内殻励起領域における唯一の連続光源、シンクロトロン光の実用化以来、多くの研究が行われてきた。しかし、ごく最近まで、内殻励起状態の生成は、電子的脱励起に引き続くイオン性解離を引き起こすための引き金程度の役割と考えられてきた。

我々のグループは、シンクロトロン光を用いて、上記のような内殻励起分子に関する研究について、海外の研究者も含めた共同研究を推進している。電子的脱励起過程と解離ダイナミクスをより深く理解するには、これまで広く行われてきた通常の光電子分光やイオン質量分析のみならず、入射光の偏光ベクトルに対する電子やイオン放出方向の測定や、さらに高度な電子とイオンのベクトル相関の測定が望ましい。直線偏光に対する分子の空間的な配向や原

子核の運動（分子振動）が、電子放出や解離過程に対してどのように影響するのか、そのダイナミクスの詳細の解明を目指した研究を行っている。また、軟X線領域の分子科学の興味深い研究対象の一つとして、多電子励起状態の生成と崩壊過程に注目した研究も行っている。多電子励起は分子場中を運動する電子間の相関に基づくものであり、多電子励起状態の理解は我々が“分子”というものを正しく描写するために必要な根本的な情報の一つとして重要である。レーザーを励起光源として利用できる可視紫外域では、多電子励起は非常に弱い。これに対し、軟X線を利用する内殻電子の励起では、価電子に対する核電荷の遮蔽が大きく変化し、多電子励起がより顕著に観測される。多電子励起状態で特徴的に放出される粒子、例えば、しきい電子、EUV発光、負イオン等を積極的に検出すれば、連続状態中に埋もれた多電子励起状態を分離・抽出して観測出来る可能性がある。我々は、極端紫外光研究施設（UVSOR）に建設した専用ビームラインを利用して、上述の多電子励起状態の探索を始め、内殻励起分子の特異な挙動や新奇現象の発見を目指し、独自の実験手法の開発を含む基礎研究を行っている。

参考文献

- 1) Y. Hikosaka *et al.*, “Experimental investigation of core-valence double photoionization,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 053003 (4 pages) (2006).
- 2) Y. Hikosaka *et al.*, “Double Photoionization into Double Core-Hole States in Xe,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 183002 (4 pages) (2007).
- 3) Y. Hikosaka *et al.*, “X-Ray Absorption Measured in the Resonant Auger Scattering Mode,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 073001 (4 pages) (2008).
- 4) T. Kaneyasu *et al.*, “Mechanisms of Spontaneous Two-Electron Emission from Core-Excited States of Molecular CO,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 183003 (4 pages) (2008).



新ビームライン BL6U 用に開発中の角度分解電子分光装置

専門領域

機能分子科学専攻

マイクロ固体フォトリニクスの研究



平等 拓範（准教授）

1985年福井大学大学院修士課程修了 同年三菱電機(株)研究員
1989年福井大学工学部助手 1998年2月より現職 東北大学博士
(工学) 1993年～1994年文部省在外研究員(Stanford大学) 2005
年～2006年パリ第6大学客員教授 2004年平成16年度文部科学
大臣賞(第30回研究功績者) 2008年(財)光産業技術振興協会第
24回櫻井健二郎氏記念賞 他 ASSP(OA, Topical Meeting), 2008 Program
Chair, 2009 General Chair, NLO(OA, Topical Meeting) 2009 Program Chair
TEL: 0564-55-7346 FAX: 0564-53-5727
電子メール: taira@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

情報革命における固体電子デバイスを例に挙げるまでもなく、装置の小型化・機能の集積化などの「マイクロ化」はパラダイムシフトの基点となる最重要課題の一つである。一方で、固体レーザーはジャイアントパルスやモードロックなどによる高輝度光発生が可能であるため、不安定かつ大型で大電力を要するものの先端科学技術の探求には不可欠な存在であった。

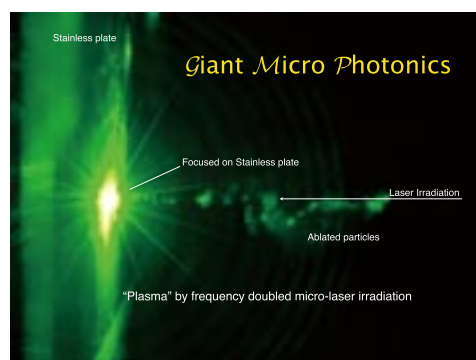
本研究グループは、光の波長と同程度のミクロンオーダーで光学材料の性質を制御する事により光波を発生・制御する「マイクロ固体フォトリニクス」に関する研究を展開している。これにより固体レーザーのマイクロデバイス化と新たな機能による高性能化が図れる。マイクロチップ共振器(1990年Nd:YVO₄、1993年Yb:YAG、1997年セラミックYAGなど)¹⁻⁵⁾による高コヒーレント光発生、相関制御による高輝度温度のジャイアントパルス発生(ジャイアントマイクロフォトリニクス) コヒーレンス長に合せマイクロドメインの非線形分極を制御する擬似位相整合(Quasi phase matching, QPM)^{6,7)}による非線形光学波長変換(1998年バルクPPMgLNなど)などの分野で先駆的な研究を展開してきた。マイクロドメインの相関制御の原理に立ち返り、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、新たな学術分野創出とともに産業応用分野での新シーズ創出にもつながる重要課題と考える。図はマイクロチップレ

ザーの第二高調波を金属板集光した際の写真で、パルス毎にプラズマが発生するのが分かる。共振器をマイクロ化する事による輝度の劇的な向上が望めた(ジャイアントマイクロフォトリニクス)。すなわち、小型化による著しい性能向上を実証できた。さらに、高出力化、高輝度化とともに波長域の開拓を進めてきた結果、手のひらサイズの光源により紫外域からTHz波領域までの広帯域光の発生が可能になりつつある。

