

3 . 研究系及び研究施設の現状

3-1 論文発表状況

3-1-1 論文の発表状況

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
~ 1978.8.	1978	25	13
1978.9. ~ 1979.8.	1979	55	7
1979.9. ~ 1980.8.	1980	85	21
1980.9. ~ 1981.8.	1981	114	24
1981.9. ~ 1982.8.	1982	149	14
1982.9. ~ 1983.8.	1983	177	29
1983.9. ~ 1984.8.	1984	153	26
1984.9. ~ 1985.8.	1985	196	31
1985.9. ~ 1986.8.	1986	207	45
1986.9. ~ 1987.8.	1987	287	42
1987.9. ~ 1988.8.	1988	247	39
1988.9. ~ 1989.8.	1989	281	60
1989.9. ~ 1990.8.	1990	320	60
1990.9. ~ 1991.8.	1991	260	23
1991.9. ~ 1992.8.	1992	303	41
1992.9. ~ 1993.8.	1993	298	41
1993.9. ~ 1994.8.	1994	211	26
1994.9. ~ 1995.8.	1995	293	23
1995.9. ~ 1996.8.	1996	332	40
1996.9. ~ 1997.8.	1997	403	41
1997.9. ~ 1998.8.	1998	402	44
1998.9. ~ 1999.8.	1999	401	47
1999.9. ~ 2000.8.	2000	337	30
2000.9. ~ 2001.8.	2001	405	65
2001.9. ~ 2002.8.	2002	489	59
2002.9. ~ 2003.8.	2003	530	45
2003.9. ~ 2004.8.	2004	367	40
2004.9. ~ 2005.8.	2005	402	44

3-1-2 論文の引用状況

論文の引用数については、米国トムソンサイエンティフィック社(通称ISI)の引用動向データに基づく調査結果が毎年公開されている。ただし、化学分野の場合、総被引用数で国内10位までしか公表されないため、分子科学研究所のように小さな所帯では総被引用数で10位に入り切らないことがある(15位までのクラスには入っているとされる)。一方、国立情報学研究所の根岸正光教授は同じISI社のデータから化学分野で論文総数で国内30位以内という基準で調査対象とする組織を選んだ上で、研究者の数に依存しない論文1報あたりの平均被引用数をもとに分野の違いが出ないような統計処理を行って引用度指数というものを算出している(文献1に定義がある)。ここでは表1に文献2に公表されている最新のデータを示す。ひとつの目安でしかないが、化学分野では岡崎国立共同研究機構(分子科学研究所と見なして良いであろう)は引用度の高い論文を生産していることがわかる(論文総数は10位)。なお、物理学分野では化学分野ほどよくなくて、岡崎国立共同研究機構(同じく分子科学研究所と見なせる)は引用度指数118で9位(論文総数は1021報で14位)にランクされている。²⁾

参考文献

- 1) 根岸正光,「大学ランキング2003」,朝日新聞社, pp. 134-141 (2002).
- 2) 根岸正光,「大学ランキング2006」,朝日新聞社, pp. 204-207 (2005).

表1 日本の大学等の分野別論文引用度指数
分野:化学(1993-2002)²⁾

順位	大学等	論文総数	引用度指数
1	岡崎国立共同研究機構	1803	158
2	東京大学	6714	135
3	名古屋大学	3240	130
4	京都大学	7349	126
5	東京理科大学	2088	123
6	北海道大学	3751	122
	東京都立大学	986	122
8	大阪大学	5899	115
	九州大学	4014	115
10	千葉大学	1486	111
	東北大学	5287	111
12	早稲田大学	1071	108
13	東京工業大学	6296	105
14	大阪市立大学	1244	102
15	京都工芸繊維大学	1196	97

3-2 理論分子科学研究系

分子基礎理論第一研究部門

永 瀬 茂 (教授) (2001年4月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子の形と大きさおよび元素と特性を利用した分子設計と反応
- b) ナノスケールでの分子設計理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の特性は、立体的な形状とサイズおよび柔軟さに大きく支配される。サイズの大きい分子が与える外部空間および内部空間は新しい機能発現のための相互作用場として利用できる。このために、フラーレンの骨格に空孔を作ることによる分子の内包、金属内包フラーレンを化学修飾することによる内包金属の動的挙動の制御と機能化、内包金属を変えることによる反応制御と位置選択性、金属内包フラーレンのアニオンとカチオンの反応性、最も多数の原子を内包したフラーレンの構造と特性、化学修飾による新規金属内包フラーレンの単離、化学修飾によるカーボンナノチューブの分散化、化学修飾による金属性カーボンナノチューブと半導体カーボンナノチューブの分離、金属内包フラーレンを内包したカーボンナノチューブやボロンと窒素を骨格にもつチューブの電子特性、カーボンナノチューブの内径を変えることによる反応性、チトクロムP450の活性部位のヘム配位子の触媒効果、等を実験と共同して理論計算により明らかにした。また、ナノ構造による活性結合の立体保護等の計算を実行して、柔軟な形状と空孔を利用した新規な機能性分子の構築準備を行った。分子の特性は、サイズや立体的な形状ばかりでなく、構成元素の組み合わせにも大きく支配される。高周期元素の複合的な組み合わせは多種多様な機能電子系発現の宝庫である。このために、新しい超原子価化合物や高周期元素間に多重結合をもつユニークな化合物の構造と電子状態を明らかにして、高周期元素の特性を統一的に理解して予測する分子理論の展開を行っている。
- b) これまでの量子化学計算法は、サイズの小さい分子を精度高く取り扱えるが分子サイズが大きくなると計算負荷が加速的に増大してしまうので、飛躍的な進展が望まれている。現在、密度汎関数計算法は相当に大きな分子の大規模計算を可能にしているが、ナノ分子系で主題となる超分子、ゲスト-ホスト相互作用、分子認識、自己集合、生理活性などで本質的な役割をするファンデルワールス力などの弱い非共有結合相互作用を取り扱うことができないという致命的な欠点がある。このために、簡便に電子相関を取り込める分子軌道法の代表であるMP2(second-order Møller Plesset perturbation)法の新しい並列計算アルゴリズムとプログラムを作成して、2,000基底関数を超える計算をルーチンワーク化した。現在、ナノ分子の構造決定および反応経路や遷移構造が計算できるように、MP2法のエネルギー微分計算の高速並列化を実現できるアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行っている。

B-1) 学術論文

Z. SLANINA, L. ADAMOWICZ, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Gibbs Energy-Based Treatment of Metallofullerenes: Ca@C₇₂, Ca@C₇₄, Ca@C₈₂, and La@C₈₂," *Mol. Sim.* **31**, 71-77 (2005).

- Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, L. FENG, Y. LIAN, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, M. KAKO, K. YAMAMOTO and K. M. KADISH**, “Chemical Reactivities of the Cation and Anion of $M@C_{82}$ ($M = Y, La, \text{ and } Ce$),” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2143–2146 (2005).
- T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, N. TAKEDA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Systematic Studies on Redox Behavior of Homonuclear Double-Bond Compounds of Heavier Group 15 Elements,” *Chem. Lett.* 166–167 (2005).
- M. YAMASHITA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI and S. NAGASE**, “Syntheses and Structures of Hypervalent Pentacoordinate Carbon and Boron Compounds Bearing an Anthracene Skeleton—Elucidation of Hypervalent Interaction Based on X-Ray Analysis and DFT Calculation,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4354–4371 (2005).
- J. LU, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE**, “Adsorption Configuration of NH_3 on Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 90–92 (2005).
- L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Structural Characterization of $Y@C_{82}$,” *Chem. Phys. Lett.* **405**, 274–277 (2005).
- M. YAMADA, L. FENG, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, Y. LIAN, M. KAKO, T. AKASAKA, T. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Exohedrally Silylated $M@C_{82}$ ($M = Y \text{ and } La$),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 6049–6051 (2005).
- K. -Y. AKIBA, Y. MORIYAMA, M. MIZOZOE, H. INOHARA, T. NISHII, Y. YAMAMOTO, M. MINOURA, D. HASHIZUME, F. IWASAKI, N. TAKAGI, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis and Characterization of Stable Hypervalent Carbon Compounds (10-C-5) Bearing a 2,6-Bis(*p*-substituted phenyloxymethyl)benzene Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5893–5901 (2005).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE**, “Practical Performance Assessment of Accompanying Coordinate Expansion Recurrence Relation Algorithm for Computation of Electron Repulsion Integrals,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 139–149 (2005).
- T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “2D NMR Characterization of the $La@C_{82}$ Anion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 3282–3285 (2005).
- S. IWAMATSU, S. MURATA, Y. ANDOH, M. MINOURA, K. KOBAYASHI, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Open-Cage Fullerene Derivatives Suitable for the Encapsulation of a Hydrogen Molecule,” *J. Org. Chem.* **70**, 4820–4825 (2005).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, F. UHLIK and S. NAGASE**, “Computed Structure and Energetics of $La@C_{60}$,” *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 272–277 (2005).
- Y. RIKIISHI, Y. KASHINO, H. KUSAI, Y. TAKABAYASHI, E. KUWAHARA, Y. KUBOZONO, T. KAMBE, T. TAKENOBU, Y. IWASA, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. OKADA**, “Metallic Phase in the Metal-Intercalated Higher Fullerene $Rb_{8.8(7)}C_{84}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 224118 (6 pages) (2005).
- J. LU, S. NAGASE, S. RE, X. ZHANG, D. YU, J. ZHANG, R. HAN, Z. GAO, H. YE, S. ZHANG and L. PENG**, “Interplay of Single-Wall Carbon Nanotubes and Encapsulated $La@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, and $Sc_3N@C_{80}$,” *Phys. Rev. B* **71**, 235417 (5 pages) (2005).

- J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE**, “Structural Evolution of [2+1] Cycloaddition Derivatives of Single-Wall Carbon Nanotubes: From Open Structure to Closed Three-Membered Ring Structure with Increasing Tube Diameter,” *THEOCHEM* **725**, 255–257 (2005).
- H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, G. M. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Missing Metallofullerene La@C₇₄,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9684–9685 (2005).
- Y. IIDUKA, O. IKENAGA, A. SAKURABA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, M. KAKO, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Chemical Reactivity of Sc₃N@C₈₀ and La₂@C₈₀,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9956–9957 (2005).
- Y. -K. CHOE and S. NAGASE**, “Effect of the Axial Cysteine Ligand on the Electronic Structure and Reactivity of High-Valent Iron (IV) Oxo-Porphyrins (Compound I): A Theoretical Study,” *J. Comput. Chem.* **26**, 1600–1611 (2005).
- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Sc₃N@C₈₀: Computations on the Two-Isomer Equilibrium at High Temperatures,” *ChemPhysChem* **6**, 2060–2063 (2005).
- Y. MAEDA, S. KIMURA, M. KANDA, Y. HIRASHIMA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, J. LU, X. ZHANG, Z. GAO, Y. YU, S. NAGASE, S. KAZAOU, N. MINAMI, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO and R. SAITO**, “Large-Scale Separation of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10287–10290 (2005).
- M. SAITO, R. HAGA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “The Aromaticity of the Stannole Dianion,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6553–6556 (2005).
- Y. MAEDA, J. MIYASHITA, T. HASEGAWA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, N. BAN, H. NAKAJIMA and Y. WATANABE**, “Reversible and Regioselective Reaction of La@C₈₂ with Cyclopentadiene,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12190–12191 (2005).
- Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, A. SAKURABA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Structural Determination of Metallofullerene Sc₃C₈₂ Revisited: A Surprising Finding,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12500–12501 (2005).
- W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG**, “Encapsulations of La@C₈₂ and La₂@C₈₀ inside Single-Walled Boron Nitride Nanotubes,” *THEOCHEM* **730**, 121–124 (2005).
- M. FUJITSUKA, O. ITO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Photophysical and Photochemical Properties of the La@C₈₂ Anion,” *Chem. Lett.* 1600–1601 (2005).
- W. SONG, M. NI, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, D. YU, H. YE and X. ZHANG**, “Electronic Structures of Semiconducting Double-Walled Carbon Nanotubes: Important Effect of Interlay Interaction,” *Chem. Phys. Lett.* **414**, 429–433 (2005).
- M. YAMADA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. KAKO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, “Positional Control of Encapsulated Atoms inside a Fullerene Cage by Exohedral Addition,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14570–14571 (2005).

L. FANG, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, E. HORN, K. YOZA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "A Singly Bonded Derivative of Endohedral Metallofullerene: La@C₈₂CBr(COOC₂H₅)₂," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17136–17137 (2005).

H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, G. M. A. RAHMAN, T. AKASAKA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, A. MEGURO, S. KYUSHIN, H. MATSUMOTO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "S-Heterocyclic Carbene with a Disilane Backbone," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 7567–7570 (2005).

M. KARNI, Y. APELOIG, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Ab Initio and DFT Study of the ²⁹Si NMR Chemical Shifts in RSi≡SiR," *Organometallics* **24**, 6319–6330 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Enhancement of Fullerene Stabilities from Excited Electronic States," *Comput. Lett.* **1**, 313–321 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computing Fullerene Encapsulation of Non-Metallic Molecules: N₂@C₆₀ and NH₃@C₆₀," *Mol. Sim.* **31**, 801–806 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディング

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computing Encapsulation of Non-metallic Molecules," Nanotech 2005—Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, Vol. 2, pp. 222–225 (2005).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Relative Stability Evaluations for Metallofullerenes through Gibbs Energy Treatments," European Nano Systems 2005—Proceedings of the ENS 2005 Conference, Paris, pp. 148–153 (2005).

B-3) 総説、著書

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造解析 最近の話題と進展」, *化学* **60**, 68–69 (2005).

赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレン Sc₃C₈₂の構造」, *固体物理* **40**, 962–963 (2005).

永瀬 茂、岡本祐幸, 「コンピュータで巨大分子の形や性質を予測する」, *分子科学者がいどむ12の謎*, 化学同人, 169–186 (2005).

永瀬 茂, 「韓国の重点領域・分子科学」, *総研大ジャーナル* **7**, 10–11 (2005).

Z. SLANINA and S. NAGASE, "Computational Chemistry of Isomeric Fullerenes and Endofullerenes," in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. E. Scuseria, Eds., Elsevier; Amsterdam, pp. 891–917 (2005).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Large Space and Flexible Structures Provided by Nanomolecular Systems," 7th Congress of the World Association of Theoretically Oriented Chemists (WATOC2005), Cape Town (South Africa), January 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Cage-Like Molecules," 2nd Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Bangkok (Thailand), May 2005.

S. NAGASE, "Functional Nanomolecules," 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara (Japan), June 2005.

S. NAGASE, "Nanomolecules and Computational Chemistry," NanoForum 2005, Xi'an (China), October 2005.

S. NAGASE, "Interesting Properties of Endohedral Metallofullerenes and Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. NAGASE, "Endohedral and Exohedral Doping of Fullerenes, Carbon Nanotubes," 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2005), Honolulu (U.S.A.), December 2005.

永瀬 茂, 「ナノ分子と計算化学」, 第2回QuLi(量子生命科学プロジェクト研究センター)シンポジウム「ナノサイエンスの広がり」, 広島, 2005年3月.

永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造と電子状態」, 分子研研究会「金属内包フラーレン研究の新展開 基礎と応用」, 岡崎, 2005年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board .

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board.

分子構造総合討論会運営委員会幹事.

フラーレン・ナノチューブ研究会幹事.

学会の組織委員

Korea-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry 組織委員長 (2001, 2005).

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長 (2004).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員.

独立行政法人科学技術振興機構領域アドバイザー.

日本化学会学術賞・進歩賞選考委員会委員.

学会誌編集委員

Silicon Chemistry, Subject Editor.

J. Comput. Chem., Editorial Advisory Board.

Mol. Phys., Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」, 2005年8月29-31日.

筑波大学先端学際領域研究センター併任教授, 2002年11月 - .

筑波大学TARAセンター, 客員研究員, 2002年1月 - .

Xi'an Jiaotong University (China), 客員教授, 2005年10月 - .

B-10) 外部資金獲得

重点領域研究, 「金属内包フラーレンの構造、電子状態、反応性の理論的研究」, 永瀬 茂 (1993年-1995年).

重点領域研究, 「高周期典型元素化合物の反応制御」, 永瀬 茂 (1992年-1995年).

基盤研究(B),「ケイ素クラスターと遷移金属・炭素混合クラスターの構造解明と成長機構の理論研究」, 永瀬 茂 (1995年-1997年).

基盤研究(B),「金属内包フラーレンの構造、物性、生成過程」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A),「インターエレメント多重結合の理論研究」, 永瀬 茂 (1997年-1999年).

特定領域研究(A),「高周期元素の特性と分子の形を利用した分子設計」, 永瀬茂 (1999年-2001年).

基盤研究(B),「ナノスケールでの分子設計と反応の理論と計算システムの構築」, 永瀬 茂 (2002年-2003年).

特定領域研究(A),「高周期元素とナノ柔構造の特性を利用した分子構築の理論と計算」, 永瀬 茂 (2003年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

新素材開発において、分子の特性をいかにしてナノスケールの機能として発現させるかは最近の課題である。このために、炭素を中心とする第2周期元素ばかりでなく大きな可能性をもつ高周期元素およびナノ構造の特性を最大限に活用する分子の設計と反応が重要である。サイズの大きい分子はさまざまな形状をとれるので、形状の違いにより電子、光、磁気特性ばかりでなく、空孔の内径を調節することによりゲスト分子との相互作用と取り込み様式も大きく変化させることができる。これらの骨格に異種原子や高周期元素を加えると、変化のバリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論と実用的な量子化学計算コンピューターシミュレーション法を確立し、新規な機能性分子を開発する。これらの分子を効率的に合成実現するためには、従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく、自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また、現在の量子化学的手法は、小さな分子の設計や構造、電子状態、反応を精度よく取り扱えるが、ナノスケールでの取り扱いには飛躍的な進展が望まれている。

岡 本 祐 幸 (助 教 授) (1995 年 4 月 1 日 ~ 2005 年 3 月 31 日) *)

A-1) 専門領域：生物化学物理、計算科学

A-2) 研究課題：

- a) 蛋白質分子の第一原理からの立体構造予測問題および折り畳み問題
- b) 生体分子以外の系への拡張アンサンブル法の適用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 蛋白質は自然界に存在する最も複雑な分子である。よって、その立体構造を予測することは(その生化学的機能との関係上、極めて重要であるにもかかわらず)至難の業である。特に、理論的に第一原理から(自由エネルギーの最小状態を求めることにより)立体構造を予測することは不可能と広く信じられている。それは、溶媒の効果を取り入れるのが困難であるばかりでなく、系にエネルギー関数の極小状態が無数に存在するために、シミュレーションがそれらに留まってしまって、世界最速のスーパーコンピューターをもってしても、最小エネルギー状態に到達するのが絶望的であるからである。我々はシミュレーションがエネルギー極小状態に留まらない強力な計算手法を、蛋白質の立体構造予測問題に適用することを提唱してきた。具体的には、徐冷法(simulated annealing)及び拡張アンサンブル法(generalized-ensemble algorithm)を導入し、これらの手法が小ペプチド系において従来の方法よりはるかに有効であることを示してきた。拡張アンサンブル法では、非ボルツマン的な重み因子に基づいて、ポテンシャルエネルギー空間上の酔歩を実現することによって、エネルギー極小状態に留まるのを避ける。この手法の最大の特徴は唯一回のシミュレーションの結果から、最小エネルギー状態ばかりでなく、物理量の任意の温度におけるアンサンブル平均を求めることができることである。拡張アンサンブル法の代表的な例がマルチカノニカル法(multicanonical algorithm)と焼き戻し法(simulated tempering)であるが、これらの二手法ではその重み因子を決定することが自明ではない。この問題を克服するため、我々は新たにTsallis統計に基づく拡張アンサンブル法やレプリカ交換法(replica-exchange method)の分子動力学法版を開発したりしてきた。特に、レプリカ交換分子動力学法はその適用が簡便であるために、我々の発表とともにすぐに受け入れられ、現在では国内外のタンパク質の折りたたみシミュレーションにおける有力グループが相次いで採用しているとともに、AMBERなどの主要な分子シミュレーションのソフトウェアパッケージに組み込まれている。更には、正確な溶媒の効果をエネルギー関数に取り入れていくことも大切であるが、距離に依存した誘電率で表すもの(レベル1)や溶質の溶媒への露出表面積に比例する項(レベル2)を試すとともに、厳密な溶媒効果(レベル3)として、RISMやSPTなどの液体の統計力学に基づくものや水分子をあらわにシミュレーションに取り入れること等を検討してきた。

本年度は、レプリカ交換分子動力学法(REMD)を様々な系に適用した。まず、水中とエタノール中の小ペプチドの2次構造形成傾向性を比較し、アルコールがペプチド内の静電相互作用を強め、2次構造形成を促進することを示した。また、アミロイド病を引き起こす β_2 ミクログロブリンのペプチドフラグメントのREMDシミュレーションでは、 β ヘアピンの形成がアミロイド形成と深く関わっていることを示唆する結果を得た。更には、X線1分子測定の実験の系を鑑み、末端を固定することがタンパク質の立体構造の安定性に与える影響を調べた。次に、REMD以外では、マルチオーバーラップ法とマルチカノニカル法を合体させた新しい拡張アンサンブル法を開発した(S. G. Itoh and Y. Okamoto, in preparation)。これによって、2つの状態間の遷移状態の情報を温度の関数として調べることができ

るようになった。また、一昨年に開発したマルチバーリック・マルチサーマル法をアラニンジペプチドの高圧実験の系に適用し、部分モルエンタルピーと部分モル体積が実験とよく一致することを示した(H. Okumura and Y. Okamoto, in preparation)。最後に、広く使われているAMBER、CHARMM、OPLS、GROMOSなどの標準的なエネルギー関数(力場)が蛋白質の立体構造予測が可能な程の精度を持つか否かを調べてきたが、我々の結論は既存のどの力場も完璧なものはないというものであった。特に、主鎖のねじれエネルギー項を少し変化させると、 α ヘリックスや β シートなどの2次構造の形成傾向が大幅に変化することを昨年示した。よって、本年度は新しい主鎖のねじれエネルギー項を提唱した(Y. Sakae and Y. Okamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), in press)。

- b) 生体分子の系以外にもエネルギー極小状態が多数存在する複雑系では、拡張アンサンブル法の適用が有効である。特に、レナード・ジョーンズ系において、マルチバーリック・マルチサーマル法を適用して、相転移を調べている。

B-1) 学術論文

Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Mechanism for Stabilizing a Short Helical Peptide Studied by Generalized-Ensemble Simulations with Explicit Solvent,” *Biophys. J.* **88**, 3180–3190 (2005).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling. I. Test of Sampling Efficiency,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 411–432 (2005).

K. MURATA, Y. SUGITA and Y. OKAMOTO, “Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling. II. Free Energy Analysis,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 433–448 (2005).

K. YOSHIDA, T. YAMAGUCHI and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulation of Small Peptide in Water and in Ethanol,” *Chem. Phys. Lett.* **412**, 280–284 (2005).

M. NISHINO, Y. SUGITA, T. YODA and Y. OKAMOTO, “Structures of a Peptide Fragment of β_2 -Microglobulin Studied by Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations—towards the Understanding of the Mechanism of Amyloid Formation,” *FEBS Lett.* **579**, 5425–5429 (2005).

Y. KAWASHIMA, Y. SUGITA, T. YODA and Y. OKAMOTO, “Effects of the Fixed End in Single-Molecule Imaging Techniques: A Replica-Exchange Molecular Dynamics Study,” *Chem. Phys. Lett.* **414**, 449–455 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Multibaric-multithermal ensemble simulations for fluid systems,” *Physica A* **350**, 150–158 (2005).

H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Molecular simulations in the multibaric-multithermal ensembles,” *Comput. Phys. Commun.* **169**, 317–321 (2005).

B-3) 総説、著書

岡本祐幸、高田彰二、「タンパク質のフォールディングシミュレーションから立体構造予測問題に迫る」, 特集「水と生体分子が織り成す生命現象」内, *現代化学* **408**, 47–53 (2005).

永瀬茂、岡本祐幸、「コンピュータで巨大分子の形や性質を予測する」, 分子科学者が挑む12の謎, 分子科学研究所30周年記念委員会編, 化学同人, 第11章, pp. 169–186 (2005).

榮慶丈、岡本祐幸、「PDBデータベースを用いたタンパク質力場パラメータの最適化」, *生物物理* **45**, 145–148 (2005).

奥村久土、岡本祐幸、「マルチパーリック・マルチサーマルアンサンブルにおけるレナード・ジョーンズ流体のシミュレーション」, *物性研究* **85**, 341–346 (2005).

B-4) 招待講演

Y. OKAMOTO, “Protein folding simulations by enhanced sampling techniques,” The 1st Symposium: Japanese Germany Frontiers of Science (JGFoS), Mainz (Germany), January 2005.

Y. OKAMOTO, “Transmembrane helix configurations of membrane proteins predicted by generalized-ensemble simulations,” Molecule-Based Information Transmission and Reception—Application of Membrane Protein Biofunction—(MB-ITR2005), Okazaki (Japan), March 2005.

岡本祐幸, 「自然に折りたたまる紐: タンパク質立体構造形成の計算機シミュレーション」, 名古屋大学理学部物理学科21世紀COEプログラム公開講演会, 名古屋, 2005年3月.

Y. OKAMOTO, “Protein folding problem and generalized-ensemble simulations,” The 11-th Japan-Korea Symposium: Frontier of Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

Y. OKAMOTO, “Comparisons and improvements of all-atom protein force fields,” The 2nd Open Workshop for the Scientific Research in Priority Areas: Water and Biomolecules, Tokyo (Japan), March 2005.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble simulations of protein folding,” US-Japan Symposium on Folding and Design, Philadelphia (U.S.A.), May 2005.

Y. OKAMOTO, “Molecular dynamics simulations of protein folding,” 2005 International Conference on Scientific Computation and Differential Equations, Nagoya (Japan), May 2005.

岡本祐幸, 「計算機シミュレーションでみるタンパク質の4次元構造」, 日本物理学会名古屋支部公開講演会「物理学とはなんだろう」, 名古屋, 2005年5月.

Y. OKAMOTO, “Rugged free energy landscapes of protein systems studied by generalized-ensemble simulations,” CECAM Workshop: Rugged Free Energy Landscapes: Common Computational Approaches in Spin Glasses, Structural Glasses and Biological Macromolecules, Lyon (France), June 2005.

Y. OKAMOTO, “Nanosimulation of protein folding,” 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara (Japan), June 2005.

Y. OKAMOTO, “Generalized-ensemble algorithms and protein folding simulations,” The 1st CRIS International Symposium on Computational Science and Neuroscience, Sapporo (Japan), June 2005.

岡本祐幸, 「短いタンパク質の折り畳みシミュレーション」, 第1回バイオナノ研究会, 松島, 2005年9月.

岡本祐幸, 「スパコンによるタンパク質折り畳みのシミュレーション」, 名古屋大学情報連携基盤センター連続講演会第一回, 名古屋, 2005年9月.

H. OKUMURA, “Hydrodynamics in a nanoscale liquid: Comparisons of thermal relaxation processes with molecular dynamics,” CCP5 Workshop: Challenges in Mesoscale Models for Liquids: Simulation and Theory, Guildford (U.K.), October 2005.

岡本祐幸, 「短いタンパク質の折り畳みシミュレーション」, 第8回横幹技術フォーラム, 東京, 2005年11月.

奥村久土, 「新しい拡張アンサンブル法 マルチパーリック・マルチサーマル法 による液体の分子シミュレーション」, 第28回溶液化学シンポジウムプレシンポジウム, 京田辺, 2005年11月.

岡本祐幸,「タンパク質折り畳みの分子シミュレーション」,第19回分子シミュレーション討論会,岡崎,2005年11月.
奥村久士,「定温定圧アンサンブルを生成する拡張アンサンブルシミュレーション」,防衛大セミナー,防衛大学校,2005年12月.

Y. OKAMOTO,“All-atom protein force fields for folding simulations,” International Symposium on Frontiers of Computational Science 2005, Nagoya (Japan), December 2005.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省計算科学技術推進ワーキンググループ委員 (2004-).

JST戦略的創造研究推進事業CREST研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」領域アドバイザー (2005-).

学会誌編集委員

生物物理, 会誌編集委員会委員 (2001-2002).

物性研究, 各地編集委員 (2002-2004).

Journal of Molecular Graphics and Modelling, International Editorial Board (1998-2000).

Molecular Simulation, Editorial Board (1999-).

科学研究費の研究代表者、班長等

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業,「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」,プロジェクトリーダー (1998年度-2002年度).

その他

アジア冬の学校の組織

SOKENDAI Okazaki Lectures: Asian Winter School, Okazaki, December 6-9, 2004.

高校生対象の講義

「生体分子の計算機シミュレーション」,平成16年度サイエンス・パートナーシップ・プログラム事業,南山高等学校女子部,名古屋,2004年7月.

B-8) 他大学での講義、客員

自然科学研究機構核融合科学研究所, 客員教授, 2005年4月-.

東京大学大学院工学系研究科,「生体系の分子シミュレーション (集中講義) 物理工学特別講義 (第一) 2005年8月1日-3日.

奥村久士,「分子動力学シミュレーション 基礎から拡張アンサンブル法まで (集中講義) 第17回液体の化学夏の学校, 神戸, 2005年8月.

B-9) 学位授与

村田克美,“Molecular Dynamics Simulations of DNA Dimers Based on Replica-Exchange Umbrella Sampling,” 2005年3月, 博士(理学)

伊藤 暁,“Development and Application of the Multi-Overlap Molecular Dynamics Methods,” 2005年3月, 博士(理学)

B-10)外部獲得資金

一般研究(C),「徐冷モンテカルロ法及びマルチカノニカル法によるタンパク質の立体構造予測」,岡本祐幸(1995年-1996年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみ機構の研究」,岡本祐幸(1995年).

重点領域研究(公募),「新最適化アルゴリズムによるタンパク質の折れたたみの研究」,岡本祐幸(1996年).

重点領域研究(公募),「拡張アンサンブル法による蛋白質の立体構造予測」,岡本祐幸(1997年).

基盤研究(B),「マルチカノニカル法によるX線及びNMR実験データに基づく生体高分子の立体構造解析」,岡本祐幸(1997年-1998年).

未来開拓学術研究推進事業,「第一原理からのタンパク質の立体構造予測シミュレーション法の開発」,岡本祐幸(1998年-2002年).

特定領域研究(計画),「拡張アンサンブル法による蛋白質折り畳み機構の研究」,岡本祐幸(2003年-2007年).

若手研究(B),「ナノスケールの非定常流を記述する流体力学の統計力学的検証」,奥村久士(2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

拡張アンサンブル法を駆使して 様々な具体的な実験結果との比較ができるようになってきた。これからは 実験結果の検証ばかりでなく 新たな予測結果を提示して 新しい実験を提案できることを目指したい。また AMBERやCHARMMなどの生体高分子系における標準的なエネルギー関数(力場)のねじれエネルギー項の改善を目指してきたが、いよいよそのパラメータの精密化の段階にはいりつつある。このような標準的な力場の枠組みの中で最善のものを得ることを模索したい。

* 2005年4月1日名古屋大学大学院理学研究科教授

分子基礎理論第二研究部門

中 村 宏 樹 (教授 (兼)) (1981 年 8 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：化学物理理論、化学反応動力学論

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の動力学
- b) 化学動力学のレーザー制御
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用
- d) 分子機能の開発を目指して

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 化学反応の動力学: 実際の化学反応においては電子状態の変化する電子的に非断熱な化学反応が重要であることに鑑み、かかる反応を取り扱うための理論的手法の開発と具体的応用を進めてきた。量子力学的に正しい取り扱いが出来る緊密結合法は既に完成しており、3原子系に適用出来る。これは、近似的手法の良さを調べるのに有効に利用出来る。一方、大次元系を扱うようにするために、一般化したTSH(Trajectory Surface Hopping)法の開発を進めていたが、最終的にZhu-Nakamura(ZN)理論を有効に利用した汎用性のあるコードを開発した。古典軌道を走らせながら、非断熱遷移を起こす場所と方向を見出し、ZN公式で遷移を取り扱う。遷移の方向については、非断熱結合ベクトルが分からない場合でも、ヘシアンから見積もる手法を開発した。更に、軌道の転回点を見出し、トンネル効果をも取り入れることの出来るようになってきている。この手法を使えば通常のMDシミュレーションを、量子効果を入れた形に改良出来るはずである。また、位相効果をも取り入れた波束を用いた半古典力学的な手法の開発も行った。
- b) 化学動力学のレーザー制御: レーザーによって化学動力学過程を制御するための理論の開発を行った。化学動力学過程には、2つの重要な要素がある：波束の電子的励起及び、波束の断熱ポテンシャル上の動きである。この二つを自在に制御出来れば、様々な過程の制御が可能になる筈である。前者は、レーザー周波数の2次チャープを旨く行うことによって可能となる。エネルギー準位のときほど完璧ではないが、それでも90%以上の効率で制御することが出来る。現実の3原子分子などで実証した。後者を多次元系で効率良く行うために半古典力学的最適制御理論を構築した。凍結波束伝播法を用い極めて簡単な定式化を行うことに成功した。これについても、現実の3原子分子の異性化反応(6次元問題)を取り扱っている。厳密な量子力学的取り扱いでは3次元系も成功していない。
- c) 多次元トンネル理論の構築と応用: 現実の多原子分子に対して、対称二重井戸におけるエネルギー分裂及び、トンネルを介しての崩壊現象に対する有効な理論を開発し、各種分子への応用を試み、実験との良い一致を得るなど成果を挙げている。計算時間のかかる高精度の量子化学計算を効率良く実行する方法をも考案した。HO₂、マロンアルデヒド、ビニルラジカル、蟻酸二量体などに適用し実験との良い一致を得ている。一方、高いレベルの量子化学計算を行わないと正しい結果が得られないことが示された。更に、振動励起状態のエネルギー分裂の理論をも構築し、振動励起による分裂の促進及び抑制の現象を解明した。
- d) 分子機能の開発を目指して: 分子が発現する機能の多くは非断熱遷移に由来していると考えられる。これを解明し制御することを目指して研究を進めている。一つはフォトクロミズムの例としてのシクロヘキサジエンとヘキサト

リエンの光による変換の研究である。 S_0 , S_1 , S_2 のポテンシャルエネルギー曲面の評価と共に、二つの重要な円錐交差での動力学を計算し、基本メカニズムを明確にした。励起過程及び初期波束の運動量分布を制御することによって変換効率を制御出来ることも判ってきた。もう一つの例は、水素原子の環状分子透過の現象である。コラニユレンを例に取り、二層目の炭素原子をボロンで置換すると水素を透過させることが出来ることが判った。これは以前我々が見つけた非断熱トンネルにおける完全反射現象の応用でもある。ナノチューブなどへの水素取り込みの可能性を示すものである。

B-1) 学術論文

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Frozen Gaussian Propagation Method for Electronically Nonadiabatic Chemical Dynamics: Møller Operator Formulation and Incorporation of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 89–102 (2005).