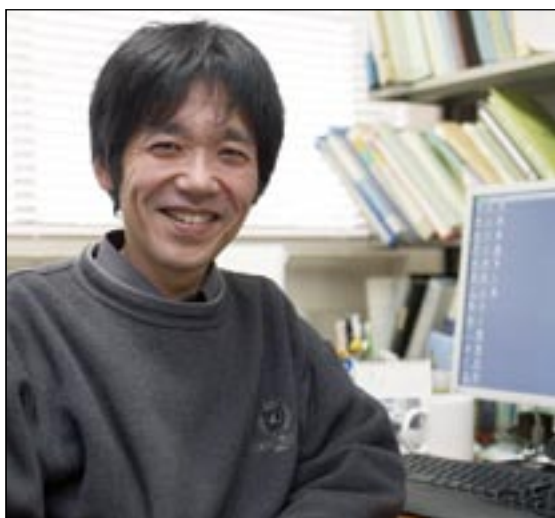
マイクロ固体フォトリニクスを展開する事で、様々な分野の方と共に理化学分野から産業分野にパラダイムシフトをもたらすような分子科学のフロンティア開拓できるものと信ずる。

参考文献

- 1) T. Taira, A. Mukai, Y. Nozawa and T. Kobayashi, "Single-mode oscillation of laser-diode-pumped Nd:YVO₄ microchip lasers," *Opt. Lett.* **16**, 1955–1957 (1991).
- 2) 平等拓範, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会 編, オーム社, 1編「レーザーの基礎」, 15章「全固体レーザー」, 12.4章「マイクロチップ用レーザー材料」, pp. 206–214, 第15.1章「概要」, pp. 295–305, 第15.3章「マイクロチップレーザー」, pp. 311–319 (2005).
- 3) T. Taira, J. Saikawa, T. Kobayashi and R. L. Byer, "Diode-pumped tunable Yb:YAG laser at room temperature: Modeling and experiment," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **3**, 100–104 (1997).
- 4) T. Taira, "RE³⁺-ion-doped YAG ceramic lasers," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **13**, pp. 798–809 (2007). *Invited*
- 5) T. M. Tsunekane, T. Inohara, A. Ando, K. Kanehara and T. Taira, "Compact and high-brightness passively q-switched Cr:YAG/Nd:YAG laser for ignition of engines," 3rd EPS-QEOD Europhoton Conference, Paris, France, August 31–September 5, 2008. D. G. Rowe, "OUT OF THE LAB: Lasers for engine ignition," *Nat. photonics* **2**, 515 (2008).
- 6) T. Taira, "Thick periodically poled MgO-doped LiNbO₃ devices and their applications," The 18th Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society (LEOS 2005), Hilton Sydney, Sydney, Australia, 23–27 October (2005). *Invited*
- 7) J. Saikawa, M. Miyazaki, M. Fujii, H. Ishizuki and T. Taira, "High-energy, broadly tunable, narrow-bandwidth mid-infrared optical parametric system pumped by quasi-phase-matched devices," *Opt. Lett.* **33**, pp. 1699–1701 (2008).



分子性固体の電子物性



中村 敏和（准教授）

1987年京都大学理学部卒 1992年同大学院理学研究科博士課程修了、博士（理学） 学習院大学理学部助手を経て1998年6月より現職
TEL: 0564-55-7381
FAX: 0564-54-2254
電子メール: t-nk@ims.ac.jp
ホームページ: <http://naka-w.ims.ac.jp/>

分子性導体のもっとも顕著な特性として、多様な基底状態を取ることがあげられよう。カウンターイオンをかえたり、圧力をわずかに加えるだけで、スピン・重項・反強磁性・SDW・超伝導といった種々の電子相が現れる。これら分子性導体の電子状態を調べることは、物性物理が直面している諸問題の根元的理解につながるものと考えている。

我々の研究グループでは、分子性導体の示す特異な電子状態に関心を持ち、主に磁気共鳴（ESR、NMR）の手法を用いて研究を行っている。

通常の三次元金属の電子スピン共鳴（ESR）では、スピン・格子緩和時間が速いため、信号の観測が一般には困難である。一方、分子性導体の場合には、a) 電子状態が低次元である、b) スピン・軌道相互作用が比較的小さい、などのため信号が比較的容易に観測できる。ESR測定で得られる物理量は種々の情報を含んでいる。 g 値は分子のフロンティア軌道の対称性を反映しており、詳細な解析から分子内スピン分布を見積もることが出来る。また線幅は励起スピンの緩和機構を反映しているので、スピンダイナミックスやスピンの置かれている局所的な環境に関する知見を得ることが出来る。我々のグループでは多周波ESRという強力な手法を用いて、分子性導体やその近傍絶縁相の電子物性研究を行っている。

核磁気共鳴（NMR）は電子状態を微視的な観点から理解する上で強力な手法である。最近、構成分子の特定サイトを選択的にNMRで検出する核で同位体置換した試料による精密測定的重要性が指摘されており、実際、電子状態理解の飛躍的な向上はそれによるところが大きい。選択的同位体置換体のNMRによる、分子性物質の理解を突き進めていくつもりである。

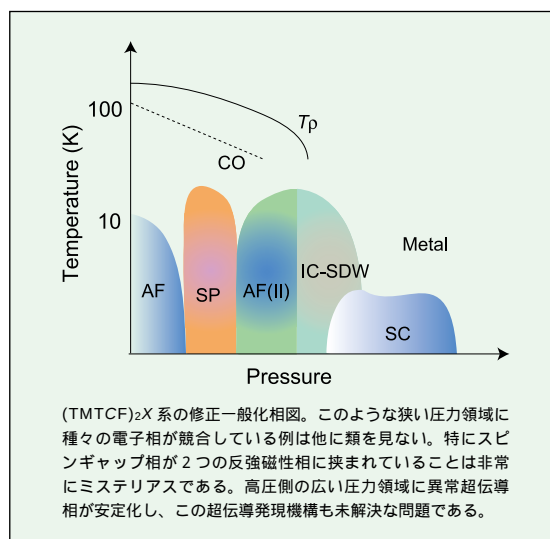
最近の研究の一例として、有機導体 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ に対する圧力下研究について紹介する。一次元 $1/4$ -filled 系 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 塩は、電荷秩序相の発見など近年再び注目を集めている。最近、東大物性研グループとの共同研究により、

最陰圧側に位置する $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ においても超伝導が発見され、既存の一般化相図に対する疑問や異常超伝導相の起源など、新たな未解決な問題が生じている。我々は、一次元電子系の多彩な電子相に興味をもち研究を行っている。低温基底状態を理解するため、圧力下での ^{13}C -NMR測定を行い、量子臨界転移に起因すると思われる相転移温度の減少ならびに、圧力印加とともに反強磁性・スピンギャップ相・反強磁性というリエントラント相を確認した。このスピンギャップ相は、スピンギャップを持ちながらKnightシフト変化をおこさないという奇妙な相で、さらなる考察を行っている。

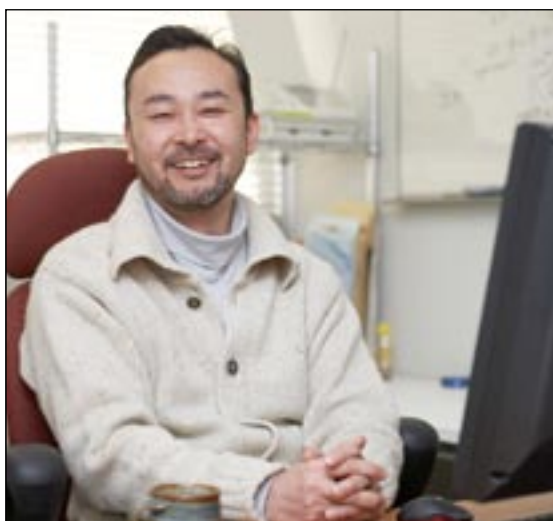
現在、上記のようなTTF系有機導体の電子状態の理解を深めることはもとより、新規な電荷移動型錯体・自己組織化構造体などについても研究を行っている。

参考文献

- 1) 荒木千恵子, 上床美也, 糸井充穂, 辺土正人, 中村敏和, 「超高压下における $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ の異常超伝導—擬一次元有機導体の新規な相図の提案—」, 固体物理 43, No. 7, 409–418 (2008).
- 2) F. Iwase, K. Sugiura, K. Furukawa and T. Nakamura, “ ^{13}C NMR study of the chemical pressure effect in $(\text{TMTTF})_2[(\text{AsF}_6)_x(\text{SbF}_6)_{1-x}]$ ($x \sim 0.5$)”, *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012015 (4 pages) (2008).
- 3) T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima and T. Aida, “Possible One-Dimensional Helical Conductor: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Nanotube,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034710 (6 pages) (2008).
- 4) M. Itoi, C. Araki, M. Hedo, Y. Uwatoko and T. Nakamura, “Anomalous Wide Superconducting Phase of One-Dimensional Organic Conductor $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 023701 (4 pages) (2008).
- 5) K. Maeda, T. Hara, K. Furukawa and T. Nakamura, “Multi-frequency ESR studies on low-dimensional antiferromagnets, ζ -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6(\text{THF})$ and γ -(BEDT-TTF) $_2\text{PF}_6$,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 84–90 (2008).
- 6) T. Nakamura, K. Furukawa and T. Hara, “Redistribution of Charge in the Proximity of the Spin-Peierls Transition: ^{13}C NMR Investigation of $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 064715 (5 pages) (2007).



新規固体核磁気共鳴法の開発と生体分子の構造・物性解析への適用



西村 勝之（准教授）

1994年兵庫県立姫路工業大学理学部（現・兵庫県立大学）卒業、1999年同大学大学院理学研究科博士課程修了・理学博士 1999～2001年米国立高磁場研究所、フロリダ州立大学博士研究員、2001年～2006年横浜国立大学工学研究院助手を経て、2006年4月より現職
TEL: 0564-55-7321 FAX: 0564-55-7321
電子メール: nishimur@ims.ac.jp

専門領域

機能分子科学専攻

核磁気共鳴法（NMR）は原子核の持つ磁気モーメントが磁場中で小さい磁石として振舞う性質を利用して、測定対象にラジオ波領域の電磁波を照射することにより非破壊で物質内部の分子の詳細な構造や運動性に関する原子分解能での情報を得ることができます。固体NMRは物理学者によってその基礎が築かれ、物理化学者によって化学的情報を得る手段として方法論が発展してきました。固体NMRは結晶や液晶から、粉末のようなアモルファス試料、粘性の高い液状試料まで非常に多様な物質に対して適用可能であり、特に生体分子への適用が注目されています。

当研究グループでは分子に関する様々な情報を得るための新規固体NMR測定法の開発を行っています。NMRで観測する内部相互作用には、静磁場に対する分子の相対角度を変化させる空間項の変調、および特定の強度、時間間隔でのラジオ波パルス照射により核スピン角運動量項への外部摂動を与えることが可能です。そのため、これらの外部摂動を適切に組み合わせる実験をデザインして特定の内部相互作用を選択的に消去、復

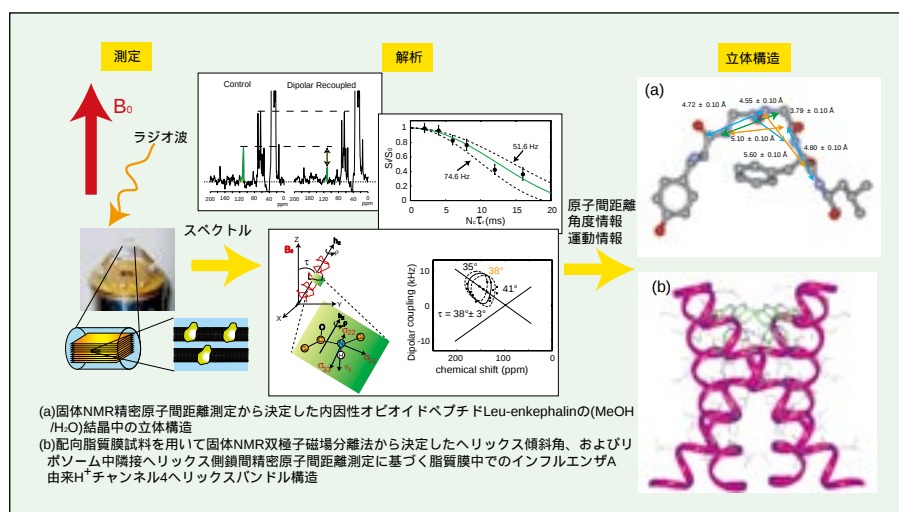
活させることが可能です。これら内部相互作用の精密な観測、解析により原子間距離や角度情報等の分子の幾何情報を得ることが出来ます。さらに緩和時間やスペクトル線形解析から特定の時間領域の分子運動性を同定することが可能です。