A. KONDORSKIY and H. NAKAMURA, “Semiclassical Formulation of Optimal Control Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 75–87 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, H. NAKAMURA and E. A. SOLOVEV, “Hidden Crossing Mechanism of Rotational Excitation of H_2O by Electric Pulse,” *J. Phys. B* **37**, 3419–3426 (2004).

H. TAMURA, S. NANBU, H. NAKAMURA and T. ISHIDA, “A Theoretical Study of Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion: Multireference Configuration Interaction Potential Energy Surfaces and Transition Probabilities for the Radiationless Decays,” *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487 (2005).

S. ZOU, A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Laser Control of Electronic Transitions of Wave Packet by Using Quadratically Chirped Pulses,” *J. Chem. Phys.* **122**, 084112 (2005).

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Transition and Chemical Dynamics: Multi-Dimensional Tunneling Theory and Applications of the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 127–137 (2005).

A. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA, “A Basic Two-State Model for Bosonic Field Theories with a Cubic Nonlinearity,” *J. Phys. A* **38**, 3505–3516 (2005).

G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Instanton Theory for the Tunneling Splitting of Low Vibrationally Excited States,” *J. Chem. Phys.* **122**, 124311 (11 pages) (2005).

G. V. MIL’NIKOV, O. KÜHN and H. NAKAMURA, “Ground-State and Vibrationally Assisted Tunneling in the Formic Acid Dimer,” *J. Chem. Phys.* **123**, 074308 (2005).

A. KONDORSKIY, G. V. MIL’NIKOV and H. NAKAMURA, “Semiclassical Guided Optimal Control of Molecular Dynamics,” *Phys. Rev. A* **72**, 041401 (2005).

G. V. MIL’NIKOV, S. ZOU and H. NAKAMURA, “Incorporation of Nonadiabatic Transition into Wave-Packet Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **123**, 141101 (2005).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Chemical Dynamics and Molecular Functions,” 11th Japan-Korea Joint Symp. on Frontiers in Molec. Sci., Okazaki (Japan), March 2005.

H. NAKAMURA "Semiclassical Methods for Nonadiabatic Processes and Multi-Dimensional Tunneling," CCP6 Workshop, Belfast (Ireland), April 2005.

H. NAKAMURA, "Chemical Dynamics and Molecular Functions," Chinese National Conf. on Chemical Dynamics, Hangzhou (China), September 2005.

H. NAKAMURA, "Laser Control of Chemical Dynamics," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

H. NAKAMURA, "Zhu-Nakamura Theory and Nonadiabatic Chemical Dynamics," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

中村宏樹, 中日文化賞 (2000).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員 (1981-1994).

学会の組織委員

ICPEAQ 原子衝突物理国際会議 第9回組織委員会, 経理担当 (1979).

ICPEAQ 第17回及び第18回 全体会議委員 (1991, 1993).

ICPEAQ 第21回 準備委員会委員, 運営委員会委員 (1999).

AISAMR (アジア原子分子物理国際シンポジウム) Advisory committeeメンバー (1997, 2002).

Pacificchem 2000 シンポジウム組織者 (2000).

Workshop on Nonadiabatic Transitions in Quantum Mechanics. Internat. Advisory Committee Member (Moscow-Chernogolovka, August 2003).

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1991-1995, 1998-2002, 2002-).

学会誌編集委員

Computer Physics Communication, Specialist editor (1986-).

Journal of Theoretical and Computational Chemistry, Executive editor (2001-).

J. Chem. Phys., Member of Editorial Board (2003-2005).

Int. Rev. Phys. Chem., Member of Editorial Board (2005-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域研究計画班代表者 (1999-2001).

基盤研究代表者 (1998-2000, 2001-2003).

特別推進研究代表者 (2003-2005).

その他

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援 (2002-2003).

分子研総括責任者.

講演「学問創造への挑戦 未来をにう皆さんへ」.

理化学研究所基礎科学特別研究員審査委員 (2003-2005).
理研基礎科学特別研究員制度推進委員会委員及び審査委員会委員 (2003-2005).
理研ジュニア・リサーチ・アソシエイト制度推進委員会委員 (2003-2005).
理研独立主幹研究員制度推進委員会委員 (2004-).
財団法人東海産業技術振興財団顧問 (2004-).
愛知県科学技術会議委員 (2004-).
東京大学物性研究所協議会委員 (2004-).

B-8) 他大学での講義、客員

九州大学総合理工学, 「非断熱過程入門」, 2005年2月7日-9日.

B-9) 学位授与

Oluwaponmile Oloyede, “Quasiclassical Studies of Chemical Reaction Dynamics with Inclusion of Tunneling and Nonadiabatic Transition,” 2005年9月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

特別推進研究, 「Zhu-Nakamura理論に基づく非断熱化学動力学の総合的研究」, 中村宏樹 (2003年-2005年).
基盤研究(B), 「非断熱遷移と化学動力学諸問題の統合的理論研究」, 中村宏樹 (1998年-2000年).
特定研究(A), 「物質設計と反応制御の分子物理化学」, 中村宏樹 (1999年-2001年).
基盤研究(B), 「電子遷移を伴う多次元化学動力学理論の開発と応用」, 中村宏樹 (2001年-2003年).

信 定 克 幸 (助 教 授) (2004 年 6 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子物理学、電子動力学

A-2) 研究課題：

- a) 分子系における多電子ダイナミクスの実時間解析
- b) 有機分子で保護された金属クラスターの電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 素粒子などの原子核の内部構成粒子を考慮に入れなければ、分子は多数の原子核と多数の電子から構成される複合粒子系とみなすことができ、更に分子が関わる問題を現象として分類すれば、定常状態の問題とダイナミクスの問題に区別できる。過去の分子科学におけるダイナミクスの研究では、主として多数の原子核を対象として、そのダイナミクスの問題に焦点が絞られていた。(正確に言えば、断熱近似の範囲内で電子系の自由度を原子核の自由度に取り込んでしまい、多数の原子系の問題を取り扱うこと、すなわち多原子ダイナミクスの問題に帰着する。)当然ながら電子ダイナミクスも研究の対象に成り得るが、通常その変化は多原子ダイナミクスと比べると圧倒的に速く、実験的にも理論的にもその実時間観測・解析が難しく、十分に研究が行われていない。そこで、多電子系の実時間ダイナミクスの本質を理解すべく、強レーザー場中における銀クラスターの多重イオン化の理論的・数値計算的研究を行った。多電子ダイナミクスを理論的に取り扱うためには、電子相関を出来る限り正しく取り込みながら、電子の時間発展を記述しなければならないが、ここでは時間依存密度汎関数理論(TDDFT)に基づく数値的解析方法を採用した。その結果、銀クラスターのように価電子(s電子)と内殻電子(d電子)から構成されるような系では、s電子の動的变化を遮蔽するようにd電子が集団的に動き、この遮蔽効果のために多重イオン化率が抑制されることが分かった[*Chem. Phys. Lett.* **404**, 365–369 (2005)]。現在、ナノメートルサイズのリング状分子を対象として、円偏光レーザーパルス照射により誘起される電流の実時間ダイナミクスの研究を行っている。
- b) 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、しばしばMonolayer-Protected Metal Cluster(MPC)と呼ばれている。一般的にMPC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、磁化率、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。本研究では、チオラート分子によって保護された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を行った。その結果、チオラート分子中の硫黄原子が複数の金原子を架橋配位し、金クラスターを非常に安定化させることが分かった。また、吸収スペクトルの詳細な同定を行った。更に、王冠型をした非常に特徴的な構造を持つ金チオラート錯体の存在可能性を理論的に示し、その電子構造と光学的性質の解析を行った。これらの研究成果については、学術論文投稿準備中である。

B-1) 学術論文

K. SHIRATORI, K. NOBUSADA and K. YABANA, “Multiple Ionization of a Silver Diatomic Molecule in an Intense Laser Field,” *Chem. Phys. Lett.* **404**, 365–369 (2005).

Y. NEGISHI, K. NOBUSADA and T. TSUKUDA, “Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261–5270 (2005).

T. YASUIKE and K. SOMEDA, “Reply to Comment on ‘Origin of Light- Induced States in Intense Laser Fields and Their Observability in Photoelectron Spectra’,” *Phys. Rev. A* **71**, 017402 (3 pages) (2005).

Y. KUBOTA and T. ODAGAKI, “Resonant Transmission of a Soliton Across an Interface between Two Toda Lattices,” *Phys. Rev. E* **71**, 016605 (4 pages) (2005).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Optical Response of Monolayer-Protected Gold Clusters,” Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

信定克幸, 「Gold-Thiolate Clusters and Complexes: Electronic and Photochemical Properties」, 科研費特定研究 分子スピ
ン 金ナノ粒子勉強会, 岡崎, 2005年8月.

信定克幸, 「Photoinduced electron dynamics in Nanorings」, 電子励起と電子相関に関する研究会, 札幌, 2005年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会領域1(原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005-).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

日韓共同シンポジウム実行委員 (2005).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2005-).

B-8) 他大学での講義、客員

産業技術総合研究所客員研究員, 2003年8月-.

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月-.

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「ヘムタンパク質に結合した一酸化炭素分子の振動エネルギー緩和の動力学」, 信定克幸 (2000年-2002年).

基盤研究(C), 「ナノメートルサイズの分子における多電子ダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2005年-).

岩崎ファンド海外研究助成, 「DYNAM 2000 REACTIVE AND NON REACTIVE QUANTUM DYNAMICS」, 信定克幸
(2000年).

第1回理学未来潮流 Grant, 「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」, 信定克幸 (2001年-2002年).

松尾学術研究助成金, 「貴金属クラスターの電子・イオンダイナミクスの理論的研究」, 信定克幸 (2002年-2004年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの分子科学におけるダイナミクスの研究では、多原子系のダイナミクスが主たる研究テーマであったが、最近の実験の目覚ましい進歩により、数フェムト秒からアト秒に至る超高速の多電子ダイナミクスの実時間観測が可能になってきた。しかしながら、多電子ダイナミクスの基礎理学的理解は全く十分ではなく、ましてや多電子ダイナミクスが今後、分子科学一般

や応用科学へどのように展開していくのかはほとんど分かっていない。そこで我々の研究グループでは、基礎理学的理解を目標として、理論的・数値的解析両方の観点から、多電子ダイナミクスの研究を行っている。これまでのところ、孤立系分子を対象として多電子ダイナミクスの研究を行ってきたが、今後は周りの環境と相互作用している分子系、特に電子的エネルギーの量子散逸を含む系の多電子ダイナミクスの理論的研究を行うことを計画している。例えば、表面吸着分子や溶媒と相互作用している分子、ヘテロな分子を多数含む大きな金属クラスターなどの系において、多電子がどのような振る舞いをするのか、特に超高速の多電子ダイナミクス（非線形光学応答や電荷移行反応）の過程に注目して研究を進めたいと考えている。また、現在進めている研究を電子ダイナミクスだけに限定せず、スピンドイナミクスや励起子ダイナミクスも含め、分子系における量子多体系ダイナミクスの実時間解析へと展開する予定である。

分子基礎理論第三研究部門

平 田 文 男 (教授) (1995 年 10 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：理論化学、溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 界面における液体の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- a1) 巨大分子の静電ポテンシャル計算の高速化: 巨大分子の静電ポテンシャル計算の高速化: 近年 計算機及び計算手法の発展とともに生体分子などの巨大分子の計算が脚光を浴びている。我々のグループでは3D-RISMを用いてタンパク質の計算を行い、すでに幾つかの成功をあげている。この3D-RISMと*ab initio*を組み合わせた3D-RISM-SCFを本グループですでに提案しているが小さい分子に対して適用されたのみであった。これは3D-RISMでは溶質分子の作る静電ポテンシャルの計算コストが高いため、溶質分子が大きくなると計算が困難になるからである。そこで、新たに静電ポテンシャルの算出法を提案した。本方法では空間を溶質分子からの距離に応じて3つの領域に分割する。溶質原子の内部にあたる領域では、ポテンシャル無限大と近似することで容易に計算コストを省くことが出来る。また、溶質から十分遠い領域では部分電荷を用い計算コストを節約し、近距離では溶質の波動関数から静電ポテンシャルを直に評価することで精度を保った。実際に本方法を用い、生体分子の例としてMet-Enkephalinの計算を行い計算時間を激減させながら、精度を保てることを示した。[*J. Comput. Chem.* 27, 453 (2006) に既報]
- a2) 流体相(気、液)全領域における水の自己解離定数の決定: 近年、平田グループで提案したKovalenko-Hirata(KH) closureによりこれまで難しかった密度溶媒系の計算が可能になった。そこで、RISM-SCF/KHにより水の自己イオン化反応($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$)について超臨界領域を含む幅広い温度(300 ~ 800 K)及び密度(0.025 ~ 1.0 g/cm³)範囲での計算を網羅的に行った。自己解離定数、各分子種の大電極子モーメント、分子構造等の温度・密度依存性において、実験値及びシミュレーションの結果と定性的な一致を得た。このように理論的に定性的な予測が出来るということは、産業分野における研究開発に大きな寄与を与えることが出来る。これはRISM-SCFは実験と比較して圧倒的に時間的・人的コストが低いからである。現在は超高速計算機網形成プロジェクト(NAREGI)の一環として多数の企業とRISM-SCFを用い共同研究を行っている。[*J. Phys. Chem. B*に印刷中]
- a3) 内部自由度をもつ分子からなる液体系の統計力学: ブタンやジクロロエタンなどのようにいくつかの構造異性体を持つ系でそのエネルギー差がそれほど大きくない場合、気相における平均構造と液体系におけるそれとは必ずしも同じではない。また、液体系においては温度や圧力によってその構造の比率が変化するため、分光学をはじめとする実験の重要な研究対象のひとつとされて来た。(わが国でもMizushimaらによる先駆的な研究がある。)このような液体系に対する理論的な取り扱いはいまだなされてきたが、それは多くの場合、液体系を構造異性体の混合系

とみなして、液体混合系の取り扱いを適用するか、または2面角などの構造パラメタ(オーダーパラメタ)を連続的に変化させながら自由エネルギー計算を行う手法に限られていた。以前に、Yoshida-Hirata-Munakataは分子内と分子間の分布関数を同時に決定するRISM理論の定式化を提案しているが、本研究ではこの理論をブタンおよびジクロルエタンの系に適用し、シミュレーションおよび実験と比較した。その結果、ゴーシュとトランスの存在比に関して、それらの実験結果と良好な一致を得た。[*Chem. Phys. Lett.* **420**, 135 (2006) に既報]

b) 生体高分子の溶媒と構造の安定性に関する研究

b1) 蛋白質の部分モル容積と圧力変性:部分モル容積は化学平衡や反応速度の圧力に対する応答を決定する重要な熱力学量である。特に、蛋白質の部分モル容積はその力学的構造安定性を反映する重要な物理量としてEdsallやKauzmannなどの先駆的な研究以来、生物物理の中心課題のひとつとなってきた。しかしながら、それを第一原理から理論的に求める試みは皆無であった。われわれは、自ら開発した二つの方法論、すなわち、3次元RISM理論とsite-site Kirkwood-Buff(SSKB)理論、に基づき蛋白質の部分モル容積を統計力学的に求めることに初めて成功し、昨年度の「レポート」で報告した。本年度はこの計算をより多くの蛋白質に敷衍するとともに、蛋白質構造の力学的安定性に関する新しい解析を行ったので以下に報告する。

圧力をかけた場合、蛋白質の構造は部分モル容積を小さくする方向に変化する(ル・シャテリエ則)。したがって、もし、二つの異なる圧力下での蛋白質の立体構造が知られていれば、高圧での構造に対応する部分モル容積は定圧でのそれに比べて小さくなければならない。このこと自身はル・シャテリエ則のひとつであり単純な熱力学法則であるが、これまでこの法則を生体分子で理論的に確認した例はない。その理由のひとつは上に述べたように蛋白質の構造から部分モル容積を求める理論的方法が存在しなかったことによる。次に、高圧下での蛋白質の構造も決定されていなかった。最近、Akasakaと彼の共同研究者によって、二つの圧力下でのリゾチームのX線構造が決定された。もし、その二つの構造に対する部分モル容積を同じ圧力下で決定することができれば、ル・シャテリエ則は分子レベルで証明される。我々はAkasakaらによって決定されたリゾチームの構造に対する部分モル容積を3次元RISM理論によって求めた。その結果、高圧条件に対応する構造が低圧下のそれに比べて約120 cc/molだけ小さな部分モル容積をもつことを明らかにし、ル・シャテリエ則を分子レベルで証明した。また、さらに詳細な解析の結果、高圧構造の部分モル容積の減少に最も大きく寄与するのは蛋白質内の空隙(水分子が入り込むことができない隙間)であることが明らかになった。このような解析を実験的に行うことは不可能である。何故なら、高圧下で決定された蛋白質の構造は低圧条件下では不安定な構造であり、そのような構造の部分モル容積を実験的に求めることはできないからである。[*J. Phys. Chem. B* **109**, (2005) に既報]

b2) 蛋白質内部の空孔に閉じ込められた水分子を理論で「検出」:水はいわゆる溶媒として生体分子の構造安定性を決定する本質的因子であるばかりでなく、蛋白質内部の空孔や反応ポケット中にも存在し、その機能をコントロールする上で重要な役割を演じている。これまで実験的にはX線、中性子、NMRをはじめとして蛋白質内部の水分子を検出する様々な試みが行われてきた。しかし、理論的に蛋白質内部の水分子を「検出」した報告はない。本年度、われわれは蛋白質の水和に関して3次元RISM理論による興味深い計算結果を得た。蛋白質内に閉じ込められた水分子の分布関数が求まったのである。鶏卵の白身から取り出したリゾチームの天然構造(X線構造)を水に浸し、その系の3次元RISM方程式を解いて水分子の分布関数を求めたところ、蛋白質内部の空隙に4個の水分子が存在することを示す顕著なピークを見出した。蛋白質内部の空隙は極めてヘテロな環境にあり、統計力学が最も不得意とする問題である。このような問題に対する解が得られたこと自身、液体の統計力学の新しい一歩を意味する。しかしながら、この結果の意味するところはそれだけではない。酵素反応をはじめとする生体系の様々な機能は生体分子による基

質やリガンドの「認識」(分子認識)を本質的プロセスとして必ず含んでいるが、今回の結果はこの分子認識プロセスを解明する上での理論的な橋頭堡を築いたことを意味する。例えば、蛋白質による薬剤分子の認識を考えよう。薬剤分子を溶質として溶かし込んだ水溶液中の蛋白質の溶媒和構造を3次元RISMより求める問題は純水中のその単なる一般化であり、本質的困難はない。この計算によって得られた蛋白質内部の活性「認識」部位における水と薬剤分子の分布関数を解析すれば、それらの分子のどちらが蛋白質と強く結合しているかが解明できるはずである。[*J. Am. Chem. Soc. (Commun.)* **127**, 15334 (2005) に既報]

c) 界面における液体の統計力学

c1) 気液界面の構造と臨界性に関する統計力学研究: 気液界面における密度はちょうど臨界点におけるそれと同様に巨視的なスケールの揺らぎを示す。この揺らぎはcapillary-waveとして知られており、中性子散乱やレーザー分光の標的となっている。一方、理論的に気液界面の構造を分子レベルで特徴づける研究はこれまでほとんど行われていない。その理由のひとつは気液界面では平均密度が場所によって大きく変わる(気体密度から液体密度まで)ことにある。もうひとつの理由はそれが巨視的なスケールで揺らぐからである。後者は密度の相関距離が発散することを意味する。これらはいずれも従来の液体統計力学において未解決になっている問題である。

われわれは昨年度の「レポート」において、これらの問題を一挙に解決する理論的枠組みを提案した。それはIOZ方程式(不均一液体のOrnstein-Zernike積分方程式)、LMBW方程式(一体密度関数を2体相関関数と関連づける方程式)およびKH-closureと連立させて解法するというもので、これにより気液界面の密度プロファイルとそこでの2体相関関数を求めることに初めて成功した。そして、気液界面の2体相関関数がちょうど臨界点におけるそれと同様の振る舞いを示すことを報告した。[*Chem. Phys. Lett.* **395**, 1 (2004)]

本研究ではDue-Henderson-Verletによって提案されたclosureを使い、気液界面における臨界性を調べた。その結果、気液相の密度差、揺らぎの相関距離および表面張力に関する臨界指数に対して、それぞれ $\beta = 0.4$ 、 $\nu = 0.65$ 、 $\mu = 1.28$ の値を得た。これらの値は平均場近似から得られる値と異なっており、実験や分子シミュレーションによって決定された値に近くなっている。これらの結果はIOZ方程式を使うことによって初めて得られたものであり、系の不均一性をあらわに考慮することが本質的であることを示している。[*Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 4132 (2005) に既報]

c2) 液液界面の分子論: 水と油の境界のようにふたつの液体が接触する領域(液液界面)は新しい化学反応の場として多くの注目を集めている。しかしながら、分子レベルでの液液界面の構造については実験的にも理論的にも未知の部分が多い。例えば、界面における各成分の平均濃度(密度)プロファイルは階段状の滑らかなカーブを描いて変化していくのか、あるいは揺らぎを伴っているのだろうか? もし、揺らぎを伴っているとしたら、一体、どのようなスケールで揺らいでいるのだろうか? これらに対する理論的な検討は皆無といっても過言ではない。その理由はこの問題が従来の液体統計力学の枠組みを大きく超える難しい問題だからである。この種の問題の難しさは系が不均一(平均濃度が一定ではない)だということにある。このため、通常の液体論ではいわば「入力」として与える平均濃度(密度)は位置の関数として求めるべき「未知数」となる。

本研究においてわれわれはヘキサンとメタノールの系にたいして不均一RISMとSSLMBW(site-site Lovett-Mou-Buff-Wertheim)理論の連立方程式をある近似のもとに解法し、その液液界面の構造を初めて理論的に明らかにした。その結果で特筆すべきことは、液液界面の濃度プロファイルが通常の教科書にあるような単調な階段状の関数ではなく、ナノメートルスケールの周期をもつ振動型の構造をもっていることである。このような振動型の濃度プロファイルは実験的には未だ検出されていない。[*Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785 (2005) に既報]

B-1) 学術論文

- T. IMAI and F. HIRATA**, “Hydrophobic Effects on Partial Molar Volume,” *J. Chem. Phys.* **122**, 94509 (2005).
- A. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Pressure Dependence of Diffusion and Orientational Relaxation Time for Acetonitrile and Methanol in Water: RISM/Mode-Coupling Study,” *J. Mol. Liq.* **119**, 7–13 (2005).
- K. NISHIYAMA, T. YAMAGUCHI, F. HIRATA and T. OKADA**, “Solvation Dynamics in Water Investigated by RISM/Mode-Coupling Theory,” *J. Mol. Liq.* **119**, 63–66 (2005).
- T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Partial Molar Volume of Proteins Studied by the Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 6658–6665 (2005).
- A. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA**, “Site-Site Memory Equation Approach in Study of Density/Pressure Dependence of Translational Diffusion Coefficient and Rotational Relaxation Time of Polar Molecular Solutions: Acetonitrile in Water, Methanol in Water, and Methanol in Acetonitrile,” *J. Chem. Phys.* **122**, 184511–184524 (2005).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “A Molecular Theory of Liquid Interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785–1793 (2005).
- T. IMAI, T. TAKEKIYO, A. KOVALENKO, F. HIRATA, M. KATO and Y. TANIGUCHI**, “Theoretical Study of Volume Changes Associated with the Helix-Coil Transition of an Alanine-rich Peptide in Aqueous Solutions,” *Biopolymers* **79**, 97–105 (2005).
- T. IMAI, R. HIRAOKA, A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Water Molecules in a Protein Cavity Detected by a Statistical-Mechanical Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **127**, 15334–15335 (2005).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “A Molecular Theory of Liquid Interfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1785–1793 (2005).
- I. OMELIAN, F. HIRATA and A. KOVALENKO**, “Criticality of a Liquid-Vapor Interface from an Inhomogeneous Integral Equation Theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 4132–4137 (2005).
- S. -H. CHONG, A. J. MORENO, F. SCIORTINO and W. KOB**, “Evidence for the Weak Steric Hindrance Scenario in the Supercooled-State Reorientational Dynamics,” *Phys. Rev. Lett.* **94**, 215701 (2005).
- A. J. MORENO, S. -H. CHONG, W. KOB and F. SCIORTINO**, “Dynamic Arrest in a Liquid of Symmetric Dumbbells: Reorientational Hopping for Small Molecular Elongations,” *J. Chem. Phys.* **123**, 204505 (2005).

B-3) 総説、著書

- F. HIRATA**, “Molecular Theory of Solvation,” Kluwer-Springer Academic (2003).
- A. KOVALENKO and F. HIRATA**, “Interfacial Nanochemistry,” H. Watarai, N. Teramae, and T. Sawada, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, Chapter 5 (2005).
- 平田文男、今井隆志, 「水と生体分子の理論」, 現代化学 10月号 (2005).
- 平田文男, 「ごまめの歯ざしり」シリーズ, 化学, 化学同人, 1月号–12月号 (2005).

B-4) 招待講演

- 平田文男, 「グリッド環境を使ったナノ分野におけるリアルタイムコラボレーション」, NAREGIシンポジウム2005, 東京ファクションタウン, 2005年2月.

T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Partial Molar Volume of Protein Studied by Site-Site Kirkwood-Buff and RISM/3D-RISM Theories,” Hydration and Thermodynamics of Molecular Recognition, Tsakhadzor (Armenia), March 2005.
平田文男,「水 - アルコール混合系の構造、相分離、ダイナミクス」, 赤外放射光が拓く新しい物質・生命科学, 立命館大学 (草津), 2005年3月.

F. HIRATA, “New methodologies in computational nano-science facilitated by the GRID computing environment,” Ist NAREGI International Nanoscience Conference, Nara, June 2005.

平田文男,「理論化学の現状と課題:蛋白質 - 水相互作用を中心として」, 九重分光関連夏季セミナー2005「理論化学の現状と未来」, 九重共同研修所, 2005年7月.

F. HIRATA, “New methodologies in computational nano-science facilitated by the GRID computing environment,” The International Conference on MENS, NANO, and Smart System, Baff (Canada), July 2005.

F. HIRATA, “Molecular Theory of Fluid-Fluid Interfaces,” Chemistry Department, Rutgers University (U.S.A.), August 2005.

F. HIRATA, “Water Molecules in a Protein Cavity Detected by a Statistical Mechanics Theory,” Mathematics Department, Rutgers University (U.S.A.), August 2005.

平田文男、今井隆志,「界面における溶液構造の分子論」, 第96回触媒討論会, 熊本大学, 2005年9月.

平田文男,「ナノ科学の発展と先進シミュレーション」, 次世代スーパーコンピュータとシミュレーションの革新(国立情報学研究所主催), ホテルラフォーレ東京, 2005年9月.

平田文男、**A. KOVALENKO, I. OMELIAN**、今井隆志,「界面における溶液の統計力学」, 第7回近赤研セミナー「液体の構造スケールと分子間相互作用」, 関西学院大学, 三田, 2005年12月.

F. HIRATA, T. IMAI and A. KOVALENKO, “Solvation Structure and Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” Pacificchem’05 Symposium “Interfacial Phenomena at Different Length and Time Scales,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

F. HIRATA, N. YOSHIDA and H. SATO, “Chemical Reactivity and Phase Behavior in Water Studied by the RISM-SCF Theory,” Pacificchem’05 Symposium “The Role of Water in Electron—Driven Processes,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. -H. CHONG, “Translational and rotational dynamics in supercooled molecular liquids,” 5th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Lille (France), July 2005.

B-6) 受賞、表彰

平田文男, 日本化学会学術賞 (2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞 (2002).

B-7) 学会及び社会的活動

学協会役員、委員

溶液化学研究会運営委員長 (2004-).

学会誌編集委員

Phys. Chem. Commun., Advisory Board.

Theoretical and Computational Chemistry, 編集委員.

B-10)外部獲得資金(分子研着任後)

重点領域研究(公募)、「電極の原子配列を考慮した電極-溶液界面の統計力学理論」,平田文男(1997年-1999年).
特定領域研究(公募)、「理論的アプローチによる繊維金属を含む生体内化学反応の解明」,佐藤啓文(1999年-2001年).
奨励研究(A)、「溶液内分子の核磁気共鳴スペクトルに対する非経験的手法に基づく理論の開発」,佐藤啓文(1999年-2001年).
基盤研究(B)、「化学反応に対する溶媒効果の分子論」,平田文男(2000年-2003年).
特定領域研究(計画)、「統計力学密度汎関数理論に基づく液液界面構造の解明」,Andriy Kovalenko(2001年-2004年).
特定領域(計画)、「生体内化学過程の統計力学理論」,平田文男(2003年-2007年).
超高速コンピュータ網形成プロジェクト「ナノサイエンス実証研究」,平田文男(拠点長)(2003年-2007年).
若手研究(B)、「過冷却状態における分子性液体の動的不均一性に関する理論的及び計算機を用いた研究」,鄭誠虎(2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

当研究グループでは,数年前から様々な界面における液体の構造と相転移を含む熱力学的挙動を解析する統計力学理論を構築している。昨年度までに電極-溶液界面,気液界面,液液界面,および炭素細孔界面の問題について理論構築を行い,界面における溶液の構造を分子レベルで解明して来た。とりわけ,昨年度行った気液・液液界面の研究は不均一な密度(濃度)分布をもつ流体系の構造を分子レベルで取り扱うことを初めて可能にしたものであり,歴史的な意義を有する。ところで,液体との界面でもうひとつ重要なものがある。それは生体分子との界面である。この問題に関して,昨年度,極めて興味深い結果が得られた。すなわち,蛋白質を水に浸して3次元RISM計算を行ったところ,蛋白質周辺だけではなく,蛋白質内部の空隙内に閉じ込められた水分子の分布が「観測」されたのである。しかも,その位置はX線で決定されたものとほぼ完全に一致していた。この結果は統計力学理論が蛋白質の内部水の位置を決定できたという歴史的な意義を有するだけではない。それは生体分子が営む様々な機能において本質的なプロセスである「分子認識」に対して,液体の統計力学が極めて有効であることを意味する。例えば,酵素反応を考えてみよう。酵素反応において基質分子同士やそれと酵素との電子のやりとりが重要であることは論をまたない。しかしながら,「電子のやりとり」ができるためには基質分子は酵素の反応ポケットに取り込まれなければならない。また,反応後には反応生成物が反応ポケットから吐き出されなければならない。しかしながら,これらのプロセスは反応ポケット内に存在する水分子の酵素に対する親和力(自由エネルギー)との競争関係で行われるのである。すなわち,酵素反応においては酵素(反応ポケット)の基質分子に関する「分子認識」が反応性や反応速度にとって本質的意味をもつ。今回,水に対して得られた結果は生体分子による基質やリガンドの「分子認識」過程に容易に一般化することができる。すなわち,溶媒を「水」だけではなく水と基質分子を含む「溶液」に拡張するのである。この溶液系に対して3次元RISMの解析を行うも,基質の酵素に対する親和力が水のそれに勝っていれば反応ポケット内に基質分子の分布を観測するだろう。これは「分子認識」以外の何者でもない。

本研究グループでは,今後,この方法を酵素反応,生体分子によるリガンドの結合,イオンチャネル,など広範な問題に応用していく計画である。

米 満 賢 治 (助 教 授) (1996 年 2 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 光誘起イオン性中性相転移における鎖間相互作用とコヒーレンス
- b) 1次元強相関電子系における光誘起ダイナミクス
- c) 有機導体の電荷秩序転移におけるクーロン相互作用と電子格子相互作用の協力効果
- d) 中性イオン性量子相転移近傍の量子常誘電性と電荷移動揺らぎ
- e) 有機電荷移動錯体と金属の界面を通じた電荷輸送における電子相関効果

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 交互積層型電荷移動錯体TTF-CAの光誘起相転移についてこれまで1次元モデルでダイナミクスを示したが、現実の物質には鎖間相互作用がある。イオン性相での鎖間引力が相関や格子定数の挙動に本質的な役割を果たしている。そこで鎖間相互作用を取り入れた拡張パイエルス・ハバードモデルの時間依存シュレディンガー方程式を解き、相転移ダイナミクスを調べた。イオン性相を照射すると電荷移動が光密度に対して閾値を示すのに対し、中性相を照射すると線型挙動を示すことは、孤立鎖と同様だった。前者ではモット絶縁体における電子相関のためになかなか動き出せない電子が閾値を越えて一斉に動く。後者ではバンド絶縁体における電子の運動が個別的で協調性を持たない。鎖間相互作用の大きさによって、光誘起イオン性中性相転移の動的挙動が大きく異なることもわかった。弱結合の場合、それぞれの鎖が初期格子揺らぎに依存して異なる光密度で相転移を開始するために、中途半端な光密度ではイオン性鎖と中性鎖が混在した終状態になる。TTF-CAにおけるような強結合の場合、最初中性ドメイン形成は周囲のイオン性背景により抑制される。しかし一度中性ドメインが形成されると周囲にも中性ドメインを作ってこれらが位相をそろえて成長し、全体が中性になって終わる。実験で観測される巨視的相境界のコヒーレント運動には十分に強い鎖間相互作用が必要なことがわかった。
- b) 遷移金属(M)とハロゲン(X)が交互に並んだ1次元ハロゲン架橋金属錯体(MX鎖)は、M=Niの場合、電子相関に由来するモット絶縁体である。光照射直後の光学伝導度に金属的なドルーデ成分が観測されている。1次元ハバードモデルを厳密対角化してこの光誘起金属相を調べた。モット絶縁体を光照射するとホロンとダブロンとよばれる2種類のキャリアが生成され、それらが系を自由に動きまわることによって金属的な性質が現われた。このホロン・ダブロン光生成は化学ドーピングによるキャリア注入と極めて類似していることを明らかにした。電子相関が弱いM=Pdの場合、CDW転移により並進対称性が破れてバンド絶縁体になるが、光を照射しても絶縁体のままである。Ni錯体とPd錯体の違いを説明するために電子間クーロン相互作用を最近接Mサイト間まで取り入れた1次元拡張ハバードモデルを用いて理論的解析を行った。M=Pdの場合は最近接サイト間クーロン相互作用が光生成キャリア間引力として強く作用するために励起子を形成して電流の流れにくい状態を作る。M=Niの場合は光生成キャリア間引力効果が相対的に弱くなるために金属状態を維持できる。この効果の違いはPd錯体とNi錯体における電子相関の強さの違いに起因した。
- c) バンド充填率が1/4の2次元有機導体で電荷秩序転移の研究が進んでいる。電荷整列状態が常磁性を示すため電子間相互作用が主役であることが明らかだが、転移は不連続で結晶構造に敏感である。そこで拡張ハバードモデルの

基底状態を厳密対角化により求めつつ、電子格子相互作用の効果を調べた。型で強い電荷不均化が知られている結晶の低対称構造に基づいた分子軌道重なりを用いると、高対称構造に基づいたものよりも弱いクーロン相互作用で電荷整列が起こる。また、適当な電子格子相互作用を用いれば、低温構造を仮定しなくともその構造がほぼ再現できることがわかった。このような電子間と電子格子間の相互作用の協力効果は、電荷秩序に有利な電荷揺らぎとスピン揺らぎを増強することにより起こる。さて、型で電荷秩序転移における構造変化が小さいものについては、電子格子相互作用の効果も実際に小さい。これら格子効果の強さの傾向は最近の実験で観測された電荷融解の起こりにくさの傾向と一致している。

- d) 交互積層型電荷移動錯体DMTTF-QBr_nCl_{4-n}では組成や圧力により絶対零度で中性イオン性相転移が起きる。転移温度の圧力依存性とバレット公式的常誘電挙動から量子相転移とみなされている。一般に量子常誘電性は局所的な分極が量子揺らぎにより秩序化されないときに現れる。当該物質ではイオン性相において分極が現れるが、中性相においてのみ量子常誘電性が観測されている。この起源を考察するためにイオン性相の分極の向きを $S^z = +1$ と $S^z = -1$ で中性相を $S^z = 0$ で表し、量子ブルーム - エメリー - グリフィスモデルの平均場解を求めた。この擬1次元古典版はTTF-CAの強誘電および常誘電のイオン性相と中性相を再現する際の基礎となる。量子項のため電荷移動揺らぎが発生して電荷移動量は0でも1でもない中間の値をとる。その結果として、量子相転移点近傍の中性相でバレット公式的常誘電挙動が現れることがわかった。
- e) 有機電荷移動錯体結晶上に電界効果トランジスタを作成すると、その電流 - ゲート電圧特性は結晶の電子状態による。モット絶縁体であれば両極的特性が、バンド絶縁体であれば単極的特性が観測されている。この起源をチャンネルとソース / ドレイン電極を含め1次元化して考えた。界面での障壁形成に必要な静電ポテンシャルはポワソン方程式により求める。物質間の仕事関数差を考慮したハバードモデルの電流を計算し、この特性を再現した。しかしゲート電極は絶縁膜をとおしてチャンネルに効果を及ぼすので、ポワソン方程式の境界条件として扱うには限界がある。もしチャンネルとソース / ドレイン電極の界面が本質的であればゲートをはずし、2つの電極にそれぞれ仕事関数の大きく異なる別の金属を使えばよい。この電流 - 電圧特性を調べれば、電子相関と界面障壁の絡み合いをみることができる。実際に結晶がバンド絶縁体のときのみ整流作用が得られることが実験で観測され、理論計算でも再現してこれを実証できた。モット絶縁体の場合、界面での障壁が高くて後方散乱が強くなるに応じて、結晶中のバンド充填率が半分からずれてウムクラップ散乱が弱くなる。その結果、電圧の符号でなく絶対値に応じた電流が流れることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, "Mechanism of Ambipolar Field-Effect Carrier Injections in One-Dimensional Mott Insulators," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2544–2553 (2005).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, "Photoinduced Metallic Properties of One-Dimensional Strongly Correlated Electron Systems," *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2671–2674 (2005).

M. INDERGAND, Y. YAMASHITA, H. KUSUNOSE and M. SIGRIST, "Effective Interaction between the Interpenetrating Kagome Lattices in Na₄CoO₂," *Phys. Rev. B* **71**, 214414 (19 pages) (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Dynamics in Organic Charge-Transfer Complexes,” *J. Lumin.* **112**, 279–282 (2005).

J. KISHINE, T. OHARA, T. LUTY and K. YONEMITSU, “Interchain Coulomb-Lattice Relaxation and Multicriticality in Charge-Transfer Organic Complexes,” *Synth. Met.* **154**, 257–260 (2005).

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics and Nonequilibrium Characteristics in Quasi-One-Dimensional Electron Systems: Mott Insulators vs. Band Insulators,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 30–37 (2005).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, “Optical Responses of Photoexcited States in the One-Dimensional Ionic Hubbard Model,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 183–188 (2005).

Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU, “Quantum Ising Model Coupled with Conducting Electrons,” *J. Phys.: Conf. Series* **21**, 232–236 (2005).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO, T. SAKAI and K. YONEMITSU, “Field-Induced Phase Transitions and Long-Range Orders in the $S = 1/2$ Spin Bond-Alternating Chain with Frustrating Interaction,” *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **74**, 63–66 (2005).

A. MATSUO, K. HOSOKAWA, Y. NARUMI, K. OKUNISHI, N. MAESHIMA, T. ASANO, Y. AJIRO, N. ISHIDA, T. NOGAMI and K. KINDO, “Effect of Staggered Field on the Magnetization Process of $S = 1/2$ Antiferromagnetic Chains,” *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **159**, 158–162 (2005).

K. UEDA and Y. YAMASHITA, “Magnetism in Strongly Correlated and Frustrated Systems,” *Physica B* **359**, 626–632 (2005).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「分子集合体の協調的電荷移動と非平衡物性」, 平成16年度第2期菅野シンポジウム, 東京大学駒場キャンパス, 2005年3月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Dynamics and Nonequilibrium Characteristics in Quasi-One-Dimensional Electron Systems: Mott Insulators vs. Band Insulators,” Second International Conference on Photo-induced Phase Transitions; Cooperative, Nonlinear and Functional Properties, Rennes (France), May 2005.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Neutral-Ionic Transition Dynamics in Quasi-One-Dimensional Electron-Lattice Systems: Effects of Interchain Interactions,” International Symposium on Molecular Conductors—Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions—, Hayama (Japan), July 2005.

前島展也, 「フラストレートした擬一次元系の磁場誘起非整合秩序」, 日本物理学会 2005年秋季大会 シンポジウム「低次元量子スピン系の新しい非整合秩序 スピンのスーパーソリッド」, 同志社大学京田辺キャンパス, 2005年9月.

K. YONEMITSU, “Mechanism of Ambipolar Field-Effect Transistors on One-Dimensional Organic Mott Insulators,” The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会名古屋支部委員 (1996-97, 98-2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000-01).

日本物理学会領域(分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003-04).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998-99).

B-10) 外部獲得資金

重点領域研究(公募研究), 「半充填近傍のスピンギャップと束縛対生成に対するフォノンの効果」, 米満賢治 (1996年).

重点領域研究(公募研究), 「微小磁性体中の束縛された電子の運動と伝導性, トンネル現象の研究」, 米満賢治 (1997年).

奨励研究(A), 「二バンド系における強相関電子相と次元クロスオーバー」, 米満賢治 (1998年-1999年).

基盤研究(C), 「低次元分子性導体の電荷秩序と絶縁機構, 光誘起非線型ダイナミクス」, 米満賢治 (2000年-2002年).

基盤研究(C), 「分子性物質の光誘起相転移と非平衡秩序形成」, 米満賢治 (2003年-2006年).

特定領域研究(計画研究), 「極限環境下の分子性導体における集団的な電荷ダイナミクスの理論」, 米満賢治 (2003年-2007年).

産学連携等研究費(NAREGIナノ磁性班), 「分子性物質におけるナノ構造からの非平衡相転移と電子物性」, 米満賢治 (2003年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子性物質を平衡状態から遠くにもっていったときの現象を理論的に研究している。そのうち光誘起相転移については、時間分解能の飛躍を伴った実験技術の進歩とともに、古典統計モデルによる確率論的時間発展から遍歴電子モデルによる決定論的時間発展へと理論的にも進展してきた。さらに物質及び電子状態に応じてかなり定量的に解析できるようになった。この中で今後飛躍的な進展が望める課題として、電子相関効果が特徴的に現れる1次元電子系における励起子効果や格子効果と光照射後超高速応答・緩和現象、広い時間スケールでの電荷揺らぎと電荷秩序化が観測されている2次元電子系における長距離クーロン相互作用と電子格子相互作用の協力効果と低温結晶構造及び光誘起電荷融解・臨界緩和現象、量子相転移近傍の光誘起巨大応答と量子臨界性の関連性などを挙げている。非線型感受率を通して初めて低次元有機導体とペロブスカイト酸化物における量子臨界性を統一的に理解できると考えている。これらとは別に、分子性物質と金属界面を通じた電荷輸送における電子相関と集団運動の問題を、緩和過程から明らかにする。

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授) (2000 年 11 月 1 日着任)

A-1) 専門領域 : 分子分光學、物理化学

A-2) 研究課題 :

- a) 近接場光学的手法による超高時間空間分解分光システムの構築
- b) メソスコピックな構造を持つ分子集合体の構造とダイナミクスの観測
- c) 金属微粒子の素励起波動関数のイメージングと微粒子内ダイナミクスの観測
- d) 金属微粒子及びその凝集体 配列体における電場増強効果

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子・分子集団におけるナノメートルオーダーの空間的挙動と(超)高速ダイナミクスを探るための近接場時間分解分光装置の製作と試料の測定を行っている。近接場光学顕微鏡はファイバプローブ方式による市販装置のパーツを改造したものと、閉回路制御方式のピエゾステージを用い、高い位置再現性・安定性を備えた自作装置を用いている。これらにフェムト秒Ti:sapphireレーザー等、ダイナミクス計測に必要な装置群を組み合わせ測定を行う。現時点で光学像の横方向空間分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。時間分解測定は、主として単一波長の時間分解吸収相関法で行っているが、検出光にフォトニッククリスタルファイバーで単色フェムト秒パルスブロードバンド光に変換し(パルス幅sub-ps ~ psレベル)、それを利用する二波長実験も可能となっている。また研究対象の拡大を念頭に、広帯域波長可変超短パルスレーザー光を得るため、同期励起光パラメトリック発振器を製作中である。更に、時間分解能の飛躍的な向上を目指し、空間位相変調器による分散補償を導入した装置を構築中である。
- b) 上述の装置を用いて、試料の測定と解析を行っている。所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、自己組織化膜を形成するポルフィリン化合物、LB膜を生成するポリジアセチレン系化合物に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。ポルフィリン自己組織化膜では、自己組織化膜がクロモフォアのH会合体の単分子層(或いは数分子層以下)からなっていることを明らかにした。鎖状ポルフィリンでは、鎖内の長距離エネルギー移動を示唆する結果を得たが、解析中である。ポリジアセチレンLB膜では、膜の色相の差によるモルフォロジーの違いを分光学的に検討中である。
- c) 各種形状金属微粒子の分光及びダイナミクスの測定を、単一微粒子内で空間を分解して行っている。ロッドや三角プレート状の貴金属微粒子の近接場分光測定により、プラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応するイメージが得られることを示した。また光の波長やロッドのサイズにより、共鳴するモードが異なり、得られるイメージも対応して変化することを示した。この結果は、光学測定で波動関数の可視化を行ったという意義のみならず、ロッド全体にわたるコヒーレンスの存在や、双極子禁制遷移の局所励起による実現といった面においても意味があると考えられる。波動関数の可視化に関連して、近接場光学測定におけるプローブの影響に関する、実験的な系統的検討をも行っ

ており、機構内の理論研究者との共同研究を予定している。超高速時間分解測定では、微粒子内の位置によって全く緩和のスキーム(特に電子-格子緩和過程)が異なることを見いだしているが、その効果の一部は電子温度の上昇による光子状態密度の変化として解釈できることがわかりつつある。

- d) 貴金属微粒子を凝集・配列した試料の近接場領域での光学的性質に関する研究を、所外との共同研究で行っている。また微粒子と周囲のクロモフォアとなる分子との相互作用に関しても研究している。球状微粒子凝集体では以前から、微粒子間の空隙に強い電場増強がありそれが単分子レベルの表面増強ラマン散乱にかかわることが理論的に提案されている。今回これらのことを近接場イメージによって明確に実証することに成功した。

B-1) 学術論文

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Near-Field Optical Imaging of Plasmon Modes in Gold Nanorods," *J. Chem. Phys.* **122**, 154701 (5 pages) (2005).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Near-Field Two-Photon Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes," *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214–13220 (2005).

J. K. LIM, K. IMURA, T. NAGAHARA, S. K. KIM and H. OKAMOTO, "Imaging and Dispersion Relations of Surface Plasmon Modes in Silver Nanorods by Near-Field Spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.* **412**, 41–45 (2005).

T. NAGAHARA, K. IMURA, H. OKAMOTO, A. OGURO and H. IMAHORI, "Morphological and Spectroscopic Properties of Thin Films of Self-Assembling Amphiphilic Porphyrins on Hydrophilic Surface as Revealed by Scanning Near-Field Optical Microscopy," *J. Phys. Chem. B* **109**, 19839–19844 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAGAHARA, K. IMURA and H. OKAMOTO, "Pump-probe near-field optical microscopy of molecular aggregates using supercontinuum," *Ultrafast phenomena XIV*, Springer, pp. 434–436 (2005).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, "Ultrafast near-field microscope imaging of electron and phonon relaxation in single gold nanoparticle," *Ultrafast phenomena XIV*, Springer, pp. 655–657 (2005).

B-3) 総説、著書

井村考平、永原哲彦、岡本裕巳、「金ナノロッドのプラズモンモードイメージングとダイナミクス」, *応用物理* **74**, 492–496 (2005).

岡本裕巳、「『近接場』の光で見えてきたナノの世界」, *総研大ジャーナル No. 8*, 10–12 (2005).

岡本裕巳、「第2版 標準化学用語辞典」, 日本化学会編, 丸善 (2005)(分担執筆)

岡本裕巳、「レーザー」, 「非線形光学過程」, 「時間分解赤外分光 - ピコ秒 ~ フェムト秒の時間分解測定」, 第5版実験化学講座9 物質の構造 I 分光 上, 丸善, pp. 21–41, 459–464 (2005).

岡本裕巳、「光で分子の一瞬をとらえる」, 「分子科学者がいどむ12の謎」, 分子科学研究所編, 化学同人, pp. 79–95 (2005).

岡本裕巳、「光ナノ計測」, 「光科学研究の最前線」, 光科学研究の最前線編集委編, 強光子場科学研究懇談会, pp. 94–95 (2005).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Nanometric wavefunction imaging and dynamics by near-field spectroscopy,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

岡本裕巳, 「動的近接場分光法と波動関数イメージング」, エクストリームフォトンクス研究, 和光, 2005年4月.

岡本裕巳, 「近接場光学による励起状態の波動関数のイメージング」, Imaging Science 第一回シンポジウム, 岡崎, 2005年8月.

井村考平, 「貴金属微粒子の近接場分光」, 先端的レーザー分光の若手シンポジウム, 和光, 2005年11月.

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Wavefunction imaging and dynamics of gold nanorods by near-field spectroscopy,” 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

井村考平, ナノオブティクス賞 (2005).

井村考平, 分子構造総合討論会奨励賞 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会 トピックス小委員会委員 (1993-1996).

日本分光学会 編集委員 (1993-2001).

日本分光学会 東海支部幹事 (2001-).

日本化学会 東海支部常任幹事 (2003-2005).

分子科学研究会 事務局 (2004-).

学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Okazaki), Local Executive Committee (2001).

その他

スーパーサイエンスハイスクール(愛知県立岡崎高等学校)活動支援 (2003, 2004).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学大学院理工学研究科, 「COE量子ナノ物理学 特論」, 2005年6月.

B-10)外部獲得資金

基盤研究(C),「超高時間分解指紋領域赤外分光法による電子励起状態の特異な分子構造の研究」,岡本裕巳(1997年-1998年).

萌芽的研究,「近接場光学による液相の励起状態ダイナミクス観測の可能性」,岡本裕巳(1999年).

分子科学研究奨励森野基金,「高速ダイナミクス解明のための分光手法の開発と応用」,岡本裕巳(1999年).

基盤研究(B),「電荷分離した励起状態の分子構造とダイナミクス:ピコ秒赤外分光法による研究」,岡本裕巳(1999年-2000年).

基盤研究(B),「動的近接場分光法による励起伝播ダイナミクスの分子科学」,岡本裕巳(2004年-).

若手研究(B),「メソスコピック領域における金微粒子を用いた空間的エネルギー伝播の直接観測」,井村考平(2004年-).

倉田奨励金,「時空間コヒーレンス観測に向けた超高速近接場分光システムの開発」,岡本裕巳(2005年).

萌芽研究,「近接場分光法による素励起の波動関数イメージング」,岡本裕巳(2005年-).

特定領域研究(極微構造反応),「極微構造における素励起の時空間コヒーレンスの超高時間分解近接場分光」,岡本裕巳(2005年-).

C) 研究活動の課題と展望

2~3年前に我々の研究室での基本的な静的・動的近接場分光装置がほぼ完成し,その後メソスコピックな分子系・微粒子系に関する研究がかなり進展しつつあると感じている。有機分子系では所内外との共同研究も数件行い,それぞれ他の方法では得難い情報が引き出せたと考えている。今後もこのような方向を一つの軸として行く考えである。また金属微粒子に関しては波動関数をイメージし,時間変化を追跡すると言う新たな方向を打ち出す事ができ,その初期の研究フェーズ(手法と現象の確立)はほぼ終了したと思われる。これをさらに発展させることが今後の研究の方向の今一つの軸と考えており,既に一部次の段階に研究を進めつつある。一つには,波動関数イメージングを位相情報(符号)を含めて観察する手法に発展させる。また時間分解近接場分光の手法に関して,新技術を導入して格段の時間分解能の向上を目指す。これらによって励起直後の励起のコヒーレントな空間伝播や緩和の空間挙動の研究を行いたい。コヒーレンス消失後の散逸的な過程を時空間領域で研究するには,近接場下での熱的分光法も必要になると考えており,この方向でも実験方法の開発を進める。最近,これらの研究を進める中で,近接場分光法の基本的な特性がこれまで十分明確になっていないことが判ってきた。このような問題を解決しながら研究を進める必要がある(この点については,所外との共同研究を計画中である)。一方,これまでの金属微粒子の研究によって,金属微粒子の新たな性質・機能の可能性を見いだしつつあり,それらを発展させる方向も視野に入れたい。それらをすべて実現するにはマンパワーの不足を解決する事も重要な課題である。

分子動力学研究部門

横山利彦(教授)(2002年1月1日着任)

A-1) 専門領域：X線分光学、表面物性

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性・磁気光学Kerr効果・磁化誘起第二高調波発生法などの分光学的手法を用いた磁性薄膜・ナノワイヤの表面分子化学的磁化制御の検討

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノスケール磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し、基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。特に、薄膜表面を分子吸着などで化学的に修飾することで磁気特性が劇的に改質されること(例えば、スピン再配列転移が生じるなど)に注目し、実験室における磁気光学Kerr効果(MOKE)やUVSOR-II BL4Bを用いたX線磁気円二色性法(XMCD)により検討を行ってきた。今年度は、これらに加えて、フェムト秒パルスレーザーを用いた表面界面の磁性を効果的に測定できる磁気第二高調波発生法(MSHG)システムを完成させた。MOKE、XMCD、MSHG法を用いて、Fe/Ni/Cu(001)薄膜における4次の直接交換相互作用の実測(4次の直接交換相互作用はこれまで例がないと思われる)Fe/Ag(001)薄膜へのO₂、NO、H₂吸着によるスピン再配列転移と垂直磁化不安定化の吸着種依存性、Co/Pd(111)薄膜へのCO、NO吸着によるスピン再配列転移と垂直磁化安定化機構、Cu単結晶ステップ表面上のCo薄膜の一軸異方的磁性、Fe/Cu(001)薄膜へのK吸着効果による磁化増大などに関して検討した。さらに、来年度完成に向けて、現在0.3 T、100 K程度の性能のXMCD測定系に、超高真空仕様超伝導磁石を導入し、7 T、2 Kでの測定が可能となるよう大改造を行っている最中である。

B-1) 学術論文

D. MATSUMURA, T. YOKOYAMA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA and T. OHTA, "CO Induced Spin Reorientation Transition of Co/Pd(111) Studied by XMCD and XPS," *Phys. Scr.* **T115**, 583–585 (2005).

K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, T. YOKOYAMA, D. MATSUMURA, H. ABE, H. WATANABE and T. OHTA, "Direct Observation of Magnetic Depth Profile with a Depth-Resolved X-Ray Magnetic Dichroism Technique," *Phys. Scr.* **T115**, 1035–1037 (2005).

K. AMEMIYA, E. SAKAI, D. MATSUMURA, H. ABE, T. OHTA and T. YOKOYAMA, "Spin-Reorientation Transition of Ni/Cu(100) and CO/Ni/Cu(100): Separation of the Surface and Bulk Components of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Spectrum," *Phys. Rev. B* **71**, 214420 (7 pages) (2005).

T. NAKAGAWA, H. WATANABE and T. YOKOYAMA, "Opposite Spin Reorientation Transitions Driven by a Magnetic Orbital Moment: Ultrathin Ni Films on Cu Surfaces," *Phys. Rev. B* **71**, 235403 (5 pages) (2005).

M. MITSUMI, H. GOTO, S. UMEBAYASHI, Y. OZAWA, M. KOBAYASHI, T. YOKOYAMA, H. TANAKA, S. KURODA and K. TORIUMI, "A Neutral Mixed-Valent Conducting Polymer Formed by Electron Transfer between Metal d and Ligand π Orbitals," *Angew. Chem., Int. Ed.* **117**, 4164–4168 (2005).

X. -D. MA, T. YOKOYAMA, T. HOZUMI, K. HASHIMOTO and S. OHKOSHI, “Electronic States and Local Structures of the Photomagnetic Cu-Mo Cyanides $\text{Cu}_2\text{Mo}(\text{CN})_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_{0.5}\text{Cu}_{1.75}\text{Mo}(\text{CN})_8\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ Studied by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **72**, 094107 (6 pages) (2005).

T. NAKAGAWA, H. WATANABE and T. YOKOYAMA, “Effect of Adsorbate Carbon on Spin Reorientation Transitions in Cu-Capped Ultrathin Ni Films on Cu(001),” *Surf. Sci.* **599**, 262–269 (2005).

B-4) 招待講演

横山利彦, 「磁性薄膜の表面化学的磁化制御」, 第28回日本応用磁気学会学術講演会シンポジウム分子スピンの新しい機能性の発現を目指して, 宜野湾, 2004年9月.

T. YOKOYAMA, “Control of magnetism of ultrathin metal films by means of surface chemical modification,” Post Conference of International Conference on Molecular Magnets, Tsukuba (Japan), October 2004.

横山利彦, 「ナノスケール磁性体の表面化学的磁化制御と評価 磁化誘起第二高調波発生法とその応用例」, Post Conference of International Conference on Molecular Magnets, Nasu (Japan), September 2005.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員 (2003.1-).

Executive Committee member of the International XAFS Society (2003.7-).

日本化学会関東支部幹事 (1999.3-2001.12).

日本XAFS研究会幹事 (2001.1-).

日本放射光学会評議員 (2004.1-2005.12).

日本放射光学会幹事 (2005.1-).

学会の組織委員

第11回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000.8).

XAFS討論会プログラム委員 (1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005).

日本放射光学会年会組織委員, プログラム委員 (2005).

学会誌編集委員

日本放射光学会編集委員 (2000.9-2002.8, 2004.1-).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005.1-).

科学研究費の研究代表者、班長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003-2006).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院工学研究科, 「量子エネルギー工学特別講義」, 2005年10月-2006年3月.

B-10)外部獲得資金

基盤研究(C)(2),「バルク及び表面融解のミクロスコピックな検討」, 横山利彦 (1997年-1998年).

基盤研究(B)(2),「エネルギー分散型表面XAFS測定法の開発」, 横山利彦 (1999年-2001年).

基盤研究(A)(2),「表面磁気第二高調波発生法による磁性ナノ薄膜・ナノワイヤの表面化学的磁化制御の検討」, 横山利彦 (2003年-2005年).

特定領域計画研究,「ナノスケール薄膜・ワイヤ・クラスターの表面化学的磁化制御と評価」, 横山利彦 (2003年-2006年).

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を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜の磁気的性質が分子吸着などの表面化学的な処理により劇的に変化する新しい現象の発見とその起源の解明を目指す。さらに薄膜にとどまらず、ナノワイヤ・ナノドットの磁気特性とその分子科学的制御に迫りたい。実験手法としては、超高真空表面磁気光学Kerr効果法、X線磁気円二色性法(UVSOR利用)、磁気的第二高調波発生法(フェムト秒Ti:Sapphireレーザー使用)、極低温超高真空走査トンネル顕微鏡を導入している。また、来年度の完成に向けて、X線磁気円二色性法システムの電磁石を現在の常伝導(最大0.3 T)から超伝導(最大7 T)に大改造する。さらに、2005年度において、紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見した。これに基づき、新規課題として、これまで全く報告のない波長可変紫外レーザーを用いた磁気円二色性光電子顕微鏡を開発し、超高速時間分解も視野に入れた発展を計画している。

小澤 岳 昌 (助教授)(2005 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分析化学、生物物理

A-2) 研究課題：

- a) 発光タンパク質を利用したタンパク質オルガネラ移行の低侵襲的動態解析法に関する研究
- b) 細胞内オルガネラ局在タンパク質の網羅的同定法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生きている動植物個体内では、生体分子の濃度あるいは活性がダイナミックに変動し、相互にネットワークを構築して細胞そして個体としての高次機能を発現している。この生体分子の機能を解析するためには、生きた動植物個体に低侵襲的な“生体分子イメージング”のための基盤技術が必要である。我々は、タンパク質再構成系というペプチド結合の切断と再連結に基づくレポータータンパク質を開発し、タンパク質間相互作用や細胞内タンパク質の動態を検出するプローブ開発を進めてきた。本年度は発光タンパク質の一つ *renilla luciferase* (*Rluc*) の切断位置を決定し、split *Rluc* がスプライシング現象により再構成され、発光能が回復することを見出した。Split *Rluc* を用いて、標的タンパク質が細胞核内に移行した時、*Rluc* がスプライシングにより再構成し、発光検出可能なプローブを開発した。このプローブを用いて、ストレスによるグルココルチコイドリセプターの核内移行、タンパク質のリン酸化やコレステロール濃度変化によるタンパク質核内移行検出法を開発した。
- b) 真核細胞の重要な特色の一つは、膜で囲まれた細胞内オルガネラが存在することである。オルガネラは高次機能を有するタンパク質を膜内に取り込み、オルガネラ特有の機能を発揮する。このオルガネラの機能を解明するためには、オルガネラに含まれるタンパク質を網羅的に同定することが必要である。本年度は、細胞内小胞に輸送されるタンパク質を網羅的に確度良く同定する方法の開発に成功した。100万種以上の遺伝子ライブラリーから細胞内小胞に移行するタンパク質のみを高速スクリーニングできることを実証した。1,300クローンの遺伝子解析を行い、既知の細胞内小胞移行タンパク質に加え、27種の新規細胞内小胞移行タンパク質を同定した。開発した方法はペルオキシソームや核等他の細胞内オルガネラにも応用可能な一般性を有する。

B-1) 学術論文

S. B. KIM, T. OZAWA and Y. UMEZAWA, “Genetically Encoded Stress Indicator for Noninvasively Imaging Endogenous Corticosterone in Living Mice,” *Anal. Chem.* **77**, 6588–6593 (2005).

S. B. KIM, R. TAKAO, T. OZAWA and Y. UMEZAWA, “Quantitative Determination of Protein Nuclear Transport Induced by Phosphorylation or by Proteolysis,” *Anal. Chem.* **77**, 6928–6934 (2005).

S. B. KIM, T. OZAWA and Y. UMEZAWA, “A Genetically Encoded Indicator for Assaying Bioactive Chemicals that Induce Nuclear Transport of Glucocorticoid Receptor,” *Anal. Biochem.* **347**, 213–220 (2005).

T. OZAWA, K. NISHITANI, Y. SAKO and Y. UMEZAWA, “A High-Throughput Screening of Genes that Encode Proteins Transported into the Endoplasmic Reticulum in Mammalian Cells,” *Nucleic Acids Res.* **33**, e34 (2005).

T. OZAWA, “Methods of Analysis for Protein Dynamics in Living Cells Based on Protein Splicing,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 739–751 (2005).

B-3) 総説、著書

T. OZAWA and Y. UMEZAWA, "Inteins for Split-Protein Reconstitutions and Their Applications," in *Nucleic Acids and Molecular Biology*, M. Belfort, ed., Springer-Verlag, Berlin, **Vol.16**, 307–323 (2005).

Y. UMEZAWA, T. OZAWA, M. SATO, H. INADERA, S. KANEKO, M. KUNIMOTO and S. HASHIMOTO, "Methods of Analysis for Chemicals that Disrupt Cellular Signaling Pathways: Risk Assessment for Potential Endocrine Disruptors," *Environ. Sci.* **12**, 49–64 (2005).

小澤岳昌,「ミトコンドリア局在タンパク質を同定するプローブ分子」, 化学測定の辞典 梅澤喜夫編 朝倉書店 (2005) .

B-4) 招待講演

小澤岳昌,「プロテインスプライシングを用いた新規発光タンパク質の創出とバイオセンシング」, 第5回コンビナトリアル・バイオエンジニアリング研究会, 大阪, 2005年1月.

小澤岳昌,「プロテインスプライシングを用いたタンパク質再構成システムについて」, 第7回生命化学研究会シンポジウム, 仙台, 2005年1月.

小澤岳昌,「プロテインスプライシングを利用した新規リポータータンパク質の開発とその応用」, 第125年会日本薬学会, 東京, 2005年3月.

小澤岳昌,「プロテインスプライシングが拓く生体分子の時空間解析法」, 第18回九州分析化学若手の会春の講演会, 福岡, 2005年5月.

小澤岳昌,「発光プローブを用いた分子イメージングの新たな展開」, 第15回バイオイメージング学会学術総会, 東京, 2005年10月.

小澤岳昌,「スプリットルシフェラーゼを用いた生体内分子イメージング」, 日本分子生物学会第28回年会, 福岡, 2005年12月.

B-6) 受賞、表彰

小澤岳昌, 日本化学会進歩賞 (2004).

小澤岳昌, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2005).

B-6) 学会および社会的活動

学会の組織委員

東京コンファレンス2004実行委員 (2004).

日本化学会年会プログラム編成委員(2004-).

B-10)外部獲得資金

住友財団基礎科学研究助成,「蛍光共鳴エネルギー移動による細胞内蛋白質間相互作用の可視化と細胞機能発現の解析」, 小澤岳昌 (1998年-2000年).

笹川科学研究助成,「インシュリン情報伝達系に基づく生理活性物質の化学選択性評価法の研究」, 小澤岳昌 (1999年-2000年).

日産科学振興財団奨励研究,「糖輸送蛋白質の蛍光プローブによる可視化に関する研究」, 小澤岳昌 (1999年-2001年).