目的の相互作用を観測するための最適な方法はその試料の物性で大きく変化するため目的に適した測定法の開発が重要です。測定対象とする生体分子は水分子を多く含み、極めて運動性の高い状態でその機能を発現します。膜タンパク質を例にとると、十分に水和された脂質膜を含めた試料を調製し、活性状態にあるpHや温度での固体NMR測定が必要になります。そのため格子を持つような硬い固体材料と異なり、局所的な分子運動を考慮し、誤差が生じないような測定法の開発、適用および解析が必要になります。これまで膜タンパク質や脂質と相互作用するペプチドの立体構造解析、および信号感度を向上させるための低試料発熱型新規測定法の開発、¹⁾⁻⁴⁾ および適用⁵⁾を行っています。

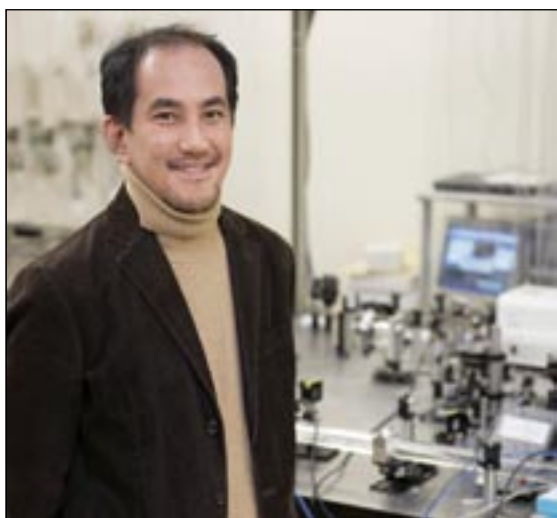
これから生体分子のみならず多様な分子に適用可能な構造、運動性解析手法のスタンダードとなるような新規固体NMR測定法および周辺機器の開発を行っていきたいと考えています。

参考文献

- 1) K. Nishimura and A. Naito, "REDOR in Multiple Spin System," *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, Kluwer Academic (2006).
- 2) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 120–124 (2006).
- 3) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 245–250 (2005).
- 4) K. Nishimura and A. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 569–576 (2003).
- 5) K. Nishimura, S. Kim, L. Zhang and T. A. Cross, *Biochemistry* **41**, 13170–13177 (2002).



極短パルス光による反応イメージングと制御



菱川 明栄（准教授）

1989年京都大学工学部物理工学科卒 1994年同大学大学院工学研究科博士課程修了 同年東京大学大学院総合文化研究科助手、1997年同大学院理学系研究科助手、1998年同講師、1999年同助教授を経て、2003年4月より現職
2005年10月～2008年3月さきがけ研究員兼務 工学博士 原子衝突協会若手奨励賞、日本分光学会賞（論文賞）
TEL: 0564-55-7419 FAX: 0564-55-7391
電子メール: hishi@ims.ac.jp

近年の長短パルス高出力レーザーの出現によって、高出力かつ極めて短い時間幅をもつレーザーパルスの発生が可能となり、これを集光することによって、極めて強い光の場を発生させることができるようになりました。例えば、パルス幅 100 fs、エネルギー 10 mJ/pulse のレーザー光をレンズなどを用いて半径 10 μm のスポットに集光すると、平均光子場強度として $3.2 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$ が得られることとなりますが、この電場成分の大きさは水素原子の 1s 軌道の電子が原子核から感じる電場に匹敵します。

これまでの研究で、このような極めて強いレーザー場（ $\sim 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ）における原子や分子は摂動領域に比べて本質的に大きく異なったふるまいを示すことが明らかとなりました。特に、光子場と分子との強い結合によって生じる「光の衣をまとった状態」すなわち光ドレスト状態においては、そのポテンシャル曲面の形状が光パルス形状に応じて刻一刻と変化することが示されましたが、これはポテンシャル面の制御による化学反応コントロールおよび反応経路の開拓へ向けた新たなアプローチを提案するものです。また、このような強いレーザー場におかれた原子・分子からは、レーザーの周波数に対して数十倍から数百倍もの高い周波数を持つ高次高調波が発生することが知られており、そのアト秒（ 10^{-18} s ）領域の高い時間分解能を利用した、電子ダイナミクスの実時間計測が現実のものとなりつつあります。

私たちのグループでは、このような強レーザー場における原子・分子のダイナミクスの解明とそこで

発現する特異な性質を利用した研究を進めています。特に、レーザー場との相互作用によって単一の分子から生成するフラグメントの多重同時計測と、数光学周期程度の極めて短い時間幅（ $< 10 \text{ fs}$ ）を持つ高強度レーザーパルス光を駆使して、下記の研究テーマに取り組んでいます。このような開拓的な研究を支えるのは、化学や物理学、レーザー工学など多くの学術分野の密接な連携です。広い分野からのみなさんの参加を期待しています。

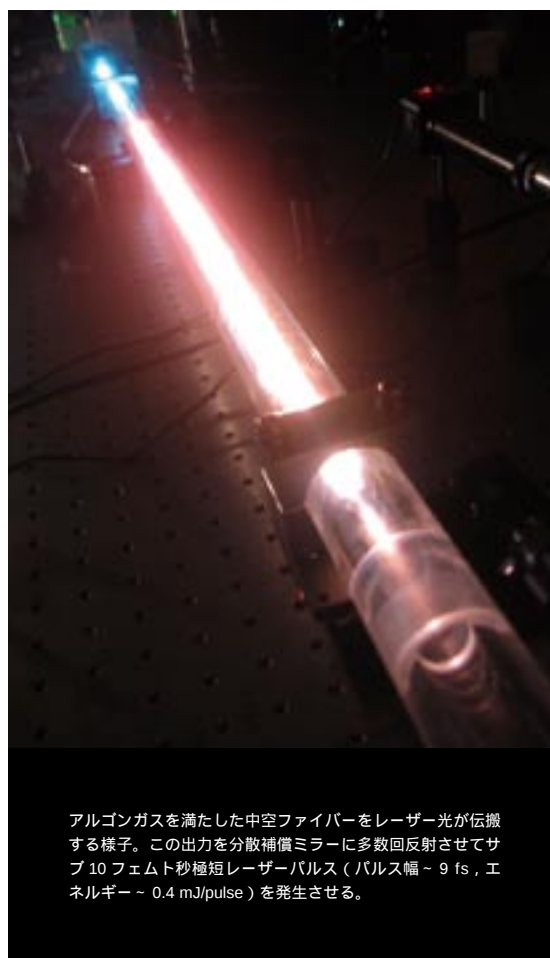
クーロン爆発イメージングによる超高速反応過程の実時間追跡

極短パルス光による強レーザー場中分子ダイナミクスの解明と制御

高次高調波による極短パルス軟X線の発生と応用

参考文献

- 1) A. Hishikawa, A. Matsuda, M. Fushitani and E. J. Takahashi, "Visualizing recurrently migrating hydrogen in acetylene dication by intense ultrashort laser pulses," *Phys. Rev. Lett.* **99**, 258302 (2007).
- 2) A. Hishikawa, E. J. Takahashi and A. Matsuda, "Electronic and nuclear responses of fixed-in-space H_2S to ultrashort intense laser fields," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 243002 (2006).



アルゴンガスを満たした中空ファイバーをレーザー光が伝搬する様子。この出力を分散補償ミラーに多数回反射させてサブ 10 フェムト秒極短レーザーパルス（パルス幅 $\sim 9 \text{ fs}$ 、エネルギー $\sim 0.4 \text{ mJ/pulse}$ ）を発生させる。

専門領域

機能分子科学専攻

統計力学に基づく溶液内化学過程の理論的研究



平田 文男（教授）

1969 年北海道大学理学部卒業 1974 年北海道大学大学院理学研究科博士課程退学 日本学術振興会奨励研究員、米国ニューヨーク州立大学博士研究員、米国テキサス大学博士研究員、米国ラトガース大学助教授、京都大学理学部助教授を経て 1995 年分子科学研究所教授
TEL: 0564-55-7314 FAX: 0564-53-4660
電子メール: hirata@ims.ac.jp
ホームページ: <http://daisy.ims.ac.jp/indexj.html>

専門領域

機能分子科学専攻

化学は原子・分子とその集合体の諸々の性質やその変化に関する学問であるが、その多くは溶液内で起きる過程を対象としている。しかしながら、比較的最近に至るまで理論的解析の対象としてはもっぱら孤立した分子が選ばれ、溶液内の化学過程は理論的解析の対象の外におかれていた。そもそも分子の化学的個性はその電子状態に集約されているがその古典的な表現は幾何学的形状と原子上の部分電荷である。「化学における液体論」もそのような分子の個性を反映するものでなければならない。Hirata と Rossky が開発した拡張 RISM 理論はまさに「化学における液体論」の完成版として認められている。さらに、比較的最近当グループでは 3 次元 RISM 理論を考案し、蛋白質の水和構造や熱力学量を求めることに成功しただけではなく、蛋白質内部の空孔に結合した水やイオンを理論的に「検出」することにより、生命現象の素過程とも言える「分子認識」の解明に巨大な一歩を標した。（図は 3 次元 RISM で「検出」したリゾチーム内部の空孔の水分子）当グループは拡張 RISM 理論と 3 次元 RISM 理論に基づき、生命現象を初めとする溶液内化学過程の理論的解明を目指している。当研究グループの研究は次の四つの課題に集約される。

溶液内分子の電子状態と化学反応の理論

生体高分子の水和構造の安定性と立体構造予測

溶液の微視的構造とその緩和過程の理論

界面における液体の統計力学

の課題はいうまでもなく化学の中心問題のひとつである。液相中における多くの化学反応は気相中と

全く異なることが知られている。その理由は液相中では溶媒からの場の影響で電子状態が大きく変化するためであり、この問題を解明するために当グループはこれまで拡張 RISM 理論と非経験的電子状態理論を結合した新しい方法論を開発してきた。今後はこの方法を使って、酵素反応を含む溶液内化学反応の自由エネルギー・曲面や反応経路の解明を目指す。

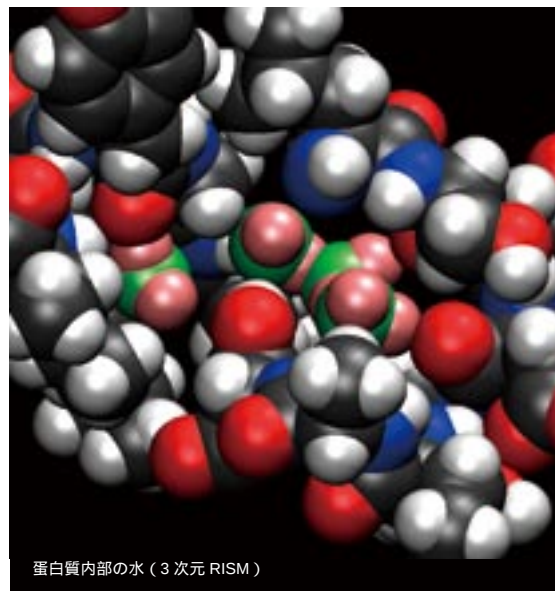
の課題においては生命現象を担う物質である生体高分子の構造および機能を支配する要因を物理化学的視点から追及する。生体高分子は水の中で生まれ、機能を獲得し、進化を遂げてきた。その結果、水は生体高分子の構造と機能に本質的関わりをもつことになった。本課題では、蛋白質や DNA の構造や機能に水がどのように関わっているかを 3 次元 RISM 理論に基づき分子レベルで明らかにする。

の課題はいわば の前提となる問題であり、溶液論の中心課題である。当グループはこれまでの研究において溶液の平衡理論である拡張 RISM 理論と非平衡統計力学の一般化ランジェヴァン方程式を結合して分子性液体のダイナミクス理論を発展させてきた。今後はこの理論を の電子状態理論と結合し、溶液内化学反応の速度論に挑戦する。

固液界面、液液界面、炭素細孔など界面における液体の構造やダイナミクスは通常のパルクの液体とは異なっており、近年、注目を集めている。とりわけ、細孔中の液体は新素材として様々な応用が考えられている。本課題では、RISM 理論を不均一な密度領域に拡張し、界面における液体の統計力学を構築する。

参考文献

- 1) F. Hirata, "Molecular Theory of Solvation," Kluwer-Springer Academic (2003).
- 2) T. Imai, R. Hiraoka, A. Kovalenko and F. Hirata, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 15334 (2005).