奨励研究(A),「インシュリン情報伝達系に基づく生理活性物質の化学選択性評価法の創製」,小澤岳昌(1999年-2001年).
武田科学振興財団一般研究奨励,「新規蛍光プローブ分子を用いた細胞内タンパク質ネットワークの網羅解析法」,小澤岳昌(2002年-2004年).

若手研究(A),「プロテインプライシング反応を利用した機能性プローブ分子の開発と応用」,小澤岳昌(2003年-2006年).
科学技術振興機構さきかけ研究,「タンパク質のオルガネラ移行と遺伝子発現の非侵襲的時空間解析法の確立」,小澤岳昌(2003年-2006年).

旭硝子財団奨励研究助成,「動物個体内での遺伝子発現を時空間解析する光プローブの開発」,小澤岳昌(2004年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

蛍光・発光タンパク質のペプチド結合の切断と再連結を利用したタンパク質再構成系は,未知の生命現象を解明するための新たな基盤技術として,多くの応用可能性を有している。このタンパク質再構成系を更に展開し,新たな生体分子を標的とした機能性蛍光・発光タンパク質レポーターを開発する。開発するレポーターを用いて,動物個体に低侵襲的な生体分子イメージングを可能にする。生体分子及び生体内現象は際限なく存在するため,ターゲットとしての重要性,一般性,プローブ開発における独創性や実現可能性を総合的に判断し,標的分子を特定しその分子イメージング法の確立を目指す。平成17年12月よりグループに加わった竹内助手とともに,植物個体の分子イメージングのための基盤技術を新たに開発する。

3-4 電子構造研究系

基礎電子化学研究部門

西 信 之 (教授) (1998年4月1日着任)

A-1) 専門領域：クラスター化学、電子構造論、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 炭素 - 金属ハイブリッドナノ構造体の創成 (遷移金属アセチリド化合物を用いて炭素被覆ナノ金属ワイヤー、磁性ナノロッドを作る。)
- b) 還元法による電子系マトリックス中の金属ナノシート、ナノ粒子の生成とその機構。金属プラズモン励起によるナノ粒子間の相互作用
- c) 超高速分光法によるフォトクロミック反応、光異性化反応ダイナミクス
- d) 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
- e) 液体中でのクラスター形成による局所構造の発生と“Micro Phase”の生成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

我々は物質がクラスターを単位として振る舞うことを明らかにすると共に、その有する特性を最大限に活かすための基礎研究を行っている。水素結合性分子集合系での気相クラスターの構造・反応・計算の仕事は、1980年代から続けているが、その決着は多くの場合精度の高い理論計算と実験との一致という道筋が決まった手法に依っており、東北大学、東京大学、九州大学との共同研究でこれを進めている。液相に於ける混合の問題、特にクラスター形成による局所構造の発生と2種の分子がクラスター集団レベルで初めて混合するという“Micro Phase”の生成を、分子間振動のラマン分光によって発見したが、今後は密度揺らぎに基づくレーリー散乱の裾の異常に注目して新しい展開を行おうとしている。

- a), b) 溶液中でのミクロな相分離は、実は、カーバイドのような多成分系にも見られる。これをその機構から明らかにし、積極的に利用してナノ構造体を構築しようというのが a), b) のテーマである。現在最も力を入れているのは、「光還元法による電子系マトリックス中の炭素 - 金属ハイブリッドナノ構造体の創成」というテーマで、有機 - 金属イオン性クラスター分子の結晶薄膜に光を照射し、電荷移動励起状態で有機陰イオンから金属陽イオンへの電子移動による中性化を実現すると、中性金属原子が集合してゆく。ある大きさ以上になると金属プラズモン励起状態を生成し、金属粒子の中で自由電子が発生し、光の電場によって双極子となり、この双極子同士が引き合って合体し、2次元に伸びたナノシートとなり、やがて厚さ10 nmから300 nmの大きな金属シートに成長するというものである。これは、熱励起が表面積最小の球状ナノ粒子を生じる現象と対照的であり、電場方向にシートの成長が見られる。紫外励起が有効であり、フォトマスクを用いたナノリソグラフにも成功している。即ち、未照射部分の結晶は溶媒によって除去されるが、光によって偏析した部分は溶媒に不溶であり有機部分は電子系で繋がった高分子となっている。この電子系で繋がった高分子は誘電体であり金属ナノシートとの界面で、表面プラズモンを生じる。ナノシートが光の波長よりはるかに短く、誘電体の中にこのようなシートが金属シートの厚さの2倍程度の間隔で分散したものの光学的性質にも興味もたれる。更に、ナノシートの合体成長過程をお得意の低振動数ラマン分光によって追跡し、その機構を探っている。表面プラズモンが関わるラマン散乱は強度の大きな増強があり、極めて有効なア

ブローチになりうる。

一方、約1 eVのバンドギャップを持つn型半導体のCu₂C₂ナノワイヤーの合成に成功したが、これに熱をかけて銅ワイヤーに炭素が被覆したナノケーブルの作成等にも成功した。このシステムの構造と電気伝導特性を理論計算と実験の対応をさせながら調べている。

また、磁性への興味から様々な遷移金属アセチリド化合物の合成と構造、磁気特性を調べ、光や熱による様々なナノ合金生成、炭素複合体生成とナノ構造の発生を調べている。このような複合体は、純金属粒子の欠点である保持力の大きな増加が見られ、スピン反転温度も極めて高くなるという特徴を持っている。

- c) ジアリルエテンを初めとする様々なホトクロミックシステムや光異性化を示す分子系のフェムト秒・ピコ秒時間分解スペクトルの観測を通じて、これらの反応のダイナミクスを調べている。主として九州大学、東京工業大学等との共同研究を主体としている。
- d) イオントラップトリプル四重極質量選別システムと、赤外・可視・紫外波長掃引レーザーシステムとを組み合わせ、質量選別された特定のクラスターに光を吸収させ、エネルギーが最終的には付着したアルゴン原子等を解離させることを利用して、クラスターの吸収スペクトルを測定している。得られたスペクトルと精密な理論計算によって得られたスペクトルを比べあわせて、構造決定を行っている。最近では金属イオンの水和構造の決定を行っている。東京大学、九州大学、広島大学および東北大学との共同研究が主体となっている。
- e) 混合系を中心とした液体の中のクラスター構造を、低振動数ラマン分光や液滴の断熱膨張による質量分析を中心に調べている。特に、溶質と溶媒のミクロな相分離状態について系統的な研究が行われている。

B-1) 学術論文

A. MURAOKA, Y. INOKUCHI, N. NISHI and T. NAGATA, "Structure of [(CO₂)_n(H₂O)_m]⁻ (*n* = 1–4, *m* = 1,2) Cluster Anions. 1. Infrared Photodissociation Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **122**, 094303 (2005).

K. WATANABE, A. KOKAJI, Y. INOKUCHI, I. RZEZNICKA, K. OHSHIMO, N. NISHI and T. MATSUSHIMA, "Orientation of Nitrous Oxide on Palladium (1 1 0) by STM," *Chem. Phys. Lett.* **406**, 474–478 (2005).

K. SAKOTA, C. OKABE, N. NISHI and H. SEKIYA, "Excited State Double Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer in the Gas Phase. 3. Reaction Mechanism Studied by Picosecond Time-Resolved REMPI Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **109**, 5245–5247 (2005).

J. NISHIJO, C. OKABE, J. BUSHIRI, K. KOSUGI, N. NISHI and H. SAWA, "Formation of Carbon-Encapsulated Metallic Nano-Particles from Metal Acetylides by Electron Beam Irradiation," *Eur. Phys. J. D* **34**, 219–222 (2005).

S. -Y. LEE, B. -H. BOO, H. -K. KANG, D. -G. KANG, K. JUDAI, J. NISHIJO and N. NISHI, "Reexamination of the Structures and Energies of Li₂C₂ and Li₄C₄," *Chem. Phys. Lett.* **411**, 484–491 (2005).

J. NISHIJO, K. KOSUGI, H. SAWA, C. OKABE, K. JUDAI and N. NISHI, "Water-Induced Ferromagnetism in Cobalt Acetylide CoC₂ Nanoparticles," *Polyhedron* **24**, 2148–2152 (2005).

K. JUDAI, J. NISHIJO, C. OKABE, O. OHISHI, H. SAWA and N. NISHI, "Carbon-Skinned Metallic Wires and Magnetic Nanocrystals Prepared from Metal Acetylides," *Synth. Met.* **155**, 352–356 (2005).

B-4) 招待講演

N. NISHI, "Microscopic Phase Separation in Binary Mixtures of Hydrogen-bonding Molecules," Indian Institute of Science Special Lecture, Bangalore (India), 2005年1月.

N. NISHI, "Carbon-skinned metallic wires and magnetic nanocrystals prepared from metal acetylides," 国際会議「Optical Probe 2005」, Bangalore (India), 2005年1月.

B-5) 特許出願

特許番号:3413491,「質量分析用インターフェース、質量分析計および質量分析方法」,西 信之(岡崎国立共同研究機構長),米国特許,特許番号:USPat. 6,620,624, 2000年.

特許番号:3733428,「磁気クラスター、磁気記録媒体、磁気クラスターの製造方法、および磁気記録媒体の製造方法」,西 信之(岡崎国立共同研究機構長), US Pat. Appl. 10/347,600, 2002年.

特願2004-026797,「遷移金属アセチリド化合物、ナノ粉末、および遷移金属アセチリド化合物の製造方法」,西 信之、小杉健太郎(自然科学研究機構長), 2004年.

特願2004-026839,「炭素被覆遷移金属ナノ構造体の製造方法、炭素被覆ナノ構造体パターンの製造方法、炭素被覆遷移金属ナノ構造体、及び炭素被覆ナノ構造体パターン」,西 信之、小杉健太郎(自然科学研究機構長), 2004年.

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会學術賞 (1997).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

Pacificchem2005 シンポジウム #110^o "Frontiers in Structural and Functional Studies of Atomic and Molecular Clusters and Nano-Particles" 組織委員長.

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

Chemical Physics Letters, member of Advisory Board (2005-2008).

科学研究費の研究代表者、班長等

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」総括責任者.

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2004.4-2005.3).

B-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学総合理工学部,「クラスターの科学」, 2005年11月17日.

B-10)外部獲得資金

基盤研究(B),「分子イオンクラスター蒸着法による高密度電荷集積と光刺激ダイナミクス」,西 信之 (1995年-1999年).

基盤研究(B),「水溶液中の特異なクラスター集合構造の発生と機能の発現」,西 信之 (1999年-2002年).

日本学術振興会未来開拓学術推進事業,「光によるスーパークラスターの創成とその光計測:単分子磁石の実現」,西 信之 (1999年-2004年).

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト,「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」,西 信之 (2002年-2006年).

基盤研究(B),「金属アセチリド化合物を用いたナノ複合金属炭素構造体の創成と構造科学」,西 信之 (2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

2004年にはナノレベルで金属原子と炭素原子のハイブリッド化合物をアセチリドとして実現し,更にこれを用いて金属原子結晶とグラファイトのような炭素層を接合し,金属に結合した皮革や炭素ナノチューブとして金属ワイヤーを包接することに成功した。2005年は,長年培ってきた励起3重項の長寿命と電荷移動状態励起による中性化反応,そしてクラスターの励起状態の性質に関する30年以上に亘る研究経験をナノの世界構築に最大限に活かした発見があった。電子顕微鏡の中に,金属ナノシートが光励起によってのみ出現するのである。溶液の世界で,水とアルコールがミクロスコピックな相分離をクラスターレベルで起こしていることを明らかにしてきたが,それと同じ熱力学的な理由から成分の偏析が起こり,熱では球状のナノ粒子が,光ではナノシートが生じ,異なった電子スペクトルを与えるのである。光の場合は,これら微小ナノシートが次々に集合して広い1枚のシートに合体してゆく。恐るべき光の場のなせる技である。フォトリソグラフで金属ナノ回路を大量生産することもできるが,電子系を含む誘電体ポリマーの中にナノシートがラメラ状に分散している初期の物質形態も大変興味深い。とにかく,まず様々な分光学的手法を動員してイメージング手法とカップルさせて,光子場におけるプラズモン励起状態粒子間の相互作用について研究を深めたい。更に,炭素と金属の系に珪素を入れ込んで有機物でも,金属でも,セラミックスでもない,しかし,いずれの性質をも具備した新しい高分子材料を開発してみたい。

電子状態動力学研究部門

大 森 賢 治 (教授)(2003 年 9 月 1 日 着任)

A-1) 専門領域：原子分子光科学、量子光学

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) 強光子場非線形過程の制御
- f) 高精度の化学反応制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の量子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。量子位相を操作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を照射すると、「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。この波束は複数の振動固有状態の重ね合わせであり、結合の伸び縮みに対応した古典的な運動をする。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サブ10アト秒レベルの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、オングストロームの空間分解能とフェムト秒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100%のコントラストで完全制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉を量子論的な重ね合わせ状態の検証に応用した。同様に、デコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団の回転位相緩和や固体中の光学コヒーレントフォノンの発生に伴うデコヒーレンスを検出する事に成功した。
- c) 光子場の位相情報を分子波束の量子位相として転写する分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サブ10アト秒レベルの精度で操作し、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、それぞれの光パルスの位相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任意に操作できることを実証した。
- d) 分子メモリーを量子コンピューターに発展させるためには、 ρ 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 ρ 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一分子量子コンピューターの可能性が示された。

- e) アト秒精度のコヒーレント制御法を、強光子場中の希ガス原子の越しきい値イオン化過程に応用する事に成功した。
- f) サブ10アト秒レベルの量子位相精度を達成したことによって電子励起状態を介した反応制御が可能になった。このような反応制御の第一段階として、3原子分子での高精度波束干渉実験の準備を進めている。多原子分子は複数の振動モードをもっているため、 ρ で開発した位相変調パルス発生装置とAPMを組み合わせたシンプルな波束干渉を用いて解離の分岐比を制御できる可能性がある。

B-4) 招待講演

K. OHMORI, "High-Precision Coherent Control of Molecules," The Fourth Asian Photochemistry Conference, Taipei (Taiwan), January 2005.

K. OHMORI, "Phase Sensitive Memory in Molecular Wave Packets; READ and WRITE," International Seminar on Atomic Processes in Intense Laser Fields and Related Many-Body Phenomena, Hayama (Japan), January 2005.

大森賢治, 「分子の内部量子状態を用いた光位相敏感メモリー」, 強光子場科学懇談会, 浜松, 2005年1月.

K. OHMORI, "Phase Sensitive Memory in Molecular Wave Packets; How to READ and WRITE with molecules," Seminar at Pennsylvania University, Philadelphia (U.S.A.), February 2005.

K. OHMORI, "Phase Sensitive Memory in Molecular Wave Packets; How to READ and WRITE with molecules," Seminar at Temple University, Philadelphia (U.S.A.), February 2005.

K. OHMORI, "Phase Sensitive Memory in Molecular Wave Packets; READ and WRITE," 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

大森賢治, 「分子の内部量子状態を用いた光位相敏感メモリー」, 理研・分子研合同シンポジウム「エクストリームフォトリクス研究」, 和光, 2005年4月.

大森賢治, 「分子の内部量子状態を用いた光位相敏感メモリー」, 東京大学化学システム工学セミナー, 東京, 2005年6月.

大森賢治, 「アト秒への道」ディスカッションリーダー, 分子科学シンポジウム, 岡崎, 2005年6月.

大森賢治, 「分子振動波束の時間位置分解観測と精密量子制御のためのイメージング表示」, 自然科学研究機構連携研究プロジェクト「Imaging Science」第1回シンポジウム, 岡崎, 2005年8月.

大森賢治, 「アト秒コヒーレント制御法の開発と応用」, 東京工業大学流動機構セミナー, 東京, 2005年10月.

K. OHMORI, "Visualizing Picometric Quantum Ripples of Ultrafast Wave-Packet Interference," International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 4, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

K. OHMORI, "Ultrahigh-Precision Coherent Control of Molecular Wave Packets," Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

大森賢治, 東北大学教育研究総合奨励金 (1995).

大森賢治, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1998).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子科学研究会委員 (2002-).

分子科学会設立検討委員 (2005-).

学会の組織委員

International Conference on Spectral Line Shapes 国際プログラム委員 (1998-).

21st International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions 準備委員, 組織委員 (1999).

The 5th East Asian Workshop on Chemical Reactions 組織委員長 (2001).

分子構造総合討論会実行委員 (1995).

第19回化学反応討論会実行委員 (2003).

原子・分子・光科学(AMO)討論会プログラム委員 (2003-).

その他

平成16年度安城市シルバーカレッジ「原子のさざ波と不思議な量子の世界」.

岡崎市立小豆坂小学校 第17回・親子おもしろ科学教室「波と粒の話」.

B-7) 他大学での講義、客員

東北大学多元物質科学研究所, 客員教授, 2004年4月-2005年3月.

北海道大学工学部, 「超高速量子動力学～量子光学の基礎からアト秒分光まで～」, 2005年11月16日-18日.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A), 「サブ10アト秒精度の量子位相操作と単一分子量子コンピューティング」, 大森賢治 (2003年-2005年).

特定領域研究(2)「強レーザー光子場における分子制御」計画班, 「単一原子分子のアト秒コヒーレント制御」, 大森賢治 (2003年-2005年).

基盤研究(B), 「アト秒波束干渉制御法の開発と量子コンピューティングへの応用」, 大森賢治 (2001年-2002年).

特定領域研究(A)「物質設計と反応制御の分子物理化学」, 「ファンデルワールス半衝突反応のフェムト秒ダイナミクスと超高速光子制御」, 大森賢治 (1999年-2001年).

基盤研究(C), 「強レーザー場中の金属クラスターのクーロン爆発および高調波発生の実時間観測と制御」, 大森賢治 (1999年-2000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分子集団や凝縮相・固体・表面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4テーマの実現に向けて研究を行なっていきたい。

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密接なつながりをもつ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。

高精度の化学反応制御:サブ10アト秒レベルの量子位相精度は紫外光を用いたコヒーレント制御を可能にする。これによって分子の電子励起状態を利用した高精度の反応制御が可能になるであろう。

アト秒軟X線パルス源の開発と応用:強光子場中の高次非線形過程をコヒーレント制御し、効率の良いアト秒軟X線パルス源の開発を目指す。これをアト秒時間分解分光に用いる。

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す。

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改革を促すだろう。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。

大 島 康 裕 (教 授) (2004 年 9 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子分光学、化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- b) 非断熱相互作用による量子固有状態分布移動の実現
- c) 気相芳香族クラスターにおける分子間相互作用の精密決定

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) さまざまなタイプの分子について運動量子波束の追跡が行えるような、高い適応性を持ったフェムト秒実時間分光法の開発を進めている。特に、ねじれ振動のように大規模な構造変形へとつながる運動の量子波束観測に重点を置いている。昨年度において、相対位相をランダムに変調した同一波長パルス対を用いる干渉計測法 (COIN ; Coherence Observation by Interference Noise) により、*p*-フルオロトルエンの S_1-S_0 遷移におけるメチル基内部回転量子波束の観測に成功している。本年度は、より高強度のパルス対を用いることにより、非線形コヒーレント光学過程の1種である TRFD (Time-Resolved Fluorescence Depletion) による内部回転量子波束の観測に成功した。COIN と TRFD による結果を対照することにより、電子遷移の振電準位構造を特定できることを示した。*o*-フルオロトルエンでは、TRFD によって電子励起状態における内部回転量子波束が観測されたが、さらに *m*-クレゾールを対象とした測定を行うことにより、電子基底状態における量子波束の観測にも成功した。これらの結果により、一般の多原子分子においても、基底状態 → 励起状態 → 基底状態という経路にわたって、数%以上の効率でコヒーレントな分布移動が実現できることを実証した。
- b) 本年度より、高強度な極短パルス電場と分子とのインパルスな相互作用によって量子固有状態分布を非断熱的に移動する手法の開発を開始した。具体的には、ジェット冷却により初期分布を制限した分子集団に、再生増幅フェムト秒チタンサファイアレーザーの基本波出力により非共鳴的に相互作用を加え、その後、ナノ秒レーザー光による共鳴多光子イオン化によって固有状態分布測定を行う。このためのTOF質量分析用真空チャンバーを新たに作成した。さらに、最も簡単な系である2原子分子の1例としてNOを取り上げ、回転温度 ~2 K の Boltzman 分布で表されるスペクトルが、フェムト秒レーザーの照射によって有意に変化することを実証した。また、非断熱的な分布移動に関するモデル計算コードの開発も行った。
- c) 芳香環の関与する分子間相互作用ポテンシャルを精密に研究する目的で、TOF質量選別法と組み合わせたレーザー分光によってベンゼンクラスターの電子遷移の観測を行っている。本年度は、水素結合を有する典型的な系であるベンゼン - 水の1:1クラスターについて重点的に研究を行なった。2重共鳴レーザー分光の一種であるホールバーニング法を適用することにより、小さな遷移強度しか持たない分子間モード励起バンドを高感度で検出することに成功した。水に関する3つの同位体種について測定を行い、観測された系統的なバンドシフトから振動モードの帰属を行った。特に、 40 cm^{-1} 以下という低波数領域に、特徴的な同位体シフトを示す極めて微弱な遷移が存在することを見出した。これらは水分子の3次元的な内部回転運動に対応した振動バンドであり、既に報告されている6次元動力学計算と比較すると、極めて大きく低波数側にずれている。この結果は、計算で用いられたモデルポテンシャルの形状に問題があり、実際はより異方性の低いポテンシャルであることを示すものである。また、HDOのクラス

ターでは、 H_2O や D_2O では禁制なバンドが明瞭に観測されるようになることから、非対称的な同位体置換によって分子間ポテンシャル自体が歪むことが明らかになった。

B-1) 学術論文

Y. OHSHIMA, K. SATO, Y. SUMIYOSHI and Y. ENDO, "Rotational Spectrum and Hydrogen Bonding of the H_2O -HO Radical Complex," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1108-1109 (2005).

B-3) 総説、著書

大島康裕, 「レーザー誘起蛍光と関連技術」, 第5版実験化学講座「物質の構造I 分光 上」, 日本化学会編, 丸善, 4.4章(2005).

B-6) 受賞、表彰

大島康裕, 分子科学研究奨励森野基金 (1994).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会装置部会企画委員 (1995-1999).

日本化学会近畿支部幹事 (2001-2003).

日本化学会東海支部幹事 (2005-).

分子科学研究会委員 (2004-).

分子構造総合討論会運営委員 (2004-).

学会の組織委員

The East Asian Workshop on Chemical Reactions, Local Executive Committee (1999).

分子構造総合討論会実行委員 (2002-2003).

化学反応討論会実行委員 (2005-2006).

学会誌編集委員

日本化学会誌(化学と工業化学) 編集委員 (2001-2002).

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「ラジカル反応における分子間相互作用」, 大島康裕 (1995年).

一般研究(B), 「溶媒和クラスター内エネルギー散逸過程の実時間領域測定」, 大島康裕 (1996年-1997年).

三菱油化化学研究奨励基金, 「分子配置の量子波束制御と化学反応コントロール」, 大島康裕 (1998年).

基盤研究(B), 「微視的溶媒和による無輻射過程の制御機構の解明」, 大島康裕 (1998年-2000年).

日本証券奨学財団研究調査助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

旭硝子財団研究助成, 「1重項酸素生成機構の分子論的解明」, 大島康裕 (2000年-2001年).

日本原子力研究所黎明研究, 「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).

住友財団基礎科学研究助成, 「気体分子の配向完全制御と動的構造決定への応用」, 大島康裕 (2002年).

基盤研究(B),「孤立少数自由度系における構造相転移の実験的探索」,大島康裕(2002年-2004年).

光科学技術振興財団研究助成,「コヒーレント光による分子運動の量子操作」,大島康裕(2003年-2004年).

特定領域研究(強光子場分子制御)(公募),「強光子場による分子配列・変形の分光学的キャラクタリゼーション」,大島康裕(2003年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

極短パルス光を用いるa) b)の研究は順調に進捗したところであり,光パルスのパラメーターの最適化,さらに,波形整形技術の導入によって,目的とする運動状態のさらなる効率的な生成を追求したい。その上で,特定の運動状態から(光解離・異性化などの)化学反応を進行させる研究へと発展させる。c)に関しては,実験データを再現するモデルポテンシャルの構築が急務であり,国内外の理論研究者との共同研究の道を探りたい。また,電子基底状態における分子間振動準位構造についても幅広いエネルギー領域で高精度のデータを得るために,高分解能非線形コヒーレント分光を適用する予定である。そのために,現在着手しているフーリエ限界ナノ秒パルス光源の開発を至急進める。

3-5 分子集団研究系

物性化学研究部門

薬師 久 彌 (教授) (1988年5月16日着任)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子導体における電荷秩序相の研究
- b) 電荷移動を伴う相転移の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電荷の局在化に起因する金属・絶縁体転移では、クーロン反発エネルギーを最小にするために、電荷分布に濃淡が発生する。この濃淡は通常格子の変形と結合しており、ある特定の方向に電荷が配列する電荷秩序状態をとる。この現象は分子導体の伝導電子が遍歴性と局在性の境界領域に位置しているためであり、多くの分子導体で普遍的に起こる現象である。我々はこのような物質を振動分光法を用いて系統的に研究しているが、本年度は以下のような結果を得た。

(i)BEDT-TTF赤外活性モード：BEDT-TTF分子には三つのC=C伸縮振動モードがあるが、二つはラマン活性で一つは赤外活性である。いずれのモードの振動数も分子上の電荷(価数)に敏感であるが、振電相互作用の影響を受けない赤外活性モードは伝導面に垂直な偏光で測定できる大きな結晶が得られれば電荷分布を知るのに理想的なプローブとなる。この赤外活性モードの電荷と振動数シフトの関係を系統的に調べて、振動数より電荷を見積もるための経験式を得ることができた。

(ii) θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄：この物質は低温まで金属を保持する θ -(BEDT-TTF)₂I₃と電荷秩序相転移を起こす典型的な物質である θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄との中間のバンド幅をもつ物質である。この物質は低温で非線形伝導が報告され、電荷秩序相が成長していることが予想されているが、赤外・ラマン分光法では大きな振幅の電荷秩序相を見出すことはできなかった。この結果はNMRと一致しており、振幅の小さな電荷密度波が非線形伝導に寄与していると推測される。また、格子歪が発達していることも反射分光法により明らかにすることができた。

(iii) β' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)M(C₂O₄)₃]Y (M = Ga, Y = C₆H₅NO₂; M = Cr, Y = C₆H₅NO₂; M = Fe, Y = C₆H₅CN)：低温で抵抗を増加させながら常圧で超伝導転移を示すこれらの物質は金属相と絶縁相の混在する不均一な電子相で構成されている。この絶縁相が電荷秩序相である可能性をラマン分光法により明らかにした。ただし、典型的な電荷秩序相に比べて密度波の振幅が小さいので、今後まだ検討の余地を残している。

(iv)(DI-DCNQI)₂Agの電子状態：(DI-TCNQI)₂Agはウィグナー型の電荷整列状態が提唱された最初の物質である。この物質の伝導鎖に垂直な偏光方向で赤外活性モードを観測し、複雑に分裂したC=CおよびC=N伸縮振動の帰属を行って、NMRと同様な電荷の不均化(0.25:0.75)がある事が分かった。また、パイロニックバンドの赤外・ラマン交互禁制則より、 $2k_F$ CDW+ $4k_F$ BOW模型を提唱した。この模型はNMRの予言する $4k_F$ CDW模型と異なっており、両者を包含する考えが必要である。

- b) イオン結晶であるピフェロセン-(F₁TCNQ)₃はイオンの価数を変化させる相転移を起こす。この物質の相転移が広い温度範囲で連続的に発現していることに興味を持ち、研究を開始した。従来、ピフェロセンの鉄の価数が変化していることが観測されていたが、F₁TCNQの価数が変化していることを赤外ラマン分光法で明らかにした。また、幅広い相転移の温度領域では高温相と低温相の分域が共存し、この分域の大きさが巨視的な大きさであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, M. MENEGHETTI and C. PECILE, “Bond and Charge Density Waves in the Charge Localized Phase of (DI-DCNQI)₂Ag Studied by Single-Crystal Infrared and Raman Spectra,” *Phys. Rev. B* **71**, 045118 (10 pages) (2005).

M. MAKSIMUK, K. YAKUSHI, H. TANIGUCHI, K. KANODA and A. KAWAMOTO, “Influence of the Cooling Rate on Low-Temperature Raman and Infrared-Reflection Spectra of Partially Deuterated κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂] Br,” *Synth. Met.* **149**, 13–18 (2005).

R. SWIETLIK, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO, T. KAWAMOTO and T. MORI, “Infrared and Raman Studies of the Phase Transition in the Organic Conductor (TTM-TTP)₃,” *Synth. Met.* **150**, 83–92 (2005).

T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, A. KAWAMOTO and H. TANIGUCHI, “Examination of the Charge Sensitive Vibrational Modes in ET Molecule,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 15226–15235 (2005).

A. F. BANGURA, A. I. COLDEA, J. SINGLETON, A. ARDAVAN, A. AKUTSU-SATO, H. AKUTSU, S. S. TURNER, P. DAY, T. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “The Robust Superconducting State in the Low-Quasiparticle-Density Organic Metals β”-(BEDT-TTF)₄[(H₃O)M(C₂O₄)₃]Y; Superconductivity due to Proximity to a Charge-Ordered State,” *Phys. Rev. B* **72**, 014543 (13 pages) (2005).

K. SUZUKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO, “Infrared and Raman Studies of θ-(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄: Comparison with the Rapidly Cooled State of θ-(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2631–2639 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. INOKUCHI, A. NAGAOKA, I. SHIROTANI, H. KAWAMURA, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI, “Optical studies of shear stress on thin films,” *Synth. Met.* **152**, 421–424 (2005).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会関東支部幹事 (1984-1985).

日本化学会東海支部常任幹事 (1993-1994, 1997-1998).

日本化学会職域代表 (1995-).

日本分光学会東海支部支部長 (1999-2000).

学会の組織委員

第3, 4, 5, 6, 7, 8回日中合同シンポジウム組織委員(第5回, 7回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長)(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004).

第5, 6, 7回日韓共同シンポジウム組織委員(第6回, 7回は日本側代表)(1993, 1995, 1997).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員(1985-1986).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(2000-2001).

科学研究費委員会専門委員(2002-2005).

その他

新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)国際共同研究評価委員(1990).

チバ・ガイギー科学振興財団選考委員(1993-1996).

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員会委員(1997-1998, 2001-2002).

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員会委員(1998-1999).

B-10)外部獲得資金

特定領域研究(A), 「分子性物質の電子相関と電子構造」, 薬師久弥(1994年-1996年).

特定領域研究(A), 「 π -d電子系分子導体の固体電子物性の研究」, 薬師久弥(1997年-1997年).

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを主とする π -d電子系の研究」, 薬師久弥(1997年-2000年).

特定領域研究(B), 「 π -dおよび π 電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」, 薬師久弥(1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「分子性導体における電荷整列現象のラマン分光法による研究」, 薬師久弥(2001年-2002年).

基盤研究(B), 「分子性導体における電荷整列現象の研究」, 薬師久弥(2001年-2003年).

特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」, 薬師久弥(2003年-2007年).

奨励研究(A), 「顕微赤外共鳴ラマン分光法による種々の分子配列様式をもつ有機伝導体の電荷状態観測」, 山本 薫(2000年-2001年).

若手研究(B), 「遠赤外反射スペクトルによる二次元電荷整列系の電子構造解」, 山本 薫(2002年-2003年).

若手研究(B), 「伝導性電荷移動錯体の電荷秩序相における非調和分子振動と非線形光学効果」, 山本 薫(2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

θ -型BEDT-TTF塩の電子相図における高温相はバンド幅の広い物質では金属的であるが、バンド幅の狭い物質では高い伝導性を保ちつつも、金属と半導体の中間的な状態である。この状態は電気抵抗がほとんど温度に依存しない領域に現れ、振動分光法で眺めると電荷がほとんど止まって見え、空間的に不均一な電荷密度分布をもつ状態に見える。NMRでもある温度領域では不均一な数kHzという遅い電荷密度ゆらぎが観測されている。これらの不均一な構造はX線散漫散乱にも観測されているが、金属からウィグナー格子に至る中間状態としての統一的理解はまだ得られていない。電荷密度のゆらぎは屈折率のゆらぎを引き起こすので、光散乱法を用いてゆらぎの時間スケールを観測する実験を計画している。

電荷秩序状態と金属相との境界領域にある超伝導相では電荷ゆらぎを媒介とする新しい超伝導機構の理論が提案されて

いる。今年度実験を行った β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃] C₆H₅NO₂では小さな振幅の不均化しか観測できず、電荷秩序相かどうか曖昧さが残っている。もっと大きな振幅をもつ β -(DMBEDT-TTF)₂PF₆の研究に着手しているが、高圧下超伝導転移前後の状態をラマン分光法で研究し、電荷秩序と超伝導の関係を明らかにすることを計画している。

電荷秩序相はその配列様式については良くわかってきたが、強誘電的性質についてはまだ始まったばかりである。本年度は α -(BEDT-TTF)₂I₃の強誘電相において、1.4 μ mを基本波とする強い第二高調波の発生を観測した。この第二高調波は中赤外領域の電荷移動吸収帯に共鳴していることを明らかにした。このことは電子変位型という新しい型の強誘電相ができていていることを示唆している。実際、立ち上がり1 ps以下、回復時間30 ps程度という高速のSHG応答性が予備的に観測されており、電子の変位が強誘電相を引き起こす事をさらに裏付ける結果である。他の電荷秩序系へと物質を広げることと第二高調波発生の機構を明らかにすること、また強誘電相の性質を電子・格子相互作用の観点からも明らかにしたいと考えている。

最後に、走査型レーザー顕微鏡をもちいて、ピフェロセン-(F₁TCNQ)₃の共存相温度領域における分域構造の温度依存性を観測し、相転移の機構を明らかにすることを計画している。

中村敏和(助教授)(1998年6月1日着任)

A-1) 専門領域：物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体広幅NMRおよび低温構造解析によるTMTTF系電荷秩序形成の起源解明
- b) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の異常 g シフト：構造解析ならびに量子化学計算からのアプローチ
- c) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の局所電荷密度：放射光X線MEM解析
- d) ESRによるヘキサベンゾコロネンナノチューブの電子物性研究
- e) 光合成光化学系II反応中心の多周波ESR研究
- f) パルスおよび高周波ESRを用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 我々は一次元有機導体の電荷秩序状態とその起源を理解するために、おもに微視的な観点からTMTTF系の電子状態に関する研究を行ってきた。最近我々は、種々のTMTTF塩に対する重水素効果による電荷秩序転移温度の顕著な上昇、四面体アニオンを有する $(\text{TMTTF})_2\text{ReO}_4$ に対して常磁性相における電荷秩序転移およびアニオン配向秩序化転移における電荷秩序の再配列の発見、スピンパイエルズ転移における電荷再秩序化の発見を報告した。TMTTF系では温度低下とともに一般に二量体が徐々に小さくなるが、電荷秩序相は有るしきい値をこえたところが安定化するように見える。つまり、 $1/4$ 占有バンドにおける電荷秩序形成と $1/2$ 占有バンドにおけるモット-ハバード絶縁相との競合で電子相が支配されるとも言える。四面体アニオン系のスピン-重項基底状態は、純電子的な電荷秩序形成を凌駕するアニオンポテンシャルが、アニオン秩序化で形成し、電荷配列の再構築が起こるためと考えられる。これら一連の研究を通してTMTTF系の電荷秩序形成($-\text{o}-\text{O}-\text{o}-\text{O}-$)の主たる起源が長距離クーロン相互作用によるものであり、系に寄らず普遍的なものであることを見いだした。
- b) 上記のように一次元電子系 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の電子状態については、かなり理解が進んできた。しかしながら、依然として未解決な問題が存在する。たとえばいくつかのTMTTF塩では、室温から20 Kまでの広い温度領域で異常な g 値の振る舞いが観測される。この問題を理解するために、単結晶ESR測定およびX線結晶構造解析により分子構造と局所スピン分布に関して考察を行った。PF₆塩では、 g テンソルの主値が300 Kから20 Kという広い温度領域で緩やかにシフトし、同時に、主軸が a 軸を中心として回転する。この顕著な g テンソルの振る舞いの起源としては、まず分子・結晶構造の変化が容易に想像されるが、X線結晶構造解析からは、有意な分子構造変化は観測されない。そこで、TMTTF分子に隣接しているカウンターアニオンの静電ポテンシャル効果について考察を行った。各温度でのX線結晶構造解析から得られた原子座標を使用して、DFT-GIAO法に基づいた g テンソルの理論計算を行った。その結果、実験から得られた g テンソルの主値、主軸の温度依存性を再現することができた。また、計算結果からTMTTF分子上のスピン密度分布を見積もったところ、TMTTF-アニオン間の距離が変化することにより、静電ポテンシャルが変化を受け、4つのS原子のうち、最もアニオンに近いS原子上のスピン密度が増加することが分かった。この分子内電荷分布の変化により、主軸の回転が生じたと考えられる。これは、TMTTF系がとカウンターアニオンと近接しておりかつドナー-アニオン間距離が顕著に変化していることに起因している。PF₆のようなバルキーなカウンター

イオン塩では、カウンターイオンの静電ポテンシャルがドナーの波動関数に摂動をもたらす異常 g シフトが起こったと考えられる。

- c) 前述したようにTMTTF塩のうち比較的大きなカウンターイオンを持つ系では温度依存する異常な g シフトが観測される。このような異常は有機・無機固体にかかわらず非常に珍しいもので、その起源としてフロンティア軌道の変形が強く示唆されている。このような分子内自由度に着目した研究はほとんどなされて無いが、次世代の機能性物質開拓の上で重要であると考えている。また、研究が進んでいる電荷秩序形成問題に関しても、純電子的な $-O-O-O-O-$ 型の電荷秩序に関してはX線構造解析による観測はなされていない。そこで、 $(TMTTF)_2X$ の電荷分布状態を分子内レベルで明らかにするために、室温並びに低温でのKEK-PF放射光実験施設によるX線測定の結果から構造解析を行い、マキシムメントロピー法(MEM)による局所電荷分布解析を行っている。現在、より厳密な解析を行うためにソフトウェア等の整備も行っている。
- d) ヘキサベンゾコロネン(HBC)ナノチューブは、13個のベンゼン環が融合したグラフェン構造をもつHBC分子に種々の化学修飾を施した誘導体を基本ユニットとしている。その基本ユニットが溶液中での自己組織化によりナノメートルサイズの直径をもつチューブ状ポリマーとして成長する。HBCナノチューブでは、カーボンナノチューブとは異なり、個々のHBCのグラフェン面がチューブの円周方向に沿ってらせん状に積層している。このためグラフェン面がチューブの中心軸方向を向いているカーボンナノチューブとは基本的に異なる電子共役系を構成しており、新規機能性ポリマーナノチューブ開拓の観点から興味深い。東大工・ERATO-SORSTの相田グループによりヨウ素などの化学酸化によるキャリアドーピングを行い高い電気伝導性を示すHBCナノチューブが開発された。我々は、この電子共役系をもつHBCナノチューブの電子状態をESRやNMRといった磁気共鳴測定法を用いて調べている。中性でのHBCナノチューブでは不純物に起因すると思われる極弱いESR信号が観測されるだけであるが、ヨウ素をドーピングすると大きなESR信号が観測される。強度やESR線幅は時間とともに増加し、約一ヶ月で飽和する。これらの結果から観測しているESR信号は、ヨウ素ドーピングによるキャリアに起因すると考えられる。飽和状態での無配向試料に対するESR線幅は約8 Gaussとヘテロ原子を含まない系としては非常に広く、遍歴性を示唆している。実際ESR線幅は温度低下とともに減少しており、Elliot機構つまり伝導電子のフォノンによる緩和が支配的と考えられる。ただしESR信号強度から見積もったスピン磁化率の温度依存性は、室温ではフラットであるが低温ではCurie-Weiss的に増大し、キャリアが低温では局在していることを意味している。Curie定数から見積もったキャリア濃度は8%程度でかなりのドーピングが進んでいる。さらに、キャリアドーピングに伴う g 値や線幅の解析を行い、電子状態の解析を行っている。
- e) 酸素発生光合成は、光化学系I(PSI)および光化学系II(PSII)とよばれる直列にはたらく二つの光化学反応系(電子伝達系)の協調により機能している。最近、酸素発生を担うPSII反応中心複合体の3次元構造が明らかにされたが、酸素発生中心マンガングラスターなど小分子の構造や分子配向の精確な決定には至っていない。我々は、シアノバクテリア由来PSII反応中心を対象に、常磁性分子種の電子・分子構造を選択的かつ微視的に明らかにするために多周波ESRによる研究を行っている。PSIIでは4核のMnクラスターを中心に電子伝達系が存在し、光酸化されたスペシャルペアはYz分子より電子が供給され、そのYz分子は水分子から引き抜いた電子をMnクラスターから受け取る。Mnクラスターは、水分解-酸素発生過程において異なった中間酸化状態をとる。各Mn原子の酸化の程度に応じてS0、S1、S2、S3、S4と呼ばれる。S = 1/2の基底状態をとるS2状態は各Mn核の核スピン $I = 5/2$ との超微細相互結合により特徴的なマルチラインを示す。このS2状態の精確な g テンソルを決定するためW-bandでの測定を行った。さらに、過渡的常磁性種であるYzラジカルに関する知見を得るために、照射後およびアニール後での多周波ESR測

定も行った。Yzラジカルの精確なgテンソルを決定するため、現在さらに単結晶試料を用いた測定が進行中である。

- f) 分子研所有のパルスおよび高周波ESRを用いて、高分解能ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定、多周波領域にわたるスピンドイナミクス計測といった種々な点から、スピン科学研究展開を行っている。これまでに高度に発展してきたESR分光手法を物質科学へ展開するために、スピンをプローブとした分子構造・スピン間相互作用を決定し複雑分子系の機能性を探る、分子集合体におけるスピンドイナミクス解析を行い、分子内自由度に絡んだ協力現象の可能性、分子集合体ならではの新規物性機能発現を目指す。今後さらに、当該グループだけでなく所外のESRコミュニティと連携を取り、パルス・高周波ESRの新たな可能性や研究展開を議論し、大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA, “Extremely Slow Charge Fluctuations in the Metallic State of the Two-Dimensional Molecular Conductor θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216405 (4pages) (2004).

K. MAEDA, T. HARA and T. NAKAMURA, “ESR Study on Low-Dimensional Antiferromagnet α -(BEDT-TTF)₂PF₆ and ζ -(BEDT-TTF)₂PF₆(THF),” *Synth. Met.* **152**, 453–456 (2005).

K. NOMURA, K. ISHIMURA, N. MATSUNAGA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, “Non-Linear Transport in the Incommensurate SDW Phase of (TMTTF)₂Br under Pressure,” *Synth. Met.* **153**, 433–436 (2005).

S. FUJIYAMA, M. TAKIGAWA, J. KIKUCHI, K. KODAMA, T. NAKAMURA, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. CHUI and H. KOBAYASHI, “Nuclear Spin-Lattice Relaxation in κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Synth. Met.* **154**, 253–256 (2005).

F. NAD, P. MONCEAU, T. NAKAMURA and K. FURUKAWA, “The Effect of Deuteration on the Transition into a Charge Ordered State of (TMTTF)₂X Salts,” *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L399–L406 (2005).

K. FURUKAWA, T. HARA and T. NAKAMURA, “Deuteration Effect and Possible Origin of the Charge-Ordering Transition of (TMTTF)₂X,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3288–3294 (2005).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “ESR Investigation of Charge Ordering Phenomena in (TMTTF)₂X,” ASIA-PACIFIC EPR/ESR SYMPOSIUM 2004 (APES'04), Bangalore (India), November 2004.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本物理学会 領域7世話人 (2000-2001).

日本物理学会 代議員 (2001-2003).

日本物理学会 名古屋支部委員 (2001-).

日本化学会 実験化学講座編集委員会 委員 (2002-).

電子スピンスイェンス学会 担当理事 (2004-).

Asia-Pacific EPR/ESR Society Secretary/Treasure (2004-).

学会誌編集委員

電子スピンスイエンズ学会編集委員 (2003).

電子スピンスイエンズ学会編集委員長 (2004-2005).

B-10)外部獲得資金

特定領域研究,「分子導体における電荷の遍歴性と局在性の研究」,代表者 薬師久弥(中村敏和は準代表者で実質独立)(2003年-2007年).

基盤研究(C)(2),「一次元有機導体の逐次SDW転移における電子状態の解明」,中村敏和(2001年-2003年).

特定領域研究(B),「NMRによる遍歴 - 局在複合スピン系の微視的研究:新電子相の開拓」,中村敏和(1999年-2001年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体,「dmit系金属錯体の微視的研究:磁気構造と電荷局在状態」,中村敏和(1999年).

奨励研究(A),「有機導体におけるFermi液体-Wigner結晶転移の可能性」,中村敏和(1998年-1999年).

特定領域研究(A)(2) 集積型金属錯体,「微視的手法によるdmit系金属錯体競合電子相の研究」,中村敏和(1998年).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは,分子性固体の電子状態(磁性,導電性)を主に微視的な手法(ESR,NMR)により明らかにしている。研究グループの所有機器としては3台の固体広幅NMR分光器が稼働している。有機導体に対しての研究をもとに強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに,新規な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索している。また,分子スケールナノサイエンスセンター所有の,多周波(X-,Q-,W-bands)・パルスESRを用いた他に類を見ないESR分光測定を行い,分子性導体など種々の機能性物質に対して電子状態やスピン構造に関する研究を行っている。ESR測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ,最先端のESR測定研究の展開を全世界に発信している。生体関連物質に対してもESRという強力な手法も行えるようになった。さらに,学術創成研究を契機として放射光での分子内精密電荷分布解析も進行中である。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに,物質科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

分子集団動力学研究部門

小林 速 男 (教授) (1995年7月1日着任)

A-1) 専門領域：物性分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 機能性分子性伝導体の開発と物性
- b) 単一分子性金属の開発と物性
- c) 分子集積体のナノ構造を利用した機能性分子物質の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

有機伝導体の研究は半世紀を超える長い歴史を持っている。新規な有機伝導体の開発は特に、四半世紀以前の有機超伝導の発見以来急速に発展してきたが、単純な有機超伝導体の開発の時代は終わり、最近では分子物質の特性を生かした機能性をもつ分子性伝導体の開発が求められる様になった。現在私達が取り組んでいる主な研究を以下に略記する。

- a) 磁性超伝導体の研究は物性物理分野の中心課題の一つとして注目を集めてきた。私達は有機伝導体に取り込まれた局在磁気モーメントと金属電子の相互作用により出現する新規な磁気伝導物性を示す有機伝導体の研究を継続している。これまでも λ -BETS₂FeCl₄や κ -BETS₂FeBr₄で局在磁気モーメントと金属電子の相互作用に基づく磁場誘起超伝導や前例のない絶縁相 - 超伝導相 - 金属相スイッチング現象などの種々の磁気伝導物性を示す磁性有機超伝導体や初めての反強磁性有機超伝導体などを報告してきた。最近、共同研究者によって磁場誘起超伝導体 λ -BETS₂FeCl₄の高磁場中の抵抗の振る舞いが精密に調べられ、40年以前から理論的に予想されている超伝導のオーダーパラメーターが空間依存するFFLO状態となっていることを示すと考えられる特徴ある抵抗の磁場依存性が見いだされている。また、我々は「超伝導→絶縁体転移」を示す合金系 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄が特定の狭い x の範囲で、磁場下で超伝導が壊れるときに、金属状態と超伝導状態の間で、磁場にも温度にも(殆ど)依存しないという(恐らく)前例のない抵抗状態を示すことを発見した。この振る舞いの再現性をチェックするために半年近く再測定を繰り返した。また λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄の T - x 相図を正確に決め、超伝導相、金属相、反強磁性絶縁相が交わる領域で特異的な相図を示すことも判明した。

また、最近我々はスピントロニクスオーバー転移や光誘起スピン転移トラッピング現象を示す新規な光・磁性・伝導多重機能分子性伝導体の開発を進めている。最近スピン転移と電気抵抗の履歴現象がカップルした前例のない分子性伝導体を見いだした。伝導性を向上させることにより、光照射により磁性や伝導性を制御できる磁性分子性伝導体の開発の可能性が考えられる。一方、数年以前より試みている安定有機ラジカル部位を持つドナー分子による伝導体は様々な可能性を秘めた系であり、新たな目標に向けた合成研究を進めている。

- b) 最近、初めての単一分子だけで出来た分子性金属結晶 Ni(tmdt)₂の3次元金属のフェルミ面の形状を微小結晶を用いた高磁場下のde Haas van Alphen (dHvA) 振動の実験や、第一原理バンド計算などによって明らかにした。また、Ni(tmdt)₂結晶と同型構造を持つAu(tmdt)₂結晶の物性測定では、結晶の質が向上すると共に以前には判らなかつた磁気転移の詳細などが明らかになりつつある。110 K近傍に常磁性 - 反強磁性転移が観測され、それは核磁気共鳴の実

験によっても確認された。このような「高温」で反強磁性 (SDW) 転移を示し、転移後も高伝導状態を保つ様な伝導体は従来の分子性金属では例がないもので、興味深い。また Au(tmdt)₂結晶はナノサイズの厚みを持つ新しいタイプの金属性ナノ結晶であることが判明し、そのキャラクタリゼ-ションを進めている。

- c) 近年、ナノポーラス構造を持つ分子結晶を利用した機能性分子物質の開発が大きな注目を集めるようになった。私達はナノポーラスフェリ磁性体 Mn₃(HCOO)₆および多くの類似物質の結晶を開発した。これまでにフェリ磁性体、弱強磁性体、反強磁性体などが得られているが、最近、我々はこのような物質の誘電的な特性に注目し研究を開始している。最近極めて大きな誘電率を持つ化合物を見いだしつつある。

B-1) 学術論文

H. B. CUI, S. OTSUBO, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Structural and Physical Properties of λ -(BEST)₂MCl₄ (BEST = Bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene; M = Fe, Ga) and Analogous Magnetic Organic Conductor,” *Chem. Lett.* 254–255 (2005).

S. ISHIBASHI, H. TANAKA, M. KOHYAMA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI, H. KOBAYASHI and K. TERAURA, “*Ab Initio* Electronic Structure Calculation for Single-Component Molecular Conductor Au(tmdt)₂ (tmdt= Trimethylenetetrathiafulvalenedithiolate),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 843–846 (2005).

Z. WANG, B. ZHANG, M. KURMOO, H. FUJIWARA, T. OTSUKA and H. KOBAYASHI, “Synthesis and Characterization of a Porous Magnetic Diamond Framework, Co₃(HCOO)₆, and Its N₂ Sorption Characteristic,” *Inorg. Chem.* **44**, 1230–1237 (2005).

S. UJI, T. TERASHIMA, T. TERAJI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Superconductivity and Vortex Phases in the Two-Dimensional Organic Conductor λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ ($x = 0.45$),” *Phys. Rev. B* **71**, 104525 (7 pages) (2005).

B. ZHANG, Z. WANG, H. FUJIWARA, H. KOBAYASHI, M. KURMOO, K. INOUE, T. MORI, S. GAO, Y. ZHANG and D. ZHU, “Tetrathiafulvalene [Fe^{III}(C₂O₄)Cl₂]: An Organic-Inorganic Hybrid Exhibiting Canted Antiferromagnetism,” *Adv. Mater.* **17**, 1988–1991 (2005).

K. TAKAHASHI, H. CUI, H. KOBAYASHI, Y. EINAGA and O. SATO, “The Light-Induced Excited Spin State Trapping Effect on Ni(dmit)₂ Salt with an Fe(III) Spin-Crossover Cation: [Fe(qsal)₂][Ni(dmit)₂]CH₃CN,” *Chem. Lett.* 1240–1241 (2005).

H. CUI, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, Z. WANG and A. KOBAYASHI, “Dielectric Properties of Porous Molecular Crystals Containing Polar Molecules,” *Angew. Chem.* **117**, 6666–6670 (2005).

S. S. STANILAND, W. FUJITA, Y. UMEZONO, K. AWAGA, S. J. CLARK, H. CUI, H. KOBAYASHI and N. ROBERTSON, “A Unique New Multiband Molecular Conductor: [BDTA][Ni(dmit)₂]₂,” *Chem. Commun.* 3203–3206 (2005).

E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, B. Z. NARYMBETOV, H. KOBAYASHI, M. NAKATA, H. TORII, A. KOBAYASHI, K. TAKIMIYA, T. OTSUBO and F. OGURA, “Molecular Conductors Based on *peri*-Ditellurium-Bridged Donors, 2,3-DMTTeA and TMTTeN,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3435–3449 (2005).

K. YAMAMOTO, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, Y. FUJISHIRO, M. SAKATA, M. TAKATA, H. TANAKA, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Single-Component Molecular Conductor [Zn(tmdt)₂] and Related Zn Complexes,” *Chem. Lett.* **34**, 1090–1091 (2005).

S. OTSUBO, K. TAKAHASHI, H. CUI, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Organic Metals Based on Asymmetric π Donors PEDT-TSF, (PEDT-TSF)₂FeX₄ (PEDT-TSF = Pyrazinoethylenedithiotetraselenafulvalene; X = Cl, Br),” *Chem. Lett.* **34**, 1598–1599 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KONOIKE, S. UJI, M. NISHIMURA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI, “Magnetic Properties of Field-induced Superconductor, κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Physica B* **359**, 457–459 (2005).

M. TOKUMOTO, H. TANAKA, T. OTSUKA, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, “Observation of Spin-flop Transition in Antiferromagnetic Organic Molecular Conductors Using AFM Micro-cantilever,” *Polyhedron* **24**, 2793–2795 (2005).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, “Design and Development of Molecular Systems with Novel Electronic Functions,” International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements, Awaji (Japan), March 2005.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of New Magnetic Molecular Conductors,” International Symposium on Molecular Conductors, Hayama (Japan), July 2005.

H. KOBAYASHI, “Development and Physical Properties of New Magnetic Molecular Conductors,” Sixth International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Key West (U.S.A.), September 2005.

小林速男, 「分子集積によって作られる金属結晶」, 広島大学プロジェクト研究センター 未来材料開発プロジェクト研究センター研究会, 広島大学, 2005年3月.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

B-7) 学会及び社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員 (1999-2000).

特別研究員等審査会専門委員 (1999-2000).

学会誌編集委員

日本化学会トピックス委員 (1970-1972).

日本化学雑誌編集委員 (1981-83).

日本結晶学会誌編集委員 (1984-86).

日本化学会欧文誌編集委員 (1997-1999).

J. Mater. Chem., Advisory Editorial Board (1998-).

科学研究費の研究代表者、班長等

特定領域(B)「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体の構築」領域代表者 (1999-2001).

科学技術振興事業団 戦略的創造研究推進事業「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」, 「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」研究代表者 (2002-).

その他

- 日本化学会学術賞選考委員 (1995).
- 東大物性研究所物質評価施設運営委員 (1996-1997).
- 東大物性研究所協議会委員 (1998-1999).
- 東大物性研究所共同利用施設専門委員会委員 (1999-2000).

B-10)外部獲得資金

- 基盤研究(B),「高圧下のX線単結晶構造解析技術と有機結晶の高圧固体化学」,小林速男 (1998年-2000年).
- 特定領域研究(BX 磁性分子導体),「分子スピン制御による新機能伝導体・磁性体に構築」,小林速男 (2001年-2003年).
- 戦略的創造研究推進事業(CREST),「新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築」,小林速男 (2004年-).

C) 研究活動の課題と展望

分子性伝導体の分野ではこれまでに膨大な知見が蓄積されている。最近分子性伝導体の研究は益々活発となっている。新しい傾向としては、これまで蓄積された知見を、新規な分子デバイスの開発という観点に結びつけて新たな光を当てようとする研究が数多く見られるようになった。(光、磁場、電場などの)外力によって分子物質の状態を制御し、伝導性を大幅にコントロールすることができるような新規な伝導体の開発を目指す研究も活発となった。スピントロニクスオーバー転移を利用して新規な光・磁性・伝導、多重機能分子性伝導体の開発を目指そうとしている最近の私達の研究もその一例である。一方、私達がこれまで10余年間調べてきた磁性有機超伝導体の研究は基礎的な研究であるが、現在でも未知の興味深い(磁気)伝導物性を秘めているようである。また、最近長年の目標でもあった単一分子だけで出来た金属結晶が実現したが、同種の単一分子性伝導体で、100 Kを越える磁気転移を示す「分子性磁性金属」も見いだされた。この伝導体は有機伝導層と磁性アニオンから構成されている従来の磁性有機伝導体とは異なり、同一の電子系が磁性も伝導も同時に担っているという新しい分子性の「金属磁性体」である。また、分子性金属結晶の分子設計条件を更に吟味すれば、私達の実現したものとは異なるタイプの分子による単一分子性金属結晶を同様な考えに従って開発できることが判る。例えば、単一種の純有機分子だけで金属結晶や超伝導体を同様な設計に従って作ることも可能であると考えている。分子性伝導体の研究は分子物性研究の基本となる研究である。有機超伝導体の誕生から四半世紀を経て新しい発展の 때가再び現れようとしているのではないかとと思われる。伝導体以外では、誘電特性に注目したポーラスナノ空間を利用した新しい分子性誘電性物質の研究も興味深い発展を見せ始めており今後の展開が期待される。

3-6 相関領域研究系

相関分子科学第一研究部門

江 東 林 (助 教 授) (2005 年 5 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：無機化学、有機化学、高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属集積体を用いたスピン空間の構築と機能開拓
- b) 分子プログラムに基づいた光機能性ナノ構造体の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属集積体を用いたスピン空間の構築と機能開拓:本研究は、空間形態が明確な高分子を活用することで、集積型金属錯体の高度な配列制御を通じて、ならびに、スピン活性ナノ物質群を創出することにより、小分子には見られない特異な機能を開拓することを目的とする。本年度では、スピン転移分子を無機ナノ空間に内包した新規なハイブリッド材料の創出と機能の開拓を目指した。具体的には、水溶性PEG鎖を導入したサイズの異なる一連のトリアゾールユニットを合成した。鉄(II)との配位重合反応を検討したところ、いずれもトリアゾール-鉄(II)配位高分子を与えることを見いだした。これは、ゾルゲル法によりメソポーラスシリカフィルムを合成するための鋳型ができたことで、今後メソポーラスシリカフィルムの合成やメソポーラスシリカフィルムドメイン構造を媒体とする究極の高密度記録材料としての応用を検討する。
- b) 分子プログラムに基づいた光機能性ナノ構造体の構築:本研究では、金属配位結合や水素結合、 π - π 相互作用などの分子間相互作用を利用・制御し、新規な光機能性ナノ構造体を創出し、小分子ユニットに見られない新しい機能の開拓を目指している。本年度では新規 π -共役分子の設計を行い、基本構成ユニットの合成を進めた。

B-1) 学術論文

T. FUJIGAYA, D. -L. JIANG and T. AIDA, "Spin-Crossover Dendrimer: Generation Number-Dependent Cooperativity in Thermal Spin Crossover," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5484–5489 (2005).

W. -S. LI, D. -L. JIANG, Y. SUNA and T. AIDA, "Cooperativity in Chiroptical Sensing with Dendritic Zinc Porphyrins," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7700–7702 (2005).

Y. -J. MO, D. -L. JIANG, M. UYEMURA, T. AIDA and T. KITAGAWA, "Energy Funneling of IR Photons Captured by Dendritic Antennae and Acceptor Mode Specificity: Anti-Stokes Resonance Raman Studies on Iron(III)-Porphyrin Complexes with a Poly(aryl ether) Dendrimer Framework," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10020–10027 (2005).

W. -D. JANG, N. NISHIYAMA, G. -D. ZHANG, A. HARADA, D. -L. JIANG, S. KAWAUCHI, Y. MORIMOTO, M. KIKUCHI, H. KOYAMA, T. AIDA and K. KATAOKA, "Supramolecular Nanocarrier of Anionic Dendrimer Porphyrins with Cationic Block Copolymers Modified with Polyethylene Glycol to Enhance Intracellular Photodynamic Efficacy," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 419–423 (2005).

B-3) 総説、著書

D. -L. JIANG and T. AIDA, "Bioinspired Molecular Design of Functional Dendrimers," *Prog. Polym. Sci.* **30**, 403–411 (2005).

江 東林, 「アンテナ効果」, デンドリティック高分子, NTS, 第3編第1章 (2005).

B-4) 招待講演

江 東林, 「樹木状高分子を用いた機能性材料の開拓」, 日本化学会第85回春季年会(若い世代特別講演会), 横浜, 2005年3月.

江 東林, 「デンドリマーを用いた光誘起電子移動系の構築」, 日本化学会第85回春季年会 特別企画「有機光化学の新展開 生命および未来材料へのアプローチ」, 横浜, 2005年3月.

江 東林, 「光機能性デンドリマーの新しい展開」, 高分子学会・光反応・電子用材料研究会, 東京, 2005年3月.

江 東林, 「デンドリマーを用いた水の光還元および水素発生」, 分子研研究会, 岡崎, 2005年12月.

B-5) 特許出願

特開2000-239373, 「環状ポリアミンコアを有するデンドリマーとその錯体」, 相田卓三、江 東林、佐瀬正和、張 祐銅、加和 学, 2000年.

特開2000-239360, 「デンドロン側鎖を有するポリフェニレンエチニレン、並びにこれを含有する樹脂組成物、発光性塗料、及び発光性シート状成形体」, 相田卓三、江 東林、佐藤崇郁、加和 学, 2000年.

特開2000-247931, 「エステル基末端デンドロンの製造方法」, 相田卓三、江 東林、佐瀬正和、張 祐銅、加和 学, 2000年.

特開PCT WO 01/55251 A1国際出願番号PCT/JP01/00546, 「Polymeric Micellar Structure」, 相田卓三、江 東林、大野大典、スタパート・ヘンドリック、西山伸宏、片岡一則, 2001年.

特開2001-206885, 「イオン性ポルフィリン化合物」, 相田卓三、江 東林、大野大典、スタパート・ヘンドリック、西山伸宏、片岡一則, 2001年.

特開2001-206885, 「高分子ミセル構造体」, 相田卓三、江 東林、大野大典、スタパート・ヘンドリック、西山伸宏、片岡一則, 2001年.

特願2003-431830, 「新規な相転移型スピנקロスオーバーリアゾール鉄錯体」, 江 東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三, 2003年.

特願2004-42639, 「水溶性デンドリマー分子ワイヤーおよびその合成方法」, 江 東林、相田卓三, 2004年.

特願2004-58529, 「水溶性デンドリマー分子ワイヤーを用いた水の光分解触媒および水素の製造方法」, 江 東林、相田卓三, 2004年.

特願2004-64930, 「デンドリマー分子ワイヤー、その合成方法およびそれよなる蛍光剤」, 江 東林、李 維実、相田卓三, 2004年.

特願2004-241670, 「両親媒性ポルフィリン - フラレン2量体およびその自己組織化により形成されるナノチューブ構造体」, 江 東林、リチャード シャーウェ、砂 有紀、相田卓三, 2004年.

特願2004-252042, 「車輪状マルチポルフィリンデンドリマーおよびその合成法」, 江 東林、李 維実、砂 有紀、相田卓三, 2004年.

特願2005-55321,「トリアゾール-鉄錯体からなる機能性有機ゲル」,江 東林、藤ヶ谷剛彦、相田卓三, 2005年.

特願2005-60283,「キラルセンサーおよびキラルセンシング方法」,江 東林、李 維実、砂 有紀、相田卓三, 2005年.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会奨励研究,「デンドリマー組織を用いた高反応性金属ポルフィリン錯体の空間的孤立化と新反応の開拓」,江 東林 (1997年-1998年).

日本科学協会笹川科学研究,「デンドリマーを用いた金属ポルフィリン錯体の孤立化」,江 東林 (1997年).

特定領域研究(A),「デンドリマーで被覆した分子ワイヤーの合成と機能」,江 東林 (1999年).

若手奨励研究(A),「赤外線を用いた人工光合成系の構築」,江 東林 (1999年-2000年).

科学技術振興機構 さきがけ研究・構造制御と機能領域,「樹木状金属集積体を用いたスピン空間の構築と機能開拓」,江 東林 (2005年-2008年).

C) 研究活動の課題と展望

1人での研究室のセットアップも無事終え 雑務からの解放感に浸りながら これから実験に集中できることが何よりうれしい。来年には助手や大学院生などの加盟によりマンパワーのアップで研究室がいつそうにぎやかになると期待している。合成を基本とした我々の研究室から分子開発の物質ができることを信じて分子科学の新しい領域に積極的に取り組んでいく。

3-7 極端紫外光科学研究系

基礎光化学研究部門

小 杉 信 博 (教授) (1993年1月1日着任)

A-1) 専門領域：軟X線光化学、光物性

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線内殻分光による分子間相互作用の研究
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軟X線分光による分子間相互作用の研究: 孤立分子、分子クラスター、マトリックス分離した分子、低温で凝縮させた分子、分子イオンを含む分子結晶や高分子鎖等の電子構造を比較するために種々の実験を行っている。100 eVを越える軟X線を使った内殻分光では局所的な電子構造が切り出せるので、最近の分光技術で可能になった1 meV精度の高分解能実験によって特定原子サイト周辺の弱い分子間相互作用を明らかにできる。さらに、我々の装置では、他の研究グループのものと比較して、小さなクラスターサイズの測定が可能であり、サイズに依存したいろいろなサイト(角、末端、面、クラスター内部など)での分子間相互作用を区別でき、それらの成分比からクラスターの大きさや構造が推定できる。また、内殻励起軟X線吸収エネルギーのシフト量(赤方、青方の違いもある)から分子間の配向もわかる。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究: これまで内殻電子の大きなスピン軌道相互作用を利用して1重項基底状態分子から1光子イオン化で4重項状態を観測する共鳴光電子分光法、および1重項基底状態分子から1光子励起で3重項励起状態を観測する軟X線共鳴ラマン分光法の開発を行ってきた。これらの特徴ある実験手法は軟X線を利用することで可能となるものであり、どちらも2次光学過程を使う。特に軟X線発光を観測する装置は従来のものと全く違う新しい発想でデザインしたものであり、現在、エネルギー分解能5000を達成するところまで開発が進んでいる。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発: 本グループで開発した軟X線吸収スペクトルの量子化学計算コードGSCF3は世界の放射光施設(スウェーデンMAX、米ALS、独BESSY、独DESY、カナダCLS、米Aladdin、伊Elettraなど)の利用者によって小さな分子から高分子などの大きな分子まで活用されているが、実験家が使う場合はHartree-Fockレベルに留めていた。しかし、放射光源の性能向上によって内殻励起の実験研究が進んできており、実験家からも電子相関を考慮した実用的な計算コードの利用が要求されるようになった。現在、実験家のための使いやすい内殻励起計算量子化学CIコードGSCF4を整備しているところである。

B-1) 学術論文

K. WIESNER, A. N. de BRITO, S. L. SORENSEN, N. KOSUGI and O. BJÖRNEHOLM, “Core Excitation in O₃ Localized to One of Two Symmetry-Equivalent Chemical Bonds: Molecular Alignment through Vibronic Coupling,” *J. Chem. Phys.* **122**, 154303 (6 pages) (2005).