蛋白質内部の水（3次元 RISM）

有機半導体エレクトロニクスデバイス



平本 昌宏（教授）

1980年大阪大学基礎工学部卒業 1984年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程中退、工学博士 1984年分子科学研究所文部技官 1988年大阪大学工学部助手 1997年大阪大学大学院工学研究科准教授 2008年4月より現職
TEL: 0564-59-5536
電子メール: hiramoto@ims.ac.jp

有機半導体は、分子研名誉教授である、井口洋夫先生によって創始され、すでに、有機ELディスプレイが実用化されている。研究段階にあるのが、有機トランジスタ、有機固体太陽電池である。このような有機半導体エレクトロニクスデバイスにおいてブレイクスルーを起こすには、金属/有機界面、純度、分子の配列制御、pn制御、等の、有機半導体の基礎科学を推進することが必要不可欠である。ここでは、我々のグループが行っている、有機固体太陽電池の研究、および、弾道電子放出顕微鏡による有機/金属界面の電子注入バリア計測について紹介する。

p-i-n 接合を持つ有機固体太陽電池の研究

有機固体太陽電池は、近年変換効率の向上が著しく、シリコン系セルの次に来る、次世代太陽電池の最も有力な候補である。有機半導体は、異種の有機半導体を混合することによって、はじめて光電流を発生できる。有機版 p-i-n 接合のコンセプトは、1991年に著者が提案した(図1)¹⁾ これは、共蒸着による混合接合 i 層を持つという観点から、世界初のバルクヘテロ接合型電池であるとの位置づけがなされており、現在の有機太陽電池の主流となっている。なお、共蒸着混合層から、電子とホールを取り出すには、それぞれの取り出しルートを数ナノレベルの精度で、大規模(大面積)に設計・製作することが必要であり(図2)²⁾ 現在、ナノインプリント-蒸着融合プロセスによる、大規模ナノ構造設計技術の確立を行っている。

有機半導体も半導体であるので、その真の機能を引き出すには、シリコンと同レベルの超高純度化技

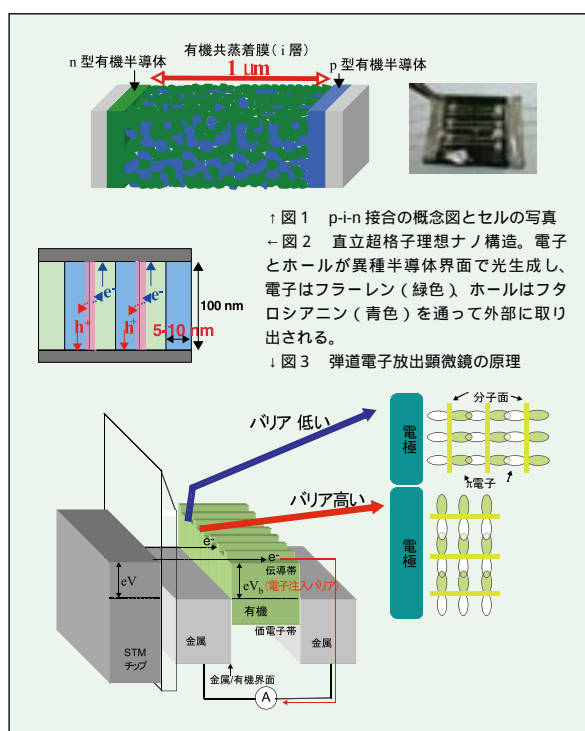
術の確立が必要である。我々は、C₆₀を単結晶としてとりだすことで、セブンナイン以上の超高純度化に成功し、それを p-i-n 太陽電池に組み込むことによって、シリコン系セルに匹敵する短絡光電流 20 mA/cm² と世界最高変換効率 5.3% を観測した。

有機/金属界面の電子注入バリア計測

有機デバイスには金属/有機界面が必ず存在し、デバイス特性を決定的に左右するが、金属/有機界面の電子注入バリア高さの実測例はなかった。著者は、弾道電子放出顕微鏡によって、この実測に初めて成功した。³⁾ STM 探針を弾道電子源として用いれば、バリア高さの2次元マッピングもできる(図3)。電子注入バリア高さは、分子配向、結晶面、結晶表面ステップ、結晶粒界、蒸着金属の構造などの、様々な界面のナノ空間構造、さらには、有機-金属相互作用などの種々の因子が影響を及ぼしているのは確実であるが、これらの問題は、全く解明されていない。有機デバイスの真の実用化には、このような金属/有機界面の理解が必要不可欠である。

参考文献

- 1) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama, "p-i-n Like Behavior in Three-layered Organic Solar Cells Having a Co-deposited Interlayer of Pigments," *J. Appl. Phys.* **72**, 3781 (1992).
- 2) M. Hiramoto, T. Yamaga, M. Danno, K. Suemori, Y. Matsumura and M. Yokoyama, "Design of Nanostructure for Photo-electric Conversion by Organic Vertical Superlattice," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 213105 (2006).
- 3) 平本昌宏、横山正明、公開特許2001-343318, 「金属・有機界面の電子注入エネルギーバリアの測定方法及び装置」, 2001.11.4.



金属酵素の機能発現の分子機構



藤井 浩（准教授）

1985 年金沢大学工学部卒 1990 年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士 北海道大学理学部助手、Minnesota 大学博士研究員、山形県テクノポリス財団生物ラジカル研究所主任研究員を経て 1998 年 3 月より現職
TEL: 0564-59-5578 FAX: 0564-59-5600
電子メール: hiro@ims.ac.jp
ホームページ: http://groups.ims.ac.jp/organization/fujiih_g/

専門領域

機能分子科学専攻

私たちの体の中にはたくさんの金属酵素と呼ばれるタンパク質が存在し、生命活動を支えています。金属酵素は、金属イオンを含む酵素を意味し、多くの場合、この金属イオンが酵素反応と直接関係しています。例えば、体の中の鉄分が足りなくなると貧血を起こすのも、金属酵素（タンパク質）の関与するところです。私たちが必要とする金属イオンは、鉄、銅などわずか十数種類ですが、金属酵素が行う反応の種類は莫大な数になります。どうして金属酵素はわずかな種類の金属イオンから非常に多くの種類の反応ができるのでしょうか？ 私たちの研究グループでは、この問題に答えるため金属酵素の機能がどのような機構で発現されているのかを分子レベルで研究しています。

図 1 に、私たちのグループで研究している亜硝酸還

元酵素と呼ばれる金属酵素の姿を示しました。この酵素は、地中のバクテリアの中に存在して、地球の環境維持に役かっています。黄色で示したうどんのように曲がりくねったものがタンパク質で、その中に青いあめ玉のようにあるのが銅イオンです。この形はちょうど梅干しおにぎりのようです。おいしい梅干しおにぎりを作るためには、梅干しとごはんを吟味して、さらにその調和を考えないとだめです。これと同じように金属酵素の機能の研究も、金属イオンとタンパク質の役割り、そしてさらにそれらの調和を解明することが大切だと考えています。私たちの研究グループでは、有機化学、錯体化学の知見を使って金属イオンの働きを研究しています。また、菌の培養やミュートーションなどの生化学的手法を使ってタンパク質の役割りも研究しています。ちなみに図 1 の酵素の働きを研究したところ、図 2 に示すような反応中間体モデル錯体を合成することができました。この反応中間体は、酵素では捕まえることができませんが、モデル錯体によりその姿を見ることができました。その他にも酸素活性化に関係する酵素、肝臓で不要になった物質の代謝に関係する酵素の機能を研究しています（参考文献参照）。さらに興味のある方はお気軽にメールください。

参考文献

- 1) M. Kujime, C. Izumi, M. Tomura, M. Hada and H. Fujii, "Effect of a Tridentate Ligand on the Structure, Electronic Structure, and Reactivity of the Copper(I) Nitrite Complex: Role of the Conserved Three-Histidine Ligand Environment of the Type-2 Copper Site in Copper-Containing Nitrite Reductases," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6088–6098 (2008).
- 2) T. Kurahashi and H. Fujii, "Chiral Distortion in $Mn^{IV}(\text{salen})(N_3)_2$ from Jacobsen's Catalyst as a Conformation Model for Enantioselective Reactions," *Inorg. Chem.* **47**, 7559–7567 (2008).
- 3) M. Kujime, T. Kurahashi, M. Tomura and H. Fujii, " ^{63}Cu NMR Spectroscopy of Copper(I) Complexes with Various Tridentate Ligands: CO as a Useful ^{63}Cu NMR Probe for Sharpening ^{63}Cu NMR Signals and Analyzing the Electronic Donor Effect of a Ligand," *Inorg. Chem.* **46**, 541–551 (2007).

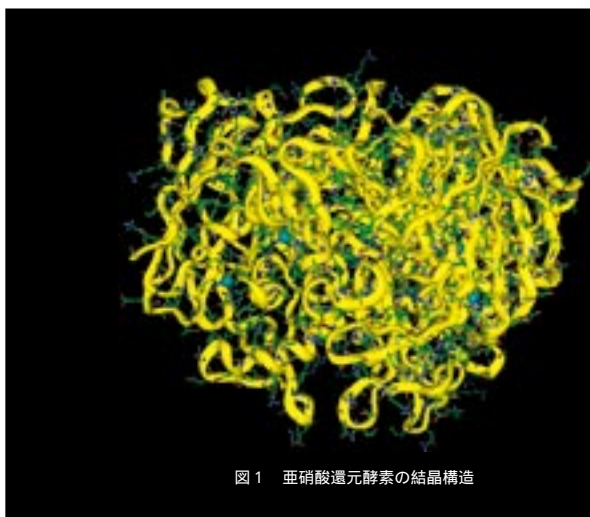


図 1 亜硝酸還元酵素の結晶構造

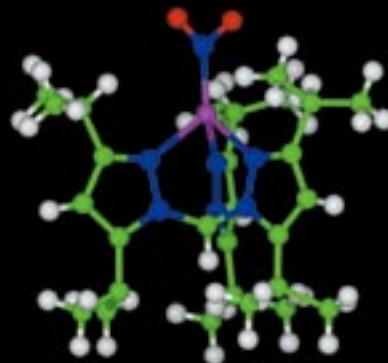


図 2 亜硝酸還元酵素の反応中間体モデル

量子化学の先進的電子状態モデリングの開拓と分子科学シミュレーション



柳井 毅（准教授）

1997年東京大学工学部応用化学科卒 1999年同大学院工学系研究科修士、2001年博士（工学） 2001年学術振興会博士研究員 2002年米国 Pacific Northwest 国立研究所、同年 Oak Ridge 国立研究所博士研究員、2005年 Cornell 大学博士研究員を経て 2007年 1月より現職
TEL: 0564-55-7301 FAX: 0564-53-4660
電子メール: yanait@ims.ac.jp

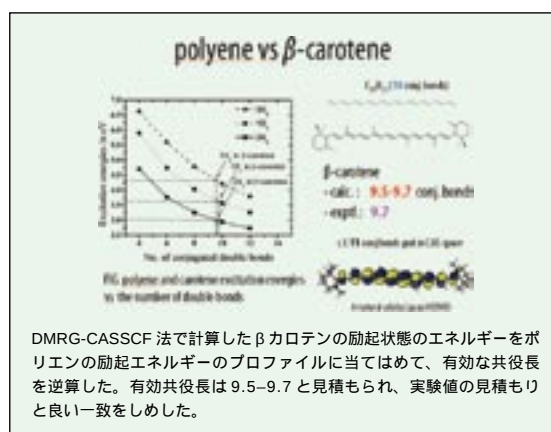
分子科学は、物質とは何だろうか、という人類の知的探究心の延長線上で、物質を構成するユニットとして分子に着目し、物質の物理や化学現象のメカニズムを解明し体系を形成してきた、現代科学の大きな学術的分野です。当研究グループでは、分子の化学反応、物理現象の特徴的振る舞いを決めるものは「分子を構成する電子の状態にある」という観点から、興味ある研究対象は、分子の電子状態を解明することであり、たとえば分子軌道などを科学的尺度として、分子の電子状態を記述する量子化学的理論手法の開発と、分子科学への応用に関して研究を行っています。電子状態の量子論的モデリングが化学反応を解明した例としては、価電子の一電子的描像である分子軌道の量子論的記述に着目し、共役付加反応の立体的選択性のメカニズムを一般論として理論的に解明することに成功し、化学の世界に大きなブレイクスルーをもたらした、故福井謙一教授（ノーベル化学賞 1981 年）の功績が思い出されます。現代量子化学は、高度に理論的枠組みを拡張し、経験に基づくモデルの電子状態理論からリアリスティックな電子状態理論へと発展し、理論的手法の高度な発達と計算機の高性能化により、*ab initio*（非経験的）電子状態法として、リアリスティックな電子状態を記述できる力強いテクノロジーへと成長し、応用範囲もますます広がり、エキサイティングな段階にあります。