T. HATSUI, H. SETOYAMA, N. KOSUGI, B. WASSERMANN, I. L. BRADEANU and E. RÜHL, “Photoionization of Small Krypton Clusters in the Kr 3d Regime: Evidence for Site-Specific Photoemission,” *J. Chem. Phys.* **123**, 154304 (6 pages) (2005).

N. KOSUGI, “Valence in the Rydberg/Continuum Region in Molecular Inner-Shell Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1203–1207 (2005).

T. HATSUI, H. SETOYAMA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, “Design of a Novel Transmission-Grating Spectrometer for Soft X-Ray Emission Studies,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1059–1062 (2005).

S. MASUDA, T. GEJO, M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Vibronic Couplings in the C 1s-Rydberg and Valence Excitations of C₂H₂, Revealed by Angle-Resolved Photoion Yield Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 215–218 (2005).

H. SETOYAMA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “S 2p Excited States of OCS in Rare Gas Matrices,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 87–89 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/MQDT Method for Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure,” *Phys. Scr.* **T115**, 136–139 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Approach to Study Molecular Core Excitation and Ionization: GSCF4R,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 35–47 (2005).

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Ab Initio R-Matrix/Multi-Channel Quantum Defect Theory Applied to Molecular Core Excitation and Ionization,” *J. Electron Spectrosc.* **144**, 1223–1226 (2005).

B-3) 総説、著書

J. ADACHI, N. KOSUGI and A. YAGISHITA, “Symmetry-resolved soft X-ray absorption spectroscopy: Its application to simple molecules,” *J. Phys. B* **38**, R127–R152 (2005).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” The 354th WE-Heraeus Seminar on Structure and Dynamics of Free Clusters and Nanoparticles using Short Wavelength Radiation, Bad Honnef (Germany), September 2005.

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Physics, Stockholm University, Stockholm (Sweden), September 2005.

N. KOSUGI, “Energy shift in inner-shell excitation of molecular clusters,” Department of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden), September 2005.

B-6) 受賞、表彰

小杉信博, 分子科学研究奨励森野基金研究助成 (1987).

樋山みやび, 第6回原子衝突研究協会若手奨励賞 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

- 日本放射光学会庶務幹事 (1994).
- 日本放射光学会評議員 (1994-1995, 1998-1999, 2002-2003, 2006-2007).
- 日本放射光学会将来計画検討特別委員会 (2001-2003).
- 日本放射光学会先端的リング型光源計画特別委員会 (2005-2006).
- 日本分光学会東海支部幹事 (1993-1997).
- 日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2001-2002).

学会の組織委員

- SRIシンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2005-2006).
- VUV真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).
- VUV-12, VUV-14真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).
- ICES-8,9,10電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000, 2003, 2005-2006).
- IWP光イオン化国際ワークショップ国際諮問・プログラム委員 (1997, 2000, 2002, 2005).
- COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).
- ICORS2006 第20回国際ラマン分光学会議プログラム委員 (2005-2006).
- IWSXR 軟X線ラマン分光及び関連現象に関する国際ワークショップ組織委員長 (2005-2006).
- XAFS-VII X線吸収微細構造国際会議プログラム委員及び実行委員 (1992).
- XAFS-XI X線吸収微細構造国際会議組織委員及びプログラム委員 (2000).
- XAFS-XII X線吸収微細構造国際会議国際諮問委員 (2003).
- SRS-2シンクロトン放射と材料科学国際会議組織委員 (1998).
- ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2002).
- 原子分子の光イオン化に関する王子国際セミナープログラム委員 (1995).
- アジア交流放射光国際フォーラム組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 2004).
- 日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).
- XAFS討論会プログラム委員 (1998, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005).
- ISSP-6 放射光分光学国際シンポジウムプログラム委員 (1997).

文部科学省、学術振興会等の役員等

- 文部科学省科学技術・学術審議会専門委員(研究計画・評価分科会)(2005-2006).
- 大学共同利用機関法人準備委員会自然科学研究機構検討委員 (2003).
- 日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1997-1999).
- 日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002-2003).
- 新技術開発事業団創造科学技術推進事業研究推進委員 (1985-1990).
- 大学共同利用機関法人自然科学研究機構教育研究評議員 (2004-2006).
- 高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員 (2001-2003).
- 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所運営協議員会委員 (2001-2003).
- 高エネルギー加速器研究機構加速器・共通研究施設協議員会委員 (2001-2003).

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 (1994-).

日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-2005).

広島大学放射光科学研究センター顧問 (1996-1999).

学会誌編集委員

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Editorial Board member (2005-).

その他

極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).

SPring-8 (BL01B1, BL27SU, R&D) 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員 (1997-2001).

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設評価分科会委員 (2001-2002).

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学工学研究科結晶材料工学専攻非常勤講師, 特別講義, 2005年2月1日.

B-9) 学位授与

益田周防海, 「簡単な分子の内殻励起状態における価電子ダイナミクス」, 2005年3月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「内殻励起による分子性遷移金属化合物の光物性研究」, 小杉信博 (1999年-2001年).

基盤研究(B), 「内殻励起を利用したスピン禁制イオン化・励起状態の研究」, 小杉信博 (2003年-2005年).

科学技術振興調整費(若手任期付研究員支援) 「次世代軟X線発光分光器の開発」, 初井宇記 (2003年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

内殻電子が絡む研究は、内殻励起特有の新しい現象の発見・理解やそれらの研究のための実験的・理論的方法論の開拓という観点から見直すとまだ多くの課題が残されている。我々は分子系(気体, クラスタ, 希ガスマトリックス, 固体, 表面吸着)に対して直線偏光軟X線を励起源として内殻励起過程とその脱励起過程(解離イオン放出, 電子放出, 軟X線放出)の研究を続けている。ここ6年間は脱励起過程の研究に重点を置いており、特に基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を展開している。内殻励起状態を中間状態とするこの種の二次光学過程では、寿命の短い内殻励起状態の寿命幅に支配されない高分解能分光が可能となるが、遷移確率の少ない過程でもあるので、高輝度で高分解能軟X線分光の最新技術を導入することが不可欠である。現在、高度化されたUVSOR光源の性能をフルに引き出せるように、アンジュレータ、分光器、測定装置のマッチングを最適にした最新の軟X線ビームラインを建設し、クラスター研究用光電子分光システムと高分解能軟X線発光分光システムを完成させたところである。今後、測定試料の状態に依らないその場観測可能な分光法としての方法論の確立と基礎過程の研究を展開していく。

菱川 明 栄 (助教授) (2003 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域 : 光子場物理化学

A-2) 研究課題 :

- a) 運動量相関計測による強光子場中分子ダイナミクスの解明
- b) 極短パルス光による反応イメージングと制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 強光子場中分子ダイナミクスの解明:分子内のクーロン場に匹敵するほどの極めて強い光子場における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。特に、光子場と分子との強い結合によって生じる「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ため、これを利用した化学反応コントロールや新奇反応経路の開拓へ向けた新たな展開が期待されている。このような強光子場における分子ダイナミクスを明らかにするために、これまで用いてきたコインシデンス運動量画像法とポンプ・プローブ計測を組み合わせることによって、その核ダイナミクスの実時間追跡(133 fs–3 ps)を行った。その結果、強光子場 (0.2×10^{15} W/cm², 60 fs)において生成したCS₂²⁺においては2体解離過程CS₂²⁺ → CS⁺ + S⁺に加えて、エネルギー的には不利な3体解離過程CS₂²⁺ → S⁺ + C + S⁺が効率よく起きていることが見いだされ、強光子場におけるポテンシャル曲面変化に伴って対称伸縮振動方向への核波束の運動が誘起されることがわかった。
- b) 極短パルス光による反応イメージングと制御:光パルス照射後の分子のふるまいを構造の変化として実時間計測するために、サブ10フェムト秒レーザーパルスによるクーロン爆発イメージング、および超短パルス軟X線を用いた内殻光電子のホログラムを利用した新規手法の開発を進めている。これによって光吸収に伴う化学反応過程の理解へ向けた新たなアプローチを創出するとともに、レーザー場と分子の相互作用に関する新たな原理の発見と高効率な分子反応制御手法の探索を目指している。現在のところ、高強度短パルスレーザーの改良を行い、サブ10フェムト秒極短パルス(~8 fs, 400 μJ/pulse)の発生に成功しており、この光源を利用したポンプ・プローブ計測を進めている。

B-1) 学術論文

A. HISHIKAWA, M. UEYAMA and K. YAMANOUCI, "Probing the Ultrafast Nuclear Motion in CS₂²⁺ in Intense Laser Fields," *J. Chem. Phys.* **122**, 151104 (4 pages) (2005).

M. UEYAMA, A. HISHIKAWA and K. YAMANOUCI, "Concerted and Sequential Coulomb Explosion Process of N₂O in Intense Laser Fields by Coincidence Momentum Imaging," *J. Chem. Phys.* **123**, 154305 (8 pages) (2005).

B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, "Polyatomic molecules in intense laser fields studied by coincidence momentum imaging," 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Daejeon (Korea), March 2005.

菱川明栄, 「サブ10フェムト秒強光子場における分子過程」, 第1回『粒子相関と配向・偏極で探る有限量子系のダイナミクス』研究会, 高エネルギー加速器研究機構, つくば, 2005年6月.

B-6) 受賞、表彰

菱川明栄, 原子衝突研究協会若手奨励賞 (2000).

菱川明栄, 日本分光学会賞論文賞 (2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会企画委員 (1999-2003).

原子衝突研究協会企画委員 (2001- 2003).

分子科学研究会委員 (2002-).

日本分光学会中部支部幹事 (2003-).

強光子場科学懇談会企画委員 (2004-).

学会の組織委員

分子構造総合討論会プログラム委員 (2000).

分子構造総合討論会シンポジウム「レーザー場による分子過程コントロール」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「強光子場の科学とその応用」主催者 (2000).

日本分光学会装置部会・理研合同シンポジウム「超短パルス電子線・X線技術の現状と新展開」主催者 (2002).

第8回東アジア化学反応ワークショップ主催者 (2004).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科, 「光子場物理化学」, 2005年11月16日, 12月5日.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 客員助教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

松尾学術助成, 「強光子場中分子の電子相関ダイナミクス」, 菱川明栄 (1999年).

基盤研究(C), 「多原子分子ドレスト状態の高分解能干渉ドップラー分光」, 菱川明栄 (1999年).

基盤研究(B)(2), 「同時計数運動量測定による強光子場中多原子分子ドレスト状態の解明」, 菱川明栄 (2000年-2001年).

若手研究(A), 「電子 - イオンコインシデンス運動量計測による強光子場中分子ダイナミクス」, 菱川明栄 (2002年-2004年).

特定領域研究(公募), 「分子ドレスト状態における核波束実時間追跡: コインシデンス画像法によるアプローチ」, 菱川明栄 (2004年-2005年).

科学技術振興機構戦略的創造事業さきがけ, 「光電子ホログラフィーによるレーザー場反応追跡」, 菱川明栄 (2005年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

高強度極短パルスフェムト秒レーザーおよびレーザー高次高調波を用いた超高速分子ダイナミクスの解明に取り組む。

反応動力学研究部門

宇理須 恒 雄 (教授)(1992年5月1日着任)

A-1) 専門領域：電子シンクロトロン放射光光化学反応、ナノバイオエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 放射光エッチングによるSi表面の微細加工とその表面への生体情報伝達システムの構築と生命機能の発現
- b) 生体材料のAFMおよび赤外反射吸収分光法(BML-IRRAS)による評価
- c) 神経細胞ネットワーク診断素子開発と基礎医学応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 放射光エッチングの特性を生かして、生体情報システムとSi電子回路システムの融合を目指す。前者はイオンによる電気伝導系で後者は電子による電気伝導系である。両者を結合する基本素子は膜タンパクのイオンチャンネルである。Si基板に貫通穴を形成し、そこに脂質二重膜/イオンチャンネル集積構造を形成しチャンネル前後に電極を取り付けた構造(イオンチャンネル電流記録素子)を作成する。2005年度は分子研装置開発の多大な協力を得て、Si基板に貫通穴を形成する技術をほぼ確立、微細貫通穴形状のさらなる高度制御のためのXeF₂放射光エッチングシステムを構築、Siを基板とする基本素子を、サスペンデッドメンブレン構造で製作し、グラミシジンをチャンネルとする単一イオンチャンネル電流の計測に成功した。サポータードメンブレン構造の素子は製造技術が一旦確立すれば、安定性、再現性などの点で優れていると考えられているがまだ製作の成功例がない。この素子製作の重要な一歩として、脂質二重膜によるギガオームシール形成に成功した。
- b) 脂質二重膜/膜タンパク集積系は、脂質-タンパクやタンパク-タンパク相互作用を調べる興味深い反応場と言える。この構造と機能の研究は分子科学の新分野であるとともに、上記の素子構造形成にも重要である。2005年度はシリコン基板表面に共有結合で固定したアビジン分子の配向をBML-IRRASとAFMで解明、ベシクルフュージョンで平面脂質二重膜を形成する場合の形成速度や膜質が固体基板表面のOH基密度に依存することを発見、同様な方法による二重膜形成において、形成速度への脂質と基板表面の静電相互作用の影響を調べた、tethered supported membrane構造を形成する技術を開発し、これにグラミシジンを導入した。ユニークなマイクロドメイン構造とグラミシジンの凝集構造を観測した。膜タンパク集積において基板と二重膜の間の水の層の存在の重要性を示した。
- c) 上記のイオンチャンネル電流記録素子は、通常のパッチクランプ法と比較した場合、Si基板表面の多数の点でイオンチャンネル電流を測定できる点が大きな特徴である。この事に着目し、Si基板表面に神経細胞ネットワークを培養し、複数の点でイオンチャンネル電流を計測できる素子を提案し製作を開始した。従来行われている蛍光観察を併用して、神経細胞ネットワークの新しい時空間計測が可能となる。このテーマは統合バイオサイエンスセンターの富永教授との共同研究として進める。2005年度はPDMSによるマイクロ流体回路と薬液供給系を作成、イオンチャンネル電流計測用の前置増幅器の設計と製作、神経細胞の培養とマイクロ流体回路の形成、などの実験を進めた。

B-1) 学術論文

T. URISU, Md. M. RAHMAN, H. UNO, R. TERO and Y. NONOGAKI, “Formation of High Resistance Supported Lipid Bilayer on the Surface of Si Substrate with Microelectrodes,” *Nanomedicine* **1**, 317–322 (2005).

H. WATANABE, Z. -H. WANG, S. NANBU, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “H Atom-Induced Oxidation Reaction on Water-Terminated Si Surface, $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$: A Theoretical Study,” *Chem Phys. Lett.* **412**, 347–352 (2005).

Z. -L. ZHANG, T. HARA, H. OGURI, Y. -J. MO, M. AOYAMA, H. YOSHIDA, Y. -H. KIM, Md. M. RAHMAN, R. TERO and T. URISU, “Fluorescence Recovery after Photobleaching Apparatus Using Second Harmonic of 1120 nm Semiconductor Laser for Illumination,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 254–257 (2005).

R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NANBU, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid Bilayer Membranes,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 237–243 (2005).

N. MISAWA, S. YAMAMURA, R. TERO, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Orientation of Avidin Molecules Immobilized on COOH-Modified $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Surfaces,” *Chem. Phys. Lett.* **419**, 86–90 (2005).

Y. NONOGAKI and T. URISU, “Synchrotron Radiation Induced Si–H Dissociation on H-Si(111)- 1×1 Surfaces Studied by *In-Situ* Monitoring in the Undulator-STM System,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **23**, 1364–1366 (2005).

Md. M. RAHMAN, Y. NONOGAKI, R. TERO, Y. -H. KIM, H. UNO, Z. -L. ZHANG, T. YANO, M. AOYAMA, R. SASAKI, H. NAGAI, M. YOSHIDA and T. URISU, “Giant Vesicle Fusion on Microelectrodes Fabricated by Femto Second Laser Ablation Followed by Synchrotron Radiation Etching,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1207–1210 (2005).

R. TERO, T. URISU, H. OKAWARA and K. NAGAYAMA, “Deposition of Lipid Bilayers on the OH-Density-Controlled Silicon Dioxide Surfaces,” *J. Vac. Sci. Technol., A* **23**, 751–754 (2005).

Z. -H. WANG, T. URISU, G. RANGA RAO, S. NANBU, J. MAKI, M. AOYAGI, H. WATANABE and K. OOI, “Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions: $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$,” *Surf. Sci.* **575**, 330–342 (2005).

B-4) 招待講演

T. URISU, “Integration of lipid bilayer/membrane protein on Si and application to biosensors-as one of the major subjects in the post-genome,” The third international Forum on Post-Genome technologies (3' IFPT)- Molecular diagnosis and Bio-Nanoscience, Guilin (China), April 2005.

T. URISU, “The membrane-protein biosensor fabricated by top-down and bottom-up nanotechnologies,” China NANO 2005, Beijing (China), June 2005.

T. URISU, “The membrane-protein biosensor and nanotechnologies,” First Annual Meeting, American Academy of Nanomedicine, Baltimore (U.S.A.), August 2005.

宇理須恒雄,「バイオセンサーに向けたシリコンへの膜タンパク集積に関する研究」, ヒューマンライフサイエンスフォーラム, インテックス大阪, 2005年10月.

宇理須恒雄,「膜タンパク・脂質二重膜の固体表面上への集積とバイオセンサー応用」, 奈良商工会議所, 2005年7月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

レーザー学会評議員 (1983-1985).

日本放射光学会評議員 (1993-1994, 1997-1998, 2001-2002).

電気学会, 放射光励起プロセス技術調査専門委員会幹事 (1992-1994).

電気学会, 放射光による材料加工技術調査専門委員会委員長 (1994-1997).

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993-).

東北大学電気通信研究所研究外部評価委員 (1995-).

日本工業技術振興協会, 放射光の半導体への応用技術研究委員会顧問委員 (1995-2000).

新機能素子研究開発協会, 新世紀素子等製造評価技術の予測委員会 / ハードフォトン技術研究部会委員 (1995).

姫路工業大学ニュースパル利用検討委員会委員 (1996-1998).

姫路工業大学ニュースパル新素材開発利用専門委員会委員 (1999-2000).

近畿通産局, 超次世代原子デバイスの自己形成技術に関する調査委員会委員 (1997-1998).

電気学会, 放射光・自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員 (1997-1999).

放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員 (1997.11.18-20).

日本原子力研究所, 研究囑託 (1998.4-2002.3).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」調査推進委員会委員 (1998-1998).

科学技術庁, 「顕微光電子分光法による材料, デバイスの高度分析評価技術に関する調査」研究推進委員会委員 (1999-2000).

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998-1999).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設整備推進委員会委員 (2000-2001).

科学技術振興調整費「顕微光電子分光法による材料・デバイスの高度分析評価技術に関する研究」研究推進委員 (1999-2002).

科学技術振興調整費「カーボンナノチューブエレクトロニクス研究」外部運営委員 (2001-2003).

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員 (2001).

科学技術交流財団「ナノ反応場とバイオエレクトロニクスインターフェイス制御研究会」座長 (2001.4-2003.3).

日本原子力研究所研究評価委員会, 光科学研究専門部会専門委員 (2002.11.1-2003.3.31).

電気学会「量子放射ビームを用いたナノ・バイオプロセス技術調査専門委員会」アドバイザー (2004.5-).

日本表面科学会評議員 (2003.4-).

日本放射光学会評議員 (2003.4-2006.12).

学会の組織委員

マイクロプロセス国際会議論文委員 (1992-).

第1回光励起プロセスと応用国際会議論文委員 (1993).

VUV-11組織委員会, プログラム委員会委員 (1993-1995).

International Workshop on X-ray and Extreme Ultraviolet Lithography, 顧問委員 (1995-2000).

SRI97組織委員会プログラム委員会委員 (1995-1997).

SPIE's 23rd Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997).
SPIE's 24th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1998).
SPIE's 25th Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1999).
レーザー学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).
レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002-2003).
UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長 (1999, 2000).
Pacifichem 2000, Symposium on Chemical Applications of Synchrotron Radiation, 組織委員 (2000).
MB-ITR2005, 組織委員長 (2005).

学会誌編集委員

JJAP特集論文特別編集委員 (1992-1993).
電気学会, 電子情報システム部門誌特集号編集委員 (1995-1996).
JJAP特集論文特別編集委員 (1998).
Appl. Surf. Sci., 編集委員 (2001-2003).
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Advisory Board (2003).
日本真空協会「真空」誌編集部会委員 (2004-).
日本表面科学会, 出版委員 (2005.6-2006.5)

B-8) 他大学での講義、客員

宇理須恒雄, 名古屋大学工学部集中講義, 2005年12月14日.
宇理須恒雄, 放送大学客員教授, 2005年6月1日-2006年3月31日.

B-9) 学位授与

Md. Mashur Rahman, 「Fabrication of lipid bilayer giga-ohm seals on silicon-based microelectrodes」, 2005年9月, 博士(学術)
Kim Yong-Hoon, 「Formation of supported membranes and characterization by atomic force microscopy, fluorescence microscopy and IRRAS」, 2005年9月, 博士(理学)

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C)(2), 「内殻電子励起による単一分子加工と新素材創製への応用」, 宇理須恒雄 (1997年-1999年).
総合研究大学院大学, 共同研究, 「化学的ナノ加工の基礎の確立」, 宇理須恒雄 (1996年-1998年).
基盤研究(B), 「放射光励起反応による新ナノ反応場の構築とSTMによる評価」, 宇理須恒雄 (2000年-2003年).
総合研究大学院大学, 共同研究, 「シリコン基板上への生体機能物質の集積 ナノバイオエレクトロニクス」の構築」, 宇理須恒雄 (2001年-2003年).
特定領域研究(公募研究), 「放射光赤外反射吸収分光による膜タンパク・脂質二重膜表面反応場の極微構造解析」, 宇理須恒雄 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

パッチクランプ法は細胞生物学の分野で最も多く利用されている計測技術であるが、その測定系は高度な除震設備と法拉デーケージによる電氣的誘導雑音の遮蔽を必要としている。それと比較して、我々を含む生き物においてはそのようなものがいっさい装備されていないにもかかわらず、振動や電気誘導雑音の影響を全く受けずに、生命機能維持に必要な信号伝達が常時行われている。この違いはなぜか？ この素朴な疑問について私は、生物においては、信号伝達を電気信号と化学物質信号とを交互に組み合わせて伝達し、それぞれがナノレベルの微小素子あるいは回路となっており、全体がそれらの高度な集積体として機能を発現していることにより、外部擾乱に強いシステムとなっているものとする。私はこのような集積構造自体、およびこのようなものを人工的に作るのに（自分の専門である）放射光エッチングとシリコンの素材としての長所が役立つことに興味を持ち、細胞膜構造を、分子構造の明確な化学物質を素材として、微細加工をほどこしたシリコン表面に自己組織反応により形成し、この集積体の構造と物性を解明するとともに、生命機能を発現させることをめざす。また、このような集積構造体の形成術を応用し、神経細胞ネットワーク診断素子を開発し、アルツハイマーなどの神経細胞変性疾患の原因解明研究への応用をはかる。構造や物性の解明においてはAFM、STM、我々が開発した新赤外反射吸収分光BML-IRRAS、ナノ加工、分子動力学計算など分子科学の最先端的手法を適用し、表面化学の新分野開拓と位置づけて研究を進める。

見 附 孝一郎 (助教授)(1991 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：化学反応素過程、軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

- a) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- b) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- c) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化状態の分光学と動力学
- d) 原子・分子・クラスターの光イオン化研究に用いる粒子同時計測法の開発
- e) 極端紫外域の偏極励起原子の光イオン化ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 紫外モードロックレーザーとアンジュレタ光を組み合わせ、電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス、イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザーパルスとマルチバンチ放射光を厳密に同期させることで、分解能約500 psの時間分解ポンププローブ測定が可能である。また、レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用することによって、超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて実現した。フラグメントの回転分布から、解離の際のエネルギー分配について議論した。また、特定の化学結合を選択的に切断したり、特異的な化学反応を起こすような光励起過程を実現するための方法論の開発と実用化を目標としている。具体的には可視又は近赤外レーザーで生成する振動励起した水分子に放射光(20–1000 eV)を照射して、振動基底分子の放射光解離とは全く異なる反応分岐比や分解確率を得るという実験をフォトンファクトリーで開始した。
- b) 軌道放射光施設に、気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。25から160 eVの光子エネルギーの範囲で、フラックス 10^{10} 光子/秒と分解能3000が同時に達成された。SまたはBr原子を含む分子のそれぞれ2p電子と3d電子を励起して、偏光に対して水平または垂直方向に飛来した解離イオンを検出することで、励起状態の対称性を分離した吸収スペクトルの測定を行った。続いて平成13年度から「フラーレンの軟X線分光専用ビームライン」の実用化を目指して、実験ステーションの改良と調整を施した。そしてフラーレンや金属内包フラーレンの吸収および光電子スペクトルの測定を行っている(装置に関し特許出願中)。最近ではC₆₀やC₇₀の吸収曲線に見られる巨大共鳴ピーク(~20 eV)に付随する形状共鳴遷移を初めて観測した。また高分解質量分析計を用いて多価イオンやフラグメントの収量曲線を正確に決定し、求めたしきい値や極大値を検討した結果、通常の分子では予想もつかない興味深い現象を観測した。将来的には、遷移金属原子の4d電子励起軟X線巨大共鳴が、炭素ケージの中でどのような影響を受けるかを実験的に明らかにすることが最大の目標である。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、CO₂、SO₂、ハロゲン化メチル、フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また、同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し、NO、C₂H₂、OCS、SO₂、CS₂、HI等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレタ斜入射分光器ラインで、OCSやH₂Oの極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し、蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定した。以上、得られた負イオン解離効率曲線、2次元光電子スペクトル、蛍光スペクトル等から、超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価したり、自動イオン化や前期

解離のダイナミクスおよび分子の2電子励起状態や解離性イオン化状態の特質などについて考察した。

- d) 正イオン・負イオン同時計測法を初めて開発し、複数の光解離過程の識別と放出されるイオンの並進エネルギーの測定を可能とした。また、光電子・イオン飛行時間同時計測法により始状態が選別されたイオンの光解離の研究を行った。
- e) 直線偏光した放射光を用いて、基底状態原子をそのイオン化ポテンシャルより低いリユドベリ状態へ共鳴遷移させ、放射光の偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を高密度で生成させる。この偏極原子(=始状態)を、直線偏光した高出力レーザーによってイオンと電子にイオン化させる(=終状態)。光電子角度分布の解析と理論計算を併用して、選択則で許される複数の終状態チャンネルの双極子遷移モーメントの振幅と位相差を決定した。究極的には、希ガス偏極原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指している。このテーマに関連して、円錐型の高効率角度分解電子エネルギーアナライザーを設計・製作し、感度や各種分解能などの性能を評価した(特許取得)。

B-1) 学術論文

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 (2005).

K. MITSUKE, "Photofragmentation Mechanisms of H_2O Studied by Ultraviolet Dispersed Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 131 (2005).

T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, "Absolute Photoabsorption Cross Section of C_{60} in the Extreme Ultraviolet," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 243 (2005).

J. KOU, T. MORI, Y. KUBOZONO and K. MITSUKE, "Photofragmentation of C_{60} in Valence Ionization," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 247 (2005).

K. MITSUKE, T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA and Y. KUBOZONO, " $4d \rightarrow 4f$ Dipole Resonance of the Metal Atom Encapsulated in a Fullerene Cage: $Ce@C_{82}$," *J. Chem. Phys.* **122**, 064304 (2005).

K. MITSUKE, T. MORI, J. KOU, Y. HARUYAMA, Y. TAKABAYASHI and Y. KUBOZONO, "Photoion Yield Curves of $Dy@C_{82}$ in the Vacuum UV Region," *Int. J. Mass Spectrom.* **243**, 121 (2005).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「フラーレンの共鳴励起・イオン化・多段階離」, 宇宙空間原子分子過程研究会, 宇宙科学研究本部, 相模原, 2005年1月.

見附孝一郎, 「ナノ分子場中の原子と光の相互作用 金属内包フラーレンに軟X線巨大共鳴は存在するか?」, (財)光科学技術研究振興財団 平成16年度講演会, 浜松名鉄ホテル, 浜松, 2005年3月.

見附孝一郎, 「高性能直入射分光器を用いた原子分子研究の現状と将来」, UVSORワークショップ ビームライン高度化, 真空紫外領域の強化, 分子科学研究所, 岡崎, 2005年3月.

K. MITSUKE, "Photofragmentation of C_{60} , C_{70} and $Ce@C_{82}$ in the Extreme Ultraviolet," The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Daejeon (Korea), March 2005.

K. MITSUKE, "Photoionization Dynamics and Fragmentation Kinetics of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes in the Extreme Ultraviolet," International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Buenos Aires (Argentina), July 2005.

見附孝一郎,「金属内包フラーレンの軟X線吸収とイオン化」,分子研研究会 金属内包フラーレン研究の新展開,基礎と応用,分子科学研究所,岡崎,2005年11月.

K. MITSUKE, “Photoionization of Solitary C₆₀, C₇₀ and Endohedral Metallofullerenes,” Workshop on the Beamlines of National Synchrotron Radiation Laboratory, Hefei, Anhui (P. R. China), November 2005.

K. MITSUKE, “Photoionization Dynamics of Solitary C₆₀, C₇₀ and Endohedral Metallofullerenes in the Extreme Ultraviolet,” 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Symposium on Synchrotron Radiation Research in the Pacific Rim: Emerging Techniques and Applications, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-5) 特許出願

特開昭61-163551;特公平07-046595,「質量分析方法」,近藤 保、見附孝一郎、朽津耕三(近藤 保),1985年.

特許番号:3665032,「高分解能電子エネルギー分析器」,見附孝一郎(JST),2002年.

特願2004-089485,特開2005-276679,「高沸点物質の光イオン化質量分析装置」,見附孝一郎、江潤卿、森崇徳(JST),2004年.

特願2004-212365,「多成分液体の相分離点の検出方法及びその検出装置」,加藤仁、片柳英樹、西川恵子,2004年.

B-6) 受賞、表彰

見附孝一郎,日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会委員(1987,1998-2003).

原子衝突研究協会,企画委員(1996-2003).

学会の組織委員

質量分析連合討論会,実行委員(1993).

第9回日本放射光学会年会,実行委員(1995-1996).

第12回日本放射光学会年会,組織委員およびプログラム委員(1998-1999).

第15回化学反応討論会,プログラム委員および実行委員長(1998-1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki, Cochair(1998-1999).

原子衝突協会第25回研究会,実行委員(1999-2000).

International Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses, Lund, Sweden, Member of the Program Committee(2001)(真空紫外・X線コヒーレント光の発生と利用に関する国際集会,プログラム委員)

XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, Member of the Program Committee(2003-2004)(第14回真空紫外光物理国際会議,プログラム委員)

IV International Conference on Atomic and Molecular Data and their Applications, Toki, Japan, Member of the Program Committee(2003-2004)(第4回原子分子データとその利用に関する国際会議,プログラム委員)

第19回日本放射光学会年会,組織委員,実行委員およびプログラム委員長(2005-2006).

第22回化学反応討論会,プログラム委員および実行委員(2005-2006).

原子衝突研究協会第31回研究会,実行委員(2005-2006).

その他

東京大学物性研究所高輝度光源計画推進委員会測定系小委員会委員 (1998-2003).

SeperSOR高輝度光源利用者懇談会幹事 (1999-2002).

All Japan高輝度光源利用計画作業委員 (2002-2004).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2000年4月-2005年3月.

B-10) 外部獲得資金

重点領域研究, フリーラジカルの科学, 「クラスターおよび凝縮系に生成する超励起状態の動力学」, 見附孝一郎 (1993年-1995年).

井上科学振興財団, 井上フェロー研究奨励金, 「レーザーと軌道放射の同時吸収による化学結合の選択的開裂」, 見附孝一郎 (1997年-1999年).

日本学術振興会, 重点研究国際協力派遣研究員, 「米国バークレー研究所ALS施設への派遣」, 見附孝一郎 (1998年).
分子科学研究奨励森野基金, 学術集会開催援助金, 「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年).

大幸財団, 学会等開催助成金, 「International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules」, 見附孝一郎 (1999年).

基盤研究(C), 「放射光とレーザーの同時照射による分子の多光子電子励起」, 見附孝一郎 (1998年-2000年).

松尾科学振興財団, 学術研究助成, 「放射光励起で生成した偏極原子のレーザー光イオン化 光イオン化完全実験を目指して」, 見附孝一郎 (1998年).

基盤研究(B), 「レーザーと放射光を組合わせた振動高次倍音励起分子の光解離制御」, 見附孝一郎 (2002年-2004年).
光科学技術研究振興財団, 研究助成, 「ナノ分子場中の原子と光の相互作用 金属内包フラーレンに軟X線巨大共鳴は存在するか?」, 見附孝一郎 (2002年-2003年).

大幸財団, 海外学術交流研究助成, 「XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics」, 見附孝一郎 (2004年).