当研究グループは、分子の構造や反応性の情報、化学的プロパティ（励起状態、その他物性、応答）を高い精度でプレディクトできる量子化学的電子状

態理論、そのスケーラブルで効率のよい計算手法を開発し、分子科学のサイエンティフィック・シミュレーションを実践します。特に、スタンダードな既存手法で取り扱えない複雑な電子状態に対して、先進的な手法開発にチャレンジし、世界に先駆けてその電子状態を解析することを目指します。当研究グループで開発する正準変換理論^{1,2)}は、多重化学結合と解離、ポリマー、ナノチューブ、生体反応中心などの共役分子の光化学、金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態（サイズに対して指数関数的に複雑化する）」を効率よく高精度に扱える強力な手法として開発を行っています。正準変換理論は、密度行列繰り込み群と組み合わせることで、複雑な電子状態問題（励起状態を含め）を対象として、いままでにない大規模でプレディクティブな電子状態計算を実現する可能性を秘めています。また、最近の成果として、分子の電子状態を膨大な数の電子配置を用いて表現できる多電子配置 SCF 法の新しい方法論（DMRG-CASSCF 法³⁾）を開発し、これまで取り扱えなかった大規模な電子状態の量子化学計算を実現しました。本手法を用いて、直鎖ポリエンに類似した生体分子の β カロテンの π - π^* 励起状態の解析に応用し、実験では光検出が難しい状態も含めて、その電子状態を解明しました。以上のように、基礎的な技術開発の成果を統括的に用いて、よりリアルな分子科学の問題に挑戦し、新しい電子状態モデリング法を確立することを目指しています。

参考文献

- 1) T. Yanai and G. K.-L. Chan, "Canonical transformation theory for multireference problems," *J. Chem. Phys.* **124**, 194106 (16 pages) (2006).
- 2) T. Yanai and G. K.-L. Chan, "A Canonical Transformation Theory from Extended Normal Ordering," *J. Chem. Phys.* **127**, 104107 (14 pages) (2007).
- 3) D. Ghosh, J. Hachmann, T. Yanai and G. K.-L. Chan, "Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with applications to polyenes and β -carotene," *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (14 pages) (2008).



低次元分子性導体の物性理論



米満 賢治（准教授）

1985年東京大学理学部卒 1990年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了、理学博士 Los Alamos 国立研究所、国際理論物理センター（Trieste）、Georgia 大学で博士研究員、東北大学大学院情報科学研究科助手、同工学部助教授を経て1996年2月より現職
TEL: 0564-55-7312 FAX: 0564-53-4660
電子メール: kxy@ims.ac.jp
ホームページ: <http://magellan.ims.ac.jp/>

専門領域

機能分子科学専攻

有機導体や集積型金属錯体などには分子が集合することによって生じる多様な電子的機能がある。磁性、伝導性、光物性、構造物性などが絡み合い、分子性特有の異方性と柔軟かさを使って制御することができる。例えば、組成変化、加圧、光照射などで環境をわずかに変え、結晶構造、色や磁性が変わることがある。こうした変化の前兆領域は競合し、新しい領域が成長・増殖して、もの全体の性質を変えてしまうこともある。これらの物性の発現機構やダイナミクスを理論的に研究する。

電子相の基底状態や平衡状態で現れる静的性質と励起状態や非平衡で現れる動的性質を系統的に記述する。そのためには結合の強弱各極限からの摂動論、繰り込み群、数値的な電子状態計算、決定論的または確率的な時間発展を求める方法論などを用いて多面的に考える必要がある。

擬1次元有機導体の電荷秩序の光誘起秩序形成

有機導体の電荷秩序はクーロン相互作用と電子格子相互作用の競合や協力で生じる。対象を選べば、光照射でのみ新たな電荷秩序が得られることや、電子の波動性／粒子性の異なる側面を観測エネルギー次第で引き出せることがわかってきた。照射直後の電子とフォノンの役割を探るため、平衡状態の物性に現れない軌道や振動モードを含めた多自由度量子解析を行う。

量子相転移近傍の光誘起ダイナミクス

交互積層型の電荷移動錯体の中に、極低温で常誘電中性相と反強誘電イオン性相の間で量子相転移するものがある。通常の中性イオン性相間の光誘起ダ

イナミクスとは異なる挙動が、量子相転移近傍で観測されている。その光誘起ダイナミクスを解析するため完全に量子的な多自由度の時間発展を扱う。各種振動のコヒーレンスや応答の非線型性における量子効果を調べる。

擬2次元有機導体の電荷秩序の光誘起融解ダイナミクス
有機導体では絶縁相において非常に似た電荷秩序をもつものでも、光照射により秩序を融解して金属化する過程が全く異なるものがあることが知られている。これらは光照射により平衡状態から遠く離れた状況をつくることで、相互作用によって秩序安定化への寄与が違ふことが明確化される一例である。詳しい解析を通して、相互作用の競合・協力関係を解明する。

金属半導体界面を通した電荷輸送と秩序変化

電子相関が強い絶縁体に金属との界面を通して電流を流すと、特徴的な輸送特性が現れることがある。時間発展を直接解く方法や非平衡グリーン関数を使う方法で輸送機構を明らかにする。このような定常バイアス下では、平衡状態とは異なる電荷秩序や電荷相関が現れることが知られている。その様子を解明するため、これまで発展させてきた非平衡物性理論を適用する。

これらの問題を、解析的あるいは数値的な方法により研究する。量子力学、統計力学、物理数学などの基礎学力を十分に備えていることが必要不可欠である。

参考文献

- 1) K. Yonemitsu and K. Nasu, "Theory of Photoinduced Phase Transitions in Itinerant Electron Systems," *Phys. Rep.* **465**, 1 (2008).
- 2) K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito and S. Koshihara, "Photoinduced Melting of Charge Order in a Quarter-Filled Electron System Coupled with Different Types of Phonons," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- 3) K. Yonemitsu, "Enhanced Coherent Dynamics near a Transition between Neutral Quantum-Paraelectric and Ionic Ferroelectric Phases in the Quantum Blume-Emery-Griffiths Model," *Phys. Rev. B* **78**, 205102 (2008).