独立行政法人科学技術振興機構, 平成17年度シーズ育成試験研究, 「新奇高沸点物質の質量分析装置の開発と実用化試験」, 見附孝一郎 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

光電子分光, 蛍光分光, 質量分析, 同時計測法などを用い, 気相分子やクラスターの光イオン化過程の詳細を研究する。また, 真空紫外領域の中性超励起状態の分光学的情報を集積しその動的挙動を明かにしたい。近い将来の目標としては, 軌道放射と各種レーザーを組合せて, 振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御, 偏極原子の光イオン化ダイナミクスを角度分解光電子分光法で研究し, 放出電子とイオン殻内の電子との相互作用の本質を理解すること, 励起分子や解離フラグメントの内部状態を観測し, 発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象をポンプ・プローブ法や2重共鳴法で追跡することの3つが挙げられる。

3-8 計算分子科学研究系

計算分子科学第一研究部門

岡 崎 進 (教授) (2001年10月1日着任)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学、計算機シミュレーション

A-2) 研究課題：

- a) 溶液中における溶質分子振動量子力学の計算機シミュレーション
- b) 溶液中におけるプロトン移動の量子力学
- c) 量子液体とそこでの溶媒和に関する理論的研究
- d) 水溶液中における両親媒性溶質分子の自己集合体生成
- e) 超臨界流体の構造と力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子振動ポピュレーション緩和や振動状態間デコヒーレンスなど、溶液中における溶質の量子力学を取り扱うことのできる計算機シミュレーション手法の開発を進めている。これまですでに、調和振動子浴近似に従った経路積分影響汎関数理論に基づいた方法論や、注目している溶質の量子系に対しては時間依存のシュレディンガー方程式を解きながらも溶媒の自由度に対しては古典的なニュートンの運動方程式を仮定する量子-古典混合系近似に従った方法論を展開してきているが、これらにより、溶液中における量子系の非断熱な時間発展を一定の近似の下で解析することが可能となった。特に前者の方法では個々の多フォノン過程を分割して定量的に表すことができ、これに基づいてエネルギーの溶媒自由度への散逸経路や溶媒の量子効果などを明らかにしてきた。さらには、コヒーレント状態の力学に関し、密度行列の非対角項の時間発展を追跡することにより量子ビートを観察し、位相緩和についても詳細な解析を行ってきた。また後者の方法では個々の溶媒分子の運動と溶質量子系とのカップリングを時間に沿って観察することができ、これに基づいて、気相に特徴的な衝突過程による緩和が無極性溶質のような短距離相互作用系に対しては液体においても支配的であることを示してきた。今年度は特に、溶質の状態間のデコヒーレンスが溶媒の運動により生じる過程を直接解析し得る方法論を確立すべく、様々な定式化を行った。
- b) 量子-古典混合系近似に基づいて、水溶液中における分子内プロトン移動の量子力学シミュレーションによる検討を進めている。今年度は、状態間デコヒーレンスの速い系を有効に記述し得るサーフィスホッピングの枠組みの中で、透熱表示によるシミュレーションに用いられる運動方程式の書き下し等、方法論の確立に努めた。モデル系に対する予備的な計算では、振動励起に端を発する熱的な活性化過程を経るプロセスと、トンネリングによるプロセスとが系の条件に応じて自然に生じるシミュレーションを実現している。これにより、プロトンの移動と溶媒分子の運動との相関など、移動機構についての動的解析が可能となる。
- c) 常流動ヘリウムや超流動ヘリウムなど量子液体の構造と力学、そしてこれら量子液体中に溶質を導入した際の溶媒和構造や力学について、方法論の開発を含めて研究を進めてきている。前者については交換を考慮しない経路積分モンテカルロ法や積分方程式論、そして経路積分セントロイド分子力学法などを用いて解析を進め、ヘリウ

ムの動的性質や溶媒和構造などを明らかにしてきている。一方、後者に対しては粒子の交換をあらわに考慮した上で、溶液系の静的な性質の研究に適した形での経路積分ハイブリッドモンテカルロ法を提案し、これまでにすでに超流動を実現し、不純物を含む溶液系へと展開してきている。

- d) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における両親媒性溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として、自由エネルギー計算を含めた大規模MD計算を行っている。これまでに、特に大規模なMD計算を効率よく実行することを可能とするため、原子数にして百万個オーダーの計算が可能な高並列汎用MD計算プログラムの開発を行ってきた。今年度は特に、これに基づいて、イオン性、非イオン性の両親媒性分子が水溶液中に生成する球状ミセル、棒状ミセルなどに対して熱力学的積分法に基づいたシミュレーションを行い、得られた自由エネルギーより安定性のミセルサイズ依存性の検討を行った。また、これらミセルの形成過程そのもののダイナミックスの検討も開始した。
- e) 超臨界水の示す構造と動力学について、大規模系に対する分子動力学シミュレーションを実施し、臨界タンパク光の発生に対応する強い小角散乱や臨界減速などを良好に再現した上で、分子論的な立場から詳細な検討を行ってきた。今年度は、超臨界水中における親水性溶質分子の振動エネルギー移動過程について、平均場近似による量子古典混合系近似に基づいたシミュレーションを実施し、緩和時間の密度依存性は見かけ上衝突過程を示唆するものであることを再現した上で、シミュレーションによる直接観察から分子論的には実際はこれが非衝突的な過程に基づいていることを明らかにした。

B-1) 学術論文

M. SATO and S. OKAZAKI, "A Study of Molecular Vibrational Relaxation Mechanism in Condensed Phase Based upon Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics. I. A Test of IBC Model for the Relaxation of a Nonpolar Solute in Nonpolar Solvent at High Density," *J. Chem. Phys.* **123**, 124508 (10 pages) (2005).

M. SATO and S. OKAZAKI, "A Study of Molecular Vibrational Relaxation Mechanism in Condensed Phase Based upon Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics. II. Noncollisional Mechanism for the Relaxation of a Polar Solute in Supercritical Water," *J. Chem. Phys.* **123**, 124509 (9 pages) (2005).

M. SATO and S. OKAZAKI, "Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics Study of Vibrational Relaxation of CN^- Ion in Water: An Analysis of Coupling as a Function of Time," *J. Mol. Liq.* **119**, 15–22 (2005).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「ナノ分子集合体構造形成の分子動力学シミュレーション」, ナノスケール秩序構造形成への計算機科学の活用, 厚木, 2005年1月.

岡崎 進, 「化学・高分子科学と計算科学」, J-PARCの中性子科学と計算科学, つくば, 2005年3月.

S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of vibrational energy relaxation and dynamics of coherence of solute molecule in solution," EMLG/JMLG 2005, Prague (Czech), September 2005.

S. OKAZAKI, "Path integral influence functional theory for vibrational energy transfer and dynamics of coherence between the states for a solute in solution," Pacifichem2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

分子シミュレーション研究会幹事 (1998-).

理論化学研究会世話人会委員 (2002-).

溶液化学研究会運営委員 (2004-).

学会の組織委員

第19回分子シミュレーション討論会実行委員長 (2005).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第139委員会委員 (2000-).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004-2005).

総合科学技術会議分野別推進戦略(情報通信分野)WG委員 (2005-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会「アンサンブル」, 編集委員長 (2004-).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学教養学部, 「熱力学B」, 1998年4月- .

金沢大学, 総合科目「コンピュータにより拓かれた新しい科学」, 2005年12月21日 .

C) 研究活動の課題と展望

溶液のような多自由度系において、量子化された系の動力学を計算機シミュレーションの手法に基づいて解析していくためには、少なくとも現時点においては何らかの形で新たな方法論の開発が要求される。これまでに振動緩和や量子液体についての研究を進めてきたが、これらに対しては、方法論の確立へ向けて一層の努力を続けるとともに、すでに確立してきた手法の精度レベルで解析可能な現象や物質系に対して具体的に計算を広げていくことも重要であると考えている。また、電子状態緩和や電子移動反応への展開も興味深い。

一方で、超臨界流体や生体系のように、古典系ではあるが複雑であり、また巨大で時定数の長い系に対しては計算の高速化が重要となる。これには、方法論そのものの提案として実現していく美しい方向に加えて、グリッドコンピューティングなど計算アルゴリズムの改良やさらには現実の計算機資源に対する利用効率の高度化にいたるまで様々なレベルでのステップアップが求められる。このため、複雑な系に対する計算の実現へ向けた現実的で幅広い努力が必要であるとも考えている。

森田明弘(助教授)(2004年1月1日着任)

A-1) 専門領域：計算化学、理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 界面和周波発生分光の理論とシミュレーション
- b) 分子軌道法に基づく電子分極の分子モデリング
- c) 気液界面の物質移動と不均質大気化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 可視 - 赤外の和周波発生分光法は、界面構造を光学的にプローブする実験手法として広く用いられるようになってきた。しかし得られたスペクトルを解釈する上では、しばしば経験的なフィッティングなどに伴う曖昧さがつきまとい、界面構造を分子レベルで同定する上で実際上大きな障害となっている。そこで近年我々は分子シミュレーションによって得られる界面構造から和周波発生スペクトルを直接に計算する方法論を提案し、その開発を進めている。本年は水および水溶性電解質界面を例にして計算手法やモデリングの改良およびチューニングを行い、かつ計算科学研究センターの資源を活用して従来以上の大規模並列計算を行った。その結果計算精度を明らかに向上させ、実用的な解析に向けて実験との定量的な比較を行うことができるレベルに達しつつある。電解質水溶液の場合、イオンの分子モデルを精密化する必要性も明らかになってきた。
- b) 電子分極の効果は、凝縮相中での分子間相互作用を記述する上で非常に重要であるのみならず、上記(a)の課題とも関連して物質の光学的性質を分子レベルでモデル化する上でも中心的な物性となる。電子分極に関して以前に我々は、相互作用サイト表示に基づく charge response kernel (CRK) 理論を提唱し、分子軌道法によって電子分極を非経験的に計算し取り扱う方法論を与えた。本年はそれを拡張し改良することによって、分子内振動および電子分極を一般的かつ精確に表現できる分子モデリングの手法の開発を行った。まず電子相関を実用レベルで取り込めるように、CRK理論を密度汎関数をベースに定式化した。また部分電荷の定義における不安定性は従来モデルの問題として残されていたが、それを取り除くようにCRK理論に改良をほどこした。これらの成果をプログラム化し、電子状態プログラムパッケージGAMESS-UKに組み込んだ。
- c) 気液界面の物質移動は大気環境化学などで基礎に重要な問題であるのみならず、界面自体の性質やミクロなダイナミックスとバルク相中のマクロな拡散や溶解度などの熱力学とが絡み合った典型的なマルチスケールの問題である。現象論的な速度論を理解するには、界面とバルク相の両方の効果を正しく接続する必要があり、そこで分子シミュレーションと流体拡散方程式の数値計算を併用して、実験的な境界条件に即して現象論の速度を定量的に分割して評価する方法を開発した。とくに従来連続液滴法の実験から水の凝結係数が0.23と報告されていた値は、全系の定量的な解析を行うことによって微視的には~1であることを見出した。これは界面物質移動の実験と分子動力学計算によるミクロな界面ダイナミックスとの不一致を解決することができた例である。

B-1) 学術論文

S. IUCHI, A. MORITA and S. KATO, "Electronic Relaxation Dynamics of Ni²⁺ Ion Aqueous Solution: Molecular Dynamics Simulation," *J. Chem. Phys.* **123**, 024505 (2005).

A. MORITA, M. SUGIYAMA, S. KODA and D. R. HANSON, “Reply to “Comment on ‘Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment,’”” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14747–14749 (2005).

T. ISHIDA, “Polarizable Solute in Polarizable and Flexible Solvents: Simulation Study of Electron Transfer Reaction Systems,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 18558–18564 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. MORITA and T. ISHIDA, “Charge Response Kernel Theory based on Ab Initio and Density Functional Calculations,” *Lecture Series on Computer and Computational Sciences* Brill Academic Publishers; Leiden, **4**, 663–666 (2005).

B-3) 総説、著書

岡崎 進、森田明弘, 「分子科学者が挑む12の謎」第10章, 分子科学研究所編, 化学同人, 151–167 (2005).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「気液界面における物質移動の理論」, 分子研究会「大気科学における不均質系の分子科学」, 岡崎, 2005年1月.

森田明弘, 「可視 - 赤外SFG表面分光の理論計算の開発」, NAREGIナノサイエンス実証研究第3回公開シンポジウム, 岡崎, 2005年2月.

A. MORITA, “Theory and Simulation of Interfacial Sum Frequency Generation Spectroscopy,” 11th Japan-Korea Joint Symposium—Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

森田明弘, 「界面和周波分光の理論計算法の発展」, 名大物質国際研第2回SFG研究会, 名古屋, 2005年3月.

A. MORITA, “Theoretical Calculation of Sum Frequency Generation Spectroscopy,” University of California, Berkeley (U.S.A.), November 2005.

森田明弘, 「NAREGI分子研拠点における産学連携の取り組み」, 第19回分子シミュレーション討論会, 岡崎, 2005年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子構造総合討論会実行委員 (2003).

第19回分子シミュレーション討論会実行委員 (2005).

科学研究費の研究代表者、班長等

奨励研究(A)-若手研究(B) 代表者 (2001-2002).

基盤研究(C) 代表者 (2003-2005).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A)-若手研究(B), 「成層圏エアロゾル表面での不均質大気化学の理論的研究」, 森田明弘 (2001年-2002年).

基盤研究(C), 「大気中エアロゾル表面構造と物質移動に関する理論的研究」, 森田明弘 (2003年-2005年).

山田科学振興財団派遣援助, 「大気中エアロゾル表面構造の理論的研究」, 森田明弘 (2001年).

C) 研究活動の課題と展望

分子研に赴任後2年目となって研究グループが整備できてきた。界面和周波分光の理論計算は世界的にも新しい試みであり、フロンティアを広げることに貢献したい。単に理論の方法論を提案するだけでなく、実用的な解析手法に育てるには、解決すべき点も多く、確かにchallengingな問題である。まず既存の分子力場だけでは和周波分光の計算に対応できないため、新たな分子モデリング手法の開発から取り組む必要がある。また系が大きくなるにつれて大規模計算も実際上不可欠であり、巨大な計算資源を効率良く使うノウハウも大いに求められる。幸いスーパーコンピュータが身近にある環境にあり、分子科学者の立場で計算機を先端的に使いこなすことも研究活動の課題である。その一方、従来の理論の枠内でパラメータとしてempiricalに扱われていた部分を分子レベルで理解していくことで、理論そのものを深めていく方向性も重要である。今後は水溶性の界面のみならず、炭化水素鎖のC-H領域や過渡的な界面構造など、計算で取り扱うことのできる系を広げていく予定である。

南部伸孝(助手)(1992年7月1日～2005年3月31日)*)

A-1) 専門領域：理論化学、計算化学、分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 化学反応の量子動力学
- b) 機能分子の理論探索 非断熱遷移を利用した分子設計
- c) 連成シミュレーションの構築と応用 ナノスケール分子の構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子励起状態が関与する化学反応を主な研究対象に理論研究を行ってきた。特に、このような系においては、非断熱遷移が重要であり、量子論に基づく核の運動の取り扱いが重要となる。そこで、比較的計算資源を必要としない時間依存シュレディンガー方程式を解く方法を用い、反応微分断面積の決定が可能となるコードの開発を行っている。一方、三原子分子の光解離過程の研究で特によく現れる非断熱遷移の現象の一つである Renner-Teller効果があるが、その効果を取り入れることが可能なコードの開発を行った。具体的には、 H_2O^+ および SiH_2 分子の振動回転準位を求め、実験的にも未知である電子励起状態に関する分光定数の決定を行い、未帰属な吸収スペクトルの帰属に成功した。
- b) フォトクロミズムや視覚の初期過程におけるレチナルの光異性化過程には、非断熱遷移過程が現れる。そこで、この過程を利用して分子スイッチ・ゲートを作ろうという目論みを行っている。まず、非断熱遷移を起こす一次元系を取り上げる。そのような系には量子現象に特有な完全反射現象と完全透過現象が現れる。この完全反射現象は、まさに今までである入射エネルギーでは物質が透過していたのに、この量子現象が現れることにより、見事にすべて反射されることとなる。一方、完全透過現象は、完全反射現象とは全く異なり、すべてを透過する現象である。そこで、この二つの現象をうまく利用して分子スイッチ・ゲートを実現しようという理論的提案を最近行っている。特に、カーボンナノチューブによる水素吸蔵への応用を目的に、シクロペンタジエン及びホウ素置換したコランニユレニルラジカルと水素原子の系を用いたモデルを基に、可能性を探った。その結果は、約25%程度の透過確率を得ることを見出した。
- c) 現在の理学、工学、社会学の現象は一つのモデルで表すことができるほど単純明快なものではなく、これまでのように単一の手法でシミュレーションを行うには、限界がある。より現実に近い時間経過を追う実験や、複合した現象の解析をシミュレーションしたいという要望に応えるのが、連成シミュレーションである。連成シミュレーションは、シミュレーション対象の全体を複数の部分系に分割し、部分系の計算途中でお互いのデータを変換しながら全体を説く手法である。それは、現象を理解するために全体のシステムを部分に分割して考えてみる手法があり、また全体が複雑に絡み合っているように見える現象の中にも、部分要素間の相互作用が本質的であるとみなせる場合があるためである。現在、連成シミュレーションを分子から構成されるナノスケール構造物に対して行うため、分子軌道法と分子動力学法および構造力学計算と分子動力学計算に関するプログラムの開発を行っている。

B-1) 学術論文

Z. -H. WANG, T. URISU, H. WATANABE, K. OOI, G. R. RAO, S. NANBU, J. MAKI and M. AOYAGI, “Assignment of Surface IR Absorption Spectra Observed in the Oxidation Reactions : $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)$ and $\text{H}_2\text{O} + \text{H}/\text{Si}(100)$,” *Surf. Sci.* **575**, 330–342 (2005).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, “Ab Initio Potential Energy Surfaces for the Cyclohexadiene/Hexatriene Photochemical Interconversion,” *Chem. Phys. Lett.* **401**, 487–491 (2005).

I. TOKUE, K. YAMASAKI, S. MINAMINO and S. NANBU, “Theoretical Transition Probabilities for the $A^2A_1-X^2B_1$ System of H_2O^+ and D_2O^+ and Related Franck-Condon Factors Based on Global Potential Energy Surfaces,” *J. Theor. Comput. Chem.* **4**, 225–245 (2005).

I. TOKUE, K. YAMASAKI and S. NANBU, “Vibrational Energies for the X^1A_1 , A^1B_1 , and B^1A_1 States of $\text{SiH}_2/\text{SiD}_2$ and Related Transition Probabilities Based on Global Potential Energy Surfaces,” *J. Chem. Phys.* **122**, 144307–144316 (2005).

J. -I. CHOE, S. -K. CHANG, S. LEE and S. NANBU, “Ab Initio Calculated Structures of Conformers for 1,3-Dimethoxy-*p*-tert-Butylcalix [4] crown-5-Ether Complexed with Potassium Cation,” *THEOCHEM* **722**, 117–123 (2005).

R. TERO, N. MISAWA, H. WATANABE, S. YAMAMURA, S. NAMBU, Y. NONOGAKI and T. URISU, “Fabrication of Avidin Single Molecular Layer on Silicon Oxide Surfaces and Formation of Tethered Lipid Bilayer Membranes,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 237–243 (2005).

H. WATANABE, S. NANBU, Z. -H. WANG, J. MAKI, T. URISU, M. AOYAGI and K. OOI, “Theoretical Study of the Oxidation Reaction for the H Atom-Induced Water-Terminated Si Surface $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}/\text{Si}(100)-(2\times 1)$,” *Chem. Phys. Lett.* **412**, 347–352 (2005).

B-3) 総説、著書

南部伸孝, 「 N_2O の光分解と同位体効果」, 「大気の化学 分子科学によるアプローチ」, 第一章 (2005) (特定領域研究「大気化学・燃焼における新規ラジカル連鎖反応」平成13年度～15年度, 代表 豊橋技術科学大学(元京大理学部) 驚田伸明(2005年)における研究成果の一つとして総説を執筆した)

B-4) 招待講演

S. NANBU, “A new proposal of the molecular design with the aggressive use of the non-adiabatic phenomena,” The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions, Seoul (Korea), March 2005.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

The 9th East Asian Workshop on Chemical Reactions 2005年3月, ソウル(韓国), プログラム委員 (2004-2005).

学会誌編集委員

量子化学文献データベース(QCLDB)編集委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(a)については、四原子反応への拡張を中心に研究を進める。六自由度系でもあることから、今まで使われてきた超球座標を用いた緊密結合微分方程式を数値的に解くのではなく、量子波束の時間発展方法を用いる。また、Trotter公式に基づく時間発展の方法ではなく、チェビシェフ次数発展法を用い、数値計算における丸め誤差の皆無や計算コストの削減を行い、六自由度系の化学反応動力学を行う。その一方で同じ系を使い、半古典論である凍結ガウス関数波束発展法の可能性を探る。扱う系は、研究課題(b)とも関係する電子励起状態が反応に関与するものを選び、その反応に関するポテンシャルエネルギー面も自ら決定する。このような系を取り上げることにより、反応の特異性がどのようにして起こるのか？ また、レーザー制御などによってその特異性を変化させ、化学反応が制御できるかを探り、実験への指針を与える。

研究課題(b)を特に推進する。非断熱トンネル現象を利用した分子機能の制御と開発を目的とする。その中で特に最近、環状分子にその機能をうまく発現させる可能性を見出している。つまり、まさに分子スイッチ・ゲートとして提案したモデルに対する現実系としての可能性を持つ結果を得はじめている。そこで、この分子とその類似系について同様な理論計算を行い、分子スイッチ・ゲートの実現を目指す。一方、モデル計算ではあるが、中空のフラーレンに金属を内包させるには、この分子スイッチ・ゲートがとてもよいモデルとなるのでなからうかと考えている。従って、どこまで可能か分からないが、フラーレンやカーボンナノチューブ等の中空分子にものを入れるという化学を、化学反応動力学の基礎理論を使って挑みたい。具体的には水素吸蔵方法を理論計算により最近見出し、提案している。今後が楽しみである。

研究課題(c)については、開発を始めたばかりであり、未知数である。

* 2005年4月1日九州大学情報基盤センター助教授

計算分子科学第二研究部門

齊 藤 真 司 (教授) (2005 年 10 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 凝縮系の多次元分光法の理論研究
- b) 溶液、生体高分子の構造変化ダイナミクスの理論研究
- c) 過冷却状態、相転移ダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水の複雑なダイナミクス・運動の様相を解析するために、多次元分光法、とくに2次元ラマン分光法の理論・数値解析を進めてきた。平衡分子動力学法および非平衡分子動力学法を用いて2次元ラマン分光法の解析を行った結果、おもに並進運動に由来する非調和ダイナミクスにより、負の応答を示すシグナルが t_2 軸近傍に現れることが明らかになった。また、分極率を通して平衡振動と並進運動が結合していることも明らかとし、これら並進運動間、並進 - 平衡振動間の結合は2次元スペクトルにおいては和周波・差周波ピークとして観測・解析できることも示した。氷やアモルファス氷の2次元ラマン分光法についても解析を行った結果、2次元ラマン分光法は光カー効果などの1次元ラマン分光法に比べ、氷Ih構造の非等方性、氷とアモルファス氷の構造の違い、アモルファス氷(LDA、HDA、VHDA)間の構造の違いにも敏感であることを明らかにした。
- b) イオンチャンネルのイオンの透過機構の解析を行った。とくに K^+ チャンネルをモデル化し、チャンネル部分を同程度の径と長さを持つカーボンナノチューブで置き換え、イオン透過のダイナミクスについて解析をおこなった。その結果、ナノチューブへの進入、内部での移動、ナノチューブからの通過にともない、ナノチューブ内部の水の平衡運動の明確なスペクトル拡散が明らかになった。実際の系では、アミノ酸残基のスペクトルの変化を観測することで、チャンネル部分のイオンの移動のダイナミクスを観測できると予想される。また、チャンネル部分とイオンの相互作用によりバルク部分のイオンの移動は単純な拡散よりも速く、この結果を反映し、チャンネル内の安定サイト間のイオンの移動のダイナミクスは指数関数よりも速くなっていることを明らかにした。
- c) 液体を急冷すると、融点で結晶化せずに過冷却液体、さらにはガラスとなる。とくに、過冷却液体では、温度低下により相対的に相互作用が増すために、通常の液体状態に比べ揺らぎの影響が顕著となる。過冷却水の分子動力学計算を行い、分子の運動を調べた。また、ラマン分光や周波数依存熱容量を解析した結果、約60、200、500 cm^{-1} に見られる分子振動のピーク位置の温度依存性はほとんど見られないが、過冷却水における著しい運動の遅延は水素結合ネットワークの組み替え運動によることを明らかにした。さらに、等積・等圧熱容量の温度依存性の解析から、過冷却水においては密度揺らぎが非常に大きく、低密度液体と高密度液体の間での揺らぎの大きさを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. YAGASAKI, K. IWAHASHI, S. SAITO and I. OHMINE, "A Theoretical Study on Anomalous Temperature Dependence of pK_w of Water," *J. Chem. Phys.* **122**, 144504 (9 pages) (2005).

T. UEMURA, S. SAITO, Y. MIZUTANI and K. TOMINAGA, “Isotope Dilution Effects on the Hydroxyl Stretch Bands of Alcohols,” *Mol. Phys.* **103**, 37–44 (2005).

A. SHUDO and S. SAITO, “Slow Relaxation in Hamiltonian Systems with Internal Degrees of Freedom,” *Adv. Chem. Phys.* **130**, 375–421 (2005).

B-3) 総説、著書

斉藤真司, 「吸収・反射分光 5.1 概要」, 第5版実験化学講座9「物質の構造I 分光 上」, 日本化学会編, 丸善 (2005).

B-4) 招待講演

S. SAITO and I. OHMINE, “Theoretical study of two-dimensional Raman spectroscopy of liquids,” Pacificchem2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

S. SAITO, “Two-dimensional Raman spectroscopy of liquid and solid water,” Czech-Japan Theoretical Chemistry Symposium, Prague (Czech), September 2005.

S. SAITO, “Two-dimensional Raman spectroscopy of liquids,” Telluride Scientific Research Conference on “Nonlinear ultrafast spectroscopy in fluids,” Telluride (U.S.A.), June 2005.

S. SAITO, “Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Molecular Dynamics of Liquids,” Japan-Korea Symposium, Okazaki (Japan), March 2005.

斉藤真司, 「液体の運動と多次元振動分光法」, スーパーコンピュータワークショップ2005, 岡崎, 2005年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

理論化学討論会世話人会委員 (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院総合文化研究科, 「関連基礎科学特別講義(溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析)」, 2005年11月30日-12月2日.

東京大学大学院総合文化研究科, 客員助教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(2), 「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」, 斉藤真司 (2004年度-2006年度).

基盤研究(C)(2), 「凝縮系の揺らぎおよび非線形分光に関する理論研究」, 斉藤真司 (2001年度-2002年度).

基盤研究(C)(2), 「溶液内化学反応と高次非線形分光の理論研究」, 斉藤真司 (1999年度-2000年度).

奨励研究(A), 「溶液の高次非線形分光と化学反応ダイナミクスの理論研究」, 斉藤真司 (1997年度-1998年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、凝縮系の2次元ラマン分光法の解析を進めてきた。これまでに、液体二硫化炭素や水、氷、アモルファス氷の解析を行い、2次元ラマン分光法が非調和ダイナミクスや構造の違いに敏感であることを明らかにした。実験研究は行われていないが、現在、水の2次元遠赤外分光法についても解析を進めている。また、多次元中性子散乱への理論展開を進めている。また、生体系ダイナミクスの解析としてイオンチャンネルの解析を行い、チャンネル部分へのイオン拡散のダイナミクスが単純な拡散過程より先速いことを明らかにした。今後、生体系における構造変化ダイナミクス、機能性への関連についても解析を進めていきたい。さらに、過冷却水のダイナミクスについて解析を行っている。この解析を進め、液体の性質 (strong, fragile) がどのように変わりうるのか、Kauzmannパラドックス回避の分子論的機構などについて明らかにしていきたい。

3-9 錯体化学実験施設

錯体化学実験施設は1984年に専任教授と流動部門(錯体合成)より始まり、次第に拡大してきた。現在の研究活動としては、錯体触媒研究部門での、主として後周期遷移金属を利用した次世代型有機分子変換に有効な新機能触媒の開発を推進している。従来の不斉錯体触媒開発に加え、遷移金属錯体上へ両親媒性を付与する新手法を確立することで、「水中機能性錯体触媒」「高立体選択的錯体触媒」「分子性触媒の固定化」を鍵機能とした錯体触媒を開発している。また、遷移金属錯体に特有の反応性に立脚し、遷移金属ナノ粒子の新しい調製法の開発、調製されたナノ金属の触媒反応特性の探索を実施しつつある。錯体物性研究部門では、プロトン濃度勾配を利用した水の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造ならびに金属錯体による二酸化炭素の活性化を行っている。熱力学的に有利な反応から不利な反応へのエネルギー供給を目指して酸化反応と還元反応を組み合わせによるエネルギー変換の開発も行っている。また、窒素、硫黄、セレン等と金属の間に結合をもつ無機金属化合物の合成と多核集積化を行い、錯体上での新しい分子変換反応の開発を目指し研究を進めている。客員部門として配位結合研究部門があり、超分子化学と金属クラスターの化学を研究している。これらの現在の研究体制に将来新たに専任部門などを加えてさらに完成した錯体研究の世界的拠点となるべく計画を進めている。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授) (1990年3月16日着任)

A-1) 専門領域：錯体化学

A-2) 研究課題：

- 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- 水およびアミン配位子の酸化的活性化による新規酸化反応活性種の創造
- 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反応系の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 2電子1プロトンの酸化還元反応で触媒的な有機ヒドリド供給体の開発、その結果ケトン、アルデヒドを電気化学的に還元することが可能となった。
- プロトン濃度に依存したアコ - , ヒドロキソ - , オキソ - 金属錯体の酸 - 塩基平衡反応に配位子の酸化還元反応を共役させることにより、オキシラジカル配位子の安定化に成功し、末端酸素と金属が単結合で結合したオキシラジカルRu錯体の単離と構造解析に成功した。またオキシラジカルRu錯体のEPRスペクトルから末端酸素とジオキソレン骨格に二つの不对スピンを有し、3重項と1重項の電子状態が平衡系で存在することが明らかとなった。
- アンミン錯体由来のアミノラジカル錯体を活性種とするアルコール酸化反応を見出した。
- プロトン濃度に依存したアコ金属錯体とヒドロキソ金属錯体との可逆反応にチオレン配位子の酸化還元反応を共役させるとチオレン配位子のイオウ上に電子が蓄積され、酸素付加が起こることを見出した。この反応は物質の酸

素酸化に対して基本的な概念を提供することが期待される。一方、近接した2つの金属錯体上でアコヒドロキソおよびオキソ基の変換を行うと極めて良好な水の4電子酸化反応の触媒となることを見出した。

B-1) 学術論文

H. SUGIMOTO, Y. FURUKAWA, M. TARUMIZU, H. MIYAKE, K. TANAKA and H. TSUKUBE, “Synthesis and Crystal Structures of $[W(3,6\text{-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{n-}$ ($n = 1, 2$) and $[Mo(3,6\text{-dichloro-1,2-benzenedithiolate})_3]^{2-}$: Dependence of the Coordination Geometry on the Oxidation Number and Counter-Cation in Trigonal-Prismatic and Octahedral Structures,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3088–3092 (2005).

T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA, “Synthesis, Structures and Electrochemical Properties of Ruthenium (II) Complexes Bearing Bidentate 1,8-Naphthyridine and Terpyridine Analogous (N,N,C)-Tridentate Ligands,” *J. Organomet. Chem.* **690**, 4272–4279 (2005).

H. SUGIMOTO, M. HARIHARA, M. SHIRO, K. SUGIMOTO, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE, “Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site,” *Inorg. Chem.* **44**, 6386–6392 (2005).

H. OHTSU and K. TANAKA, “Electronic Structural Changes between Nickel(II)-Semiquinonato and Nickel(III)-Catecholato States Driven by Chemical and Physical Perturbation,” *Chem. Eur. J.* **11**, 3420–3426 (2005).

T. TOMON, T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Electrochemical Hydrogenation of $[Ru(bpy)_2(napy-\kappa N)(CO)]^{2+}$: Inhibition of Reductive Ru–CO Bond Cleavage by a Ruthenacycle,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 2229–2232 (2005).

T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Synthesis, Chemical- and Electrochemical Properties of Ruthenium(II) Complexes Bearing 2,6-Bis(2-naphthyridyl)pyridine,” *Inorg. Chim. Acta* **358**, 1999–2004 (2005).

T. KOIZUMI, T. TOMON and K. TANAKA, “Synthesis and Electrochemical Properties of Bis(bipyridine)ruthenium(II) Complexes Bearing Pyridinyl- and Pyridinylidene Ligands Induced by Cyclometalation of N'-Methylated Bipyridinium Analogs,” *J. Organomet. Chem.* **690**, 1258–1264 (2005).

T. TOMON, T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Stabilization and Destabilization of the Ru–CO Bond during the 2,2'-Bipyridin-6-Onato (bpyO)-Localized Redox Reaction of $[Ru(terpy)(bpyO)(CO)](PF_6)$,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 285–293 (2005).

H. SUGIMOTO, M. HARIHARA, M. SHIRO, K. SUGIMOTO, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE, “Dioxo-Molybdenum(VI) and Mono-oxo-Molybdenum(IV) Complexes Supported by New Aliphatic Dithiolene Ligands: New Models with Weakened Mo:O Bond Characters for the Arsenite Oxidase Active Site,” *Inorg. Chem.* **44**, 6386–92 (2005).

T. WADA and K. TANAKA, “Reversible Bond Formation and Cleavage of the Oxo Bridge of $[Ru_2(\mu-O)(dioxolene)_2(btpyxa)]^{3+}$ [$btpyxa = 2,7\text{-Di-tert-butyl-9,9-dimethyl-4,5-bis(2,2':6',2''-terpyrid-4'-yl)xanthene}$] Driven by a Three-Electron Redox Reaction,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3832–3839 (2005).

T. FUJIWARA, R. OKAMURA and K. TANAKA, “Structural Characterization of Ruthenium-Dioxolene Complexes with $Ru^{II}\text{-SQ}$ and $Ru^{II}\text{-Cat}$ Frameworks,” *Chem. Lett.* 1562–1563 (2005).

H. SUGIMOTO, M. TARUMIZU, K. TANAKA, H. MIYAKE and H. TSUKUBE, “A New Series of Molybdenum-(IV), -(V), and -(VI) Dithiolate Compounds as Active Site Models of Molybdoenzymes: Preparation, Crystal Structures, Spectroscopic/Electrochemical Properties and Reactivity in Oxygen Atom Transfer,” *Dalton Trans.* **21**, 3558–3565 (2005).

T. KOIZUMI and K. TANAKA, “Reversible Hydride Generation and Release from the Ligand of $[Ru(pbn)(bpy)_2](PF_6)_2$ Driven by a Pbn-Localized Redox Reaction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 5891–5894 (2005).

H. SUGIMOTO, T. SAKURAI, H. MIYAKE, K. TANAKA and H. TSUKUBE, "Mononuclear Five-Coordinate Molybdenum(IV) and -(V) Monosulfide Complexes Coordinated with Dithiolene Ligands: Reversible Redox of Mo(V)/Mo(IV) and Irreversible Dimerization of $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{S}]^-$ Cores to a Dinuclear $[\text{Mo}^{\text{V}}_2(\mu\text{-S})_2]^{2-}$ Core," *Inorg. Chem.* **44**, 6927–6929 (2005).

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1999).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員 (1990-93).

錯体化学会事務局長 (1990-).

科学技術振興事業団・戦略的基礎研究「分子複合系の構築と機能」の研究代表者 (2000-2005).

学会の組織委員

第30回錯体化学国際会議事務局長 (1990-94).

第8回生物無機化学国際会議組織委員 (1995-97).

文部科学省、学術振興会等の役員等

学術審議会専門委員(科学研究費分科会)(1992-94, 2003-).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992-94).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996-97, 2001-).

次世代研究探索研究会・物質科学系委員会委員 (1997).

社団法人近畿化学協会評議員 (1999-2002).

NEDO技術委員 (2001-2002).

B-8) 他大学での講義、客員

東京大学大学院理学研究科, 2005年.

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属上での一酸化炭素と求核試薬との反応は有機合成の最も重要な素反応の一つである。二酸化炭素は金属 - η^1 - CO_2 錯体を形成させると速やかに金属 - CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属 - CO結合の還元的開裂が起こりCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためには CO_2 由来の金属 - CO結合を開裂させることなく各種の試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子を CO_2 還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属 - CO結合へのヒドリドの供給により、金属 - CO結合の還元を目指している。さらに CO_2 の多電子還元反応は、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換手段としても大きな期待がかけられる。

アコ金属錯体からのプロトン解離平衡に配位子の酸化還元反応を共役させると溶液のプロトン濃度でオキソラジカル配位子を有する金属錯体の生成が可能となる。その結果、プロトン濃度勾配から電気エネルギーへのエネルギー変換ならびに酸化型オキソ金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化反応への応用が期待される。

川 口 博 之 (助 教 授) (2000 年 5 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：無機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) 多座配位子の錯体化学
- b) 金属錯体による小分子活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 3つのフェノキシド基を3脚型に配置した配位子を金属に導入する手法を開拓した。3脚型配位子をもつ金属錯体が特異なカゴ型構造をもつこと、そのカゴ内部で直線状 agostic 相互作用が安定化されること等を見出した。
- b) アニソール-フェノキシド混合型配位子をもつジルコニウムのベンジル錯体を反応場として、水素分子と一酸化炭素をアレーンへと変換する合成サイクルを構築した。この合成サイクルは、水素分子の活性化、一酸化炭素の水素化およびC-O結合切断、C-C結合形成、オキソ配位子の活性化反応から形成されている。

B-1) 学術論文

T. KOMURO, T. MATSUO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Synthesis of a Vanadium(III) Tris(arythiolato) Complex and Its Reactions with Azide and Azo Compounds; Formation of a Sulfenamide Complex *via* Cleavage of an Azo N=N Bond," *Inorg. Chem.* **44**, 175–177 (2005).

W. ZHAO, J. FAN, Y. SONG, H. KAWAGUCHI, T. OKAMURA, W. -Y. SUN and N. UEYAMA, "Synthesis, Crystal Structures and Properties of Novel Copper(II) Complexes Obtained by Reactions of Copper(II) Sulfate Pentahydrate with Tripodal Ligands," *Dalton Trans.* 1509–1517 (2005).

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, "Complexes of Tantalum with Triaryloxides: Ligand and Solvent Effects on Formation of Hydride Derivatives," *J. Organomet. Chem.* **690**, 5333–5345 (2005). (special issue "Organometallic Chemistry—The Next Generation")

L. -Y. KONG, Z. -H. ZHANG, H. -F. ZHU, H. KAWAGUCHI, T. OKAMURA, M. DOI, Q. CHU, W. -Y. SUN and N. UEYAMA, "Copper(II) and Zinc(II) Complexes Can Fix Atmospheric Carbon Dioxide," *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4352–4355 (2005).

F. AKAGI, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "Titanium and Zirconium Complexes of Preorganized Tripodal Triaryloxy Ligands," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11936–11937 (2005).

Z. -H. ZHANG, T. OKAMURA, Y. HASEGAWA, H. KAWAGUCHI, L. -Y. KONG, W. -Y. SUN and N. UEYAMA, "Syntheses, Structures, and Luminescent and Magnetic Properties of Novel Three-Dimensional Lanthanide Complexes with 1,3,5-Benzenetriacetate," *Inorg. Chem.* **44**, 6219–6227 (2005).

T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "A Synthetic Cycle for H₂/CO Activation and Allene Synthesis Using Recyclable Zirconium Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17198–17199 (2005).

B-4) 招待講演

H. KAWAGUCHI, “Activation of Dinitrogen and Carbon Monoxide by Transition Metal Aryloxy Complexes,” International Symposium on Frontier in Materials Design, Synthesis and Measurements, Hyogo (Japan), March 2005.

H. KAWAGUCHI, “Electron Deficient Metal Hydride Complexes Supported by Phenoxide-based Multidentate Ligands,” First International Conference on Chemistry of Coordination Space, Okazaki (Japan), November 2005.

川口博之, 「前周期遷移金属ヒドリド錯体反応場による分子変換反応の開拓」, 分子研研究会「未来型分子触媒の創製」, 岡崎, 2005年12月.

H. KAWAGUCHI and T. MATSUO, “Activation of Dinitrogen and Carbon Monoxide by Early Transition Metal Complexes Bearing the Triaryloxy Ligands,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「末端カルコゲニド配位子をもつモリブデンおよびタングステン錯体の合成と反応」, 川口博之 (1996年).

奨励研究(A), 「金属 - カルコゲン多重結合をもつ第4-7族遷移金属錯体の合成と反応」, 川口博之 (1997年-1998年).

徳山科学技術振興財団研究助成, 「キュバン型金属 - 硫黄クラスターの高度集積化」, 川口博之 (2001年).

若手研究(A), 「架橋型フェノキシド配位子をもつ金属錯体による小分子活性化」, 川口博之 (2002年-2004年).

特定領域研究(2), 「多座フェノキシド配位子を用いた錯体反応場の構築と小分子活性化」, 川口博之 (2003年).

特定領域研究(2), 「多座アリーロキシド配位子を用いた錯体反応場の構築」, 川口博之 (2004年-2005年).

特定領域研究, 「多座配位子による配位空間制御に基づく反応活性高分子錯体の設計と機能化」, 川口博之 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに、我々が独自に合成した金属錯体を基盤に、小分子(窒素分子、一酸化炭素、水素分子)の新しい変換反応を見出した。今後、小分子の活性化反応を試金石に、金属中心および配位子が金属錯体の特性に及ぼす効果を精査する。

3-10 研究施設

分子スケールナノサイエンスセンター

分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

小川 琢 治 (教授) (2003年2月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、ナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- c) 金ナノ粒子 / 有機分子 2次元構造体の電気特性の研究
- d) カーボンナノチューブ / 有機分子複合体の形成と分子スケールでの電気特性の研究
- e) 分子定規法によるナノギャップ電極の作成とこれを用いた電子素子の研究
- f) 二探針電導性原子間力顕微鏡(分子スケールプローバー)の作成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度までに、 $1\ \mu\text{m}$ に近い長さを持つ 共役ポルフィリンワイヤーが様々な表面上で多様な自己組織化様態を示し、高次の構造体を作ることを見出してきた。即ち、展開条件により(I)高さ約0.4 nm、鎖間距離約5 nmで並んだ矩形構造体、(II)高さ約0.4 nm、鎖間距離約10 nmで並んだ構造体、(III)高さ約1.0 nm、鎖間距離約15 nmで並んだ構造体の3種類ができる。今年度は、この多様性を説明するために分子動力学計算による解析を行った。その結果、ポルフィリンワイヤーは、絡み合っただけのラセン構造を取るよりは、ポルフィリン面をお互いに平行に保った形で二本並ぶ構造を取りやすいことが分かった。このことから、高さが約1.0 nm、鎖間距離約15 nmの構造体は、おそらくポルフィリンワイヤーがスタックした二本鎖が並んだ構造であろうと思われる。更に、ポルフィリンの中心金属への配位を利用して、この高次の構造体を鋳型とした金ナノ粒子の1次元組織化に成功した。
- b) 共役ポルフィリンワイヤーを鋳型として用いた金ナノ粒子の1次元組織化以外に、分子自体の形態を利用して金ナノ粒子の1次元自己組織化にも成功した。
- c) 金の電極存在下で、金ナノ粒子と有機ジチオールを混合するだけで、二次元金ナノ粒子集合体が電極間に形成できる。例えば、ノナチオフェンジチオールを分子として用いた場合、一つの金ナノ粒子集合体の大きさはおおよそ6 nmと見積もられるが、AFMで測定した膜厚が18–24 nmであるので3–4層程度の薄膜で有ることがわかる。単に二つの原料を混合しただけであるのに、不定形の集合体にならずかなり均一な膜になる点が興味深い。その機構についてはまだ明らかになっていない。このデバイスの電流-温度特性から、伝導は分子を通過するトンネル機構と熱励起型の伝導機構の二つの重ね合わせであると考えている。分子の構造が変わると、できる集合体のモルフォロジーが変わったり、電気特性が変わることも明らかにしており、分子の特性を活かした電子素子作成の一手法として興味深い。
- d) これまでの単分子電気特性計測の結果のかなりのものが実は分子を計測していなかった可能性が指摘されてきて

おり、分子の電気特性を計測する際に本当に対象分子を計測しているのかどうかの確認が重要である。最も確実な方法は、対象分子の分子像を計測しながら計測する走査プローブ顕微鏡の手法であり、有機自己集合膜を用いたAFMやSTMの結果は信頼性の高い結果を与えている。しかし、孤立分子の横方向の電導性を計測することは困難であった。孤立分子の横方向の電導性を計測するには、絶縁性の基板を用いる必要があるが、絶縁性の基板を用いるとSTMを用いることはできない。また、接触型のAFMを用いると絶縁性基板での計測はできるが、カンチレバーが対象分子に触るので分子が動く可能性が高く計測が困難である。この矛盾を解決する手法としてPCI-AFMがある。これは、分子画像を計測する際にはタッピングモードを用いて分子を引きずらないようにし、電気計測を行うときにのみ分子に接触する方法である。この手法を用いると孤立した単一分子の横方向の電気特性を、分子の画像と同時に計測することが可能になる。この手法を用いる場合には、対象分子の片端に電極金属を蒸着する必要がある。しかし、蒸着した金属を電極として用いると最小の膜厚が数10 nmは必要であり、平均的な分子の大きさ(1–5 nm)よりも遙かに大きいため、電極周辺での計測が困難になる。この問題点を解決するためにカーボンナノチューブを電極として計測することを考えた。カーボンナノチューブは、直径が1 nm程度であり構造により金属的な電導性を示すものもある。このため、カーボンナノチューブを電極として用いると、電極上から電極から離れている部分まで連続的に単一分子の電気特性の計測が可能になる。これを実証するために、ポルフィリン単分子とポルフィリンワイヤーを用いた実験を行った。ポルフィリン分子が吸着した部分と吸着していない部分が区別でき、分子が存在する部分では整流性が現れ、分子が存在しない部分では対照的な曲線となることがわかった。

- e) 分子定規法を用いて、5–10 nmのギャップを持つ電極を作成し、電極間に一定の大きさの金ナノ粒子を入れ電気特性を測定したところ、計算通りのクーロンブロック特性が得られた。他の手法で、このレベルのギャップの電極を再現性良く正確なギャップ幅で作成することは困難であり、分子定規法の手法の優秀さが確認できた。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)
- f) 二探針走査トンネル顕微鏡 (STM) は完成して、Si(7×7)の原子像が見えることを確認した。二探針以上の走査トンネル顕微鏡でこのレベルの原子分解能を持つものは世界初であり、設計の正しさが確認できた。現在、これを原子間力顕微鏡に拡張する作業を行っているが、そのために必要なカンチレバーの作成を行っているところである。(物材機構 長谷川グループとの共同研究)

B-1) 学術論文

H. UNO, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OGAWA, H. N. YAMADA and N. ONO, "Photo Precursor for Pentacene," *Tetrahedron Lett.* **46**, 1981–1983 (2005).

H. YAMADA, Y. YAMASHITA, M. KIKUCHI, H. WATANABE, T. OKUJIMA, H. UNO, T. OGAWA, K. OHARA, K. MUKAI and N. ONO, "Novel Photochemical Synthesis of Pentacene and Its Derivatives," *Chem. Eur. J.* **11**, 6212–6220 (2005).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「単分子の電気特性を調べる新たな流れ」, 化学9月号 (2005).

小川琢治, 「単一分子デバイス」, 第5版実験化学講座28, 日本化学会編, 丸善, 第3章第1節第1項, p.179–197 (2005).

B-4) 招待講演

小川琢治, 「分子電子素子のためのナノ構造体の形成」, 九州大学工学研究院応用化学講演会, 福岡, 2005年1月.

T. OGAWA, “Construction of Nano-structures for Molecular Electronics,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

H. TANAKA, “Electronic Property of Porphyrin on SWNT Electrode Measured by Point Contact Imaging Atomic Force Microscopy,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Gotemba (Japan), April 2005.

小川琢治, 「有機・無機ナノ構造体の形成と電気特性の計測」, 島根大学理工学部講演会, 松江, 2005年9月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” The Brazilian Society of Materials Research 2005, Recife (Brazil), October 2005.

田中啓文, 「ナノ伝導計測と超微細ナノファブリケーション」, オリンパスセミナー, 長野県上伊那郡辰野町, 2005年10月.

T. OGAWA, “Construction of molecular nano-structures and their electronic properties,” International Symposium on Molecular Scale Electronics, Tsukuba (Japan), December 2005.

H. TANAKA, “Organic molecules Working as Nanodevices on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring,” Seminar for Atomic Scale Electronics, Karuizawa (Japan), December 2005.

B-5) 特許出願

特願平11-360274, 「電気特性評価装置」, 長谷川剛, 中山知信, 奥田太一, 田中啓文, 青野正和, 1999年.

特願2002-064264, 「分子集積回路素子」, 松本卓也, 川合知二, 桑原裕司, 小川琢治, 松井真二(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223978, 「分子ワイヤ」, 小川琢治, 千原恵里, 馬場美幸(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223975, 「分子ワイヤおよびその製造方法」, 小川琢治, 小澤寛晃(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2002-223971, 「有機金属錯体およびその製造方法ならびにそれを用いた電荷保持材料および単電子トランジスター」, 小川琢治, 遠藤弘章(科学技術振興事業団), 2002年.

特願2004-351330, 「安定化無機ナノ粒子, 安定化無機ナノ粒子群, 安定化無機ナノ粒子の製造方法及び安定化無機ナノ粒子の利用方法」, 荒木幸一, 小川琢治, 水口英輔(独立行政法人科学技術振興機構), 2004年.

特願2004-65033, 「新規ポルフィリン化合物とその超分子構造体」, 佐藤弘一, 小川琢治(株)荏原製作所, 2004年.

特願2005-203190, 「整流素子」, 田中啓文, 矢島高志, 小川琢治, 2005年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

有機合成協会 幹事 (1997-1998).

国際高等研究所 特別研究「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザイン」 プロジェクトメンバー (2001-2005).

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 幹事 (2002-2004).

国際高等研究所「電子系の新しい機能」 プロジェクトメンバー (2005-).

学会の組織委員

The First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員 (2000).

Asia Nano 2002, 組織委員 (2002).

Molecular and Bio-electronics International Conference 2, 組織委員 (2003).

Asia Nano 2004, 組織委員 (2004).

International Symposium on Nano-organization and Function, 組織委員 (2004).

分子エレクトロニクス研究会, 組織委員 (2004).

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省 科学技術政策研究所科学技術動向研究センター 専門調査員 (2000-).

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子ナノテクノロジー研究委員会」委員 (2001-).

日本学術振興会「次世代エレクトロニクスに向けての物質科学とシステムデザインに関する研究開発専門委員会」委員 (2001-2005).

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2003-).

日本学術振興会「電子系の新しい機能に関する研究開発専門委員会」委員 (2005-).

その他

独立行政法人通信総合研究所基礎先端部門関西先端研究センターナノ機構グループ 併任職員 (2000-).

東京大学物性科学研究所 嘱託研究員 (2000-2001).

産業総合研究所 客員研究員 (2002-).

科学技術振興事業団 戦略的基礎研究「精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築」 チームアドバイザー (2002-).

B-8) 他大学での講義、客員

島根大学理工学部, 「物質化学特別講義」, 2005年9月28日-30日.

B-10) 外部獲得資金

一般研究(C), 「有機銅錯体によるsp²炭素活性化機構の研究」, 小川琢治 (1995年).

重点領域研究, 「含ピスマス-インターエレメント化合物の研究」, 小川琢治 (1997年-1999年).

西田記念基礎有機化学研究助成, 「機能性有機分子の合成とマイクロ電極アレイを用いた有機分子デバイス化の研究」, 小川琢治 (1997年).

委任経理金, 住友金属鉱山, 小川琢治 (1997年-).

長瀬科学技術振興財団, 小川琢治 (1998年).

基盤研究(B), 「分子エレクトロニクスに最適化した光機能性有機分子の合成と物性の研究」, 小川琢治 (1999年-2001年).

科学技術振興事業団さきがけ研究21, 「ナノ電極/有機分子組織体による次世代電子素子の創出」, 小川琢治 (1999年-2002年).

基盤研究(C)企画調査, 「分子スケールエレクトロニクス」, 小川琢治 (2000年).

科学技術振興事業団戦略的基礎研究, 「巨大ポルフィリンアレーのメゾスコピック構造デバイス」, 小川琢治 (2001年-2006年).

萌芽研究, 「機能性有機分子による単電子トランジスターの構築」, 小川琢治 (2002年-2003年).

基盤研究(A),「ナノ環境を利用した有機分子高次組織体の構築とその電子物性の研究」,小川琢治(2003年-2006年).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2004年).
萌芽研究,「ナノ球リソグラフィとシャドーコーン方によるナノロッド配列の作製とその光学特性評価」,田中啓文(2004年-2005年).
文部科学省科学技術試験研究「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」に関する研究開発,「原子スイッチを用いた次世代プログラマブル論理演算デバイスの開発 ナノギャップ形成に関する研究」,小川琢治、田中啓文(2005年-).
委任経理金 ビジョンアーツ(株),「分子エレクトロニクスに関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成石川カーボン科学技術振興財団,「カーボンナノチューブ配線上でナノデバイスとして動作する平面分子に関する研究」,田中啓文(2005年).
研究助成島津科学技術振興財団,「単層カーボンナノチューブ配線上へのナノサイズ分子デバイスの配置と点接触電流イメージング原子間力顕微鏡を用いた特性評価」,田中啓文(2005年).

C) 研究活動の課題と展望

長期的な展望としては、分子の概念の拡張と、その新しい系の物性を計測する新しい手法を開発することで、これまでに無い現象を発見することを目的としている。新しい概念の分子として、狭義の分子が金属構造体(金属ナノ粒子、金属ナノロッド)と作る複合体や、それが更にナノ電極のような巨視的な構造体と共有結合している系を考えている。これまでの考えでは後者は「素子」であり「分子」とは捉えられないが、それぞれの構造体が原子レベルで形状が揃っており、その構造体が個々の要素では現れなかった性質を持つようになると「分子」の定義に合うのではないかと考えている。現時点では、まだ個々の「素子」間のばらつきが大きいのが、ばらつきが無いように作成することで新たな地平が見えてくると期待している。

多田博一(助教授)(2000年4月1日~2005年3月31日)*)

A-1) 専門領域：有機エレクトロニクス、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 有機薄膜電界効果トランジスターの作製と動作機構の解明
- b) ナノギャップ電極の作製と有機デバイスへの応用
- c) シリコン-炭素ナノインターフェースの構築
- d) スピン偏極STMの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 仕事関数の異なるソース、ドレイン電極を用いることにより、有機トランジスターにおけるキャリアの注入を検討した。アルミニウムと金を電極として用いることにより、電子と正孔を効率よく注入し、再結合による発光を確認した。
- b) リソグラフィ法により作製したマイクロギャップ電極を、電気メッキにより太らせ、ナノメートルサイズのギャップを有する電極を作製した。
- c) 水素終端シリコン(111)面に1-アルケンなど末端に2重結合を有する分子を反応させることにより、均一な単分子薄膜の作製を行ない、内部多重反射赤外分光法により、成長素過程を調べた。また、超高真空中でシリコン表面に分子を反応させ、STMにより電流-電圧特性を調べた。
- d) 液体ヘリウム温度で、銅および金清浄表面に吸着したフタロシアニン分子像を観察した。 dI/dV 測定により、吸着により誘起された新しい電子状態の生成を確認した。

B-1) 学術論文

E. FUJIWARA, M. TAKADA, Y. YAMASHITA and H. TADA, "Field-Effect Transistors Based on Single-Crystalline Wires of Bis-(1, 2, 5-Thiadiazolo)-p-Quinobis(1, 3-Dithiole)," *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L82-L84 (2005).

T. SAKANOU, E. FUJIWARA, R. YAMADA and H. TADA, "Preparation of Organic Light-emitting Field-Effect Transistors with Asymmetric Electrodes," *Chem. Lett.* **34**, 494-495 (2005).

R. YAMADA and H. TADA, "Manipulation of Droplets by Dynamically Controlled Wetting Gradients," *Langmuir* **21**, 4254-4256 (2005).

S. ANDO, J. NISHIDA, E. FUJIWARA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "Novel p- and n-Type Organic Semiconductors with an Anthracene Unit," *Chem. Mater.* **17**, 1261-1264 (2005).

S. ANDO, J. NISHIDA, H. TADA, Y. INOUE, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on π -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5336-5337 (2005).

M. TAKADA and H. TADA, "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Phthalocyanine Molecules on Metal Surfaces," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5332-5335 (2005).

M. TAKADA and H. TADA, "Direct Observation of Adsorption-Induced Electronics States by Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy," *Ultramicroscopy* **105**, 22–25 (2005).

NARASO, J. NISHIDA, S. ANDO, J. YAMAGUCHI, K. ITAKA, H. KOINUMA, H. TADA, S. TOKITO and Y. YAMASHITA, "High Performance Organic Field-Effect Transistors based on p-Extended Tetrathiafulvalene Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10142–10143 (2005).

M. AKHTARUZZAMAN, N. KAMATA, J. NISHIDA, S. ANDO, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis, Characterization and FET Properties of Novel Dithiazolylbenzothiadiazole Derivatives," *Chem. Commun.* 3183–3185 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学会講演プログラム委員 (2003-).

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 (1995-1997, 1999-2001).

化学技術戦略推進機構 インターエレメント化学ワーキンググループ委員 (2000-2001).

化学技術戦略推進機構 コンビナトリアル材料化学産官学技術調査委員会委員 (2000-2001).

電気学会ハイブリッドナノ構造電子材料調査専門委員会委員 (1997-1999).

学会の組織委員

国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM)論文委員 (2003-2004).

光電子機能有機材料に関する日韓ジョイントフォーラム組織委員 (2000-2003).

環太平洋国際化学会議におけるシンポジウム "Ordered Molecular Films for Nano-electronics and Photonics," 組織委員 (2000).

学会誌編集委員

「応用物理」編集委員 (2003-2004).

「表面科学」編集委員 (1994-1996).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学工学研究科電子工学専攻, 「分子エレクトロニクス」, 2000-2005年.

大阪府立大学工学部機能物質科学科, 「特殊講義」, 2005年.

B-10) 外部資金獲得

基盤研究(B)(2), 「シリコン - 炭素共有結合を起点とする3次元分子組織体の構築」, 多田博一 (2003年-2006年).

萌芽研究, 「スピン偏極STMを用いた分子の磁気特性の観察と制御」, 多田博一 (2004年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

有機電界効果トランジスターに関する研究では 移動度の向上とフレキシブル化を目指した研究が活発に行われており、キャリアの注入過程や輸送過程などの基礎的知見の重要性が認識されている。我々は、電極の種類や表面状態に着目し、キャリアの注入を制御することにより新しいデバイスの可能性を探っている。すでに電子と正孔の同時注入による発光型トランジ

スターの作製に成功したが、今後は、発光効率をより向上させ有機レーザーなどへ展開を図る。

分子スケールデバイスの構築を目指して、メッキによるナノギャップ電極の作製とシリコン上の有機分子の組織化に関する研究を遂行してきた。前者では、10 nm程度のギャップを持つ電極の作製方法を確立した。今後は、より薄い電極の作製を試み、実際に分子を挟み込んで特性を調べる。シリコン上の有機分子では、STMを用いた局所電気伝導度の計測を行い、基板の種類(P型、N型)や伝導度の影響を調べる。

極低温STMでは、安定して分子像および微分コンダクタンス像の観察が可能となっている。磁性探針を用いることにより、局所的なスピンの情報を得ることを目指す。

* 2005年4月1日大阪大学大学院基礎工学研究科教授

鈴木 敏 泰 (助教授) (1998 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域 : 有機合成化学

A-2) 研究課題 :

- a) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発
- b) 有機 EL 素子のため高効率燐光錯体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パーフルオロチオフェンオリゴマーの3量体から5量体 (PF-*n*T; *n* = 3, 4, 5) までの合成とキャラクターゼーションを行った。微分パルスボルタメトリー (DPV) の測定によると、それらの酸化および還元電位は、無置換体に比べプラス側にシフトしている。電気化学的に決められたエネルギーギャップは、溶液のUV-vis-NIR吸収スペクトルから得られたものと一致した。パイ共役的な性質は、FTラマンスペクトルにより純粋な固体および薄い塩化メチレン溶液中において調べられた。それによるとパイ共役は最も長いオリゴマーにおいても飽和には至らず、溶液中では連続したチオフェンユニットのコンフォメーションは平面から大きくねじれていない。DFTおよびTDDFT計算をB3LYP/6-31G**レベルで行い、最適分子構造、原子電荷分布、フロンティア軌道のエネルギーとトポロジー、ラマン散乱に関連した基準振動モード、主要な光学吸収を与える垂直一電子励起についての情報を得た。

B-1) 学術論文

Y. INOUE, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO and S. TOKITO, "Organic Thin-Film Transistors with High Electron Mobility Based on Perfluoropentacene," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**, 3663–3668 (2005).

T. TSUZUKI, N. SHIRASAWA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "Organic Light-Emitting Diodes Using Multifunctional Phosphorescent with Iridium-Complex Core and Charge-Transporting Dendrons," *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **44**, 4151–4154 (2005).

R. M. OSUNA, R. P. ORTIZ, M. C. R. DELGADO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, V. HERNÁNDEZ and J. T. L. NAVARRETE, "Synthesis and Characterization of Three Novel Perfluoro-Oligothiophenes Ranging in Length from the Trimer to the Pentamer," *J. Phys. Chem. B* **109**, 20737–20745 (2005).

B-4) 招待講演

T. SUZUKI, "Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene," International Fluorine Conference in Toyama, Toyama (Japan), November 2005.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C), 「有機EL素子のためのアモルファス性有機電子輸送材料の開発」, 鈴木敏泰 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(展開), 「フッ素化フェニレン化合物の有機ELディスプレイへの実用化研究」, 鈴木敏泰 (2000年-2001年).

基盤研究(B)(一般), 「有機トランジスタのためのn型半導体の開発」, 鈴木敏泰 (2002年-2003年).

C) 研究活動の課題と展望

最近、次世代の有機電子材料として「単一分子素子」や「ナノワイヤー」等のキーワードで表される分野に注目が集まっている。SPM技術の急速な発展により、単一分子メモリ、単一分子発光素子、単一分子ダイオード、単一分子トランジスタなど基礎研究が現実的なものとなってきた。一個の分子に機能をもたせるためには、従来のバルクによる素子とは異なった分子設計が必要である。計測グループとの密接な共同研究により、この新しい分野に合成化学者として貢献していきたい。現在行っている有機半導体の開発は、単一分子素子研究の基礎知識として役立つものと信じている。

田中彰治(助手)(1989年4月1日着任)

A-1) 専門領域：非ベンゼン系芳香族化学、分子スケールエレクトロニクス

A-2) 研究課題：

- a) 大型分子内における単一荷電キャリアーの外的制御原理の探索
- b) 各種基板表面における鎖状大型分子の合目的分子配列に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究は、単一大型分子内に合目的な量子井戸構造を構築し、個々の荷電キャリアーの保持と移動の外的制御を行なうこと(単一分子内電子回路)を目指すものである。パイ共役分子鎖内の荷電キャリアのサイズはおよそ2 nm長程度とされ、よってその整数倍、半整数倍の分子鎖長をもつ被覆型分子群の一般的合成法をまず開拓してきた。本年度では、約30 nmまでの被覆主鎖(1 nm刻みで指定可)にアリゲータクリップ型アンカー、平面接合型アンカー、側鎖副アンカー等を導入(位置は両端、片端、真ん中も指定可能)するスキームを確立した。現在、四つの分子計測グループの四種のナノギャップ電極系における計測実験上の要求に応じ、適当な分子サイズとアンカーを組み合わせたモノを供給、またはフィードバックをうけて修正合成を進めている。さらに次の研究ステージに進むため、場所とサイズと深さを指定できるポテンシャル井戸の構築法についても検討を行なった。現在までに、5-12 nm長の主鎖の中央部に1-2 nm長の低エネルギーギャップ部位(特にLUMOレベルに段差が大)の選択的導入に成功している。井戸の複数個導入による分子内バリアの構築を現在進めている。
- b) 本項目は、横浜市大・横山Gとの共同研究に基づく。高いブロック状置換基と長鎖状の置換基を合せもつオリゴマー分子は、分子形状に明確な凸凹構造を有するため、従来明瞭な観測が困難であった分子内配座異性体や鏡像異性体の識別が容易であることを明らかにした。またこの凸凹構造のため、従来の鎖状分子では認められなかった分子集合様式も観測できた。本年度は、この知見をベースに新たな大型分子組織化戦略を確立するため、凸凹構造を有する一連の中・大型鎖状分子をパルスジェット法により各種基板に定着させ、その分子内配座と分子配列について検討を始めた。パルスジェット法の実験条件確立まで時間を要しているが、現在10 nm長級分子の単一分子観測まで成功している。

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

分子研分子物質開発研究センター・特別シンポジウム「分子スケールエレクトロニクスにおける新規分子物質開発」主催者(1998).

応用物理学会・日本化学会合同シンポジウム「21世紀の分子エレクトロニクス研究の展望と課題 分子設計・合成・デバイスからコンピュータへ」日本化学会側準備・運営担当(2000).

第12回日本MRS学術シンポジウム:セッションH「単一電子デバイス・マテリアルの開発最前線～分子系・ナノ固体系の単一電子デバイス～」共同チェア(2000).

First International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 組織委員(2001).

B-10)外部獲得資金

一般研究(C),「多段階酸化還元系を含む真性伝導 共役ポリマーの創出」,田中彰治 (1994年-1995年).

基盤研究(C)(2),「定序配列・低エネルギーギャップ型高次ヘテロ環 共役オリゴマーの構築」,田中彰治 (1996年-1997年).

基盤研究(C)(2),「高度の電子輸送能を有するナノスケール単一分子電線の創出」,田中彰治 (1998年-1999年).

基盤研究(C)(2),「シリコンナノテクノロジーとの融合を目指した機能集積型巨大パイ共役分子の開発」,田中彰治 (2000年-2001年).

C) 研究活動の課題と展望

実のところ何を測っているのか良く分からないかも.....というのが単一分子伝導度計測実験の最大の問題点である。何故そんなのが報告になるのか不可解であるが、人のことは言わないでおこう。分子+基板の計測試料系自体を「必要以上.....」と言われるほど吟味、洗練するというアホな努力を行なうのみである。本研究では、単一分子伝導度計測系の実空間観測を必須条件とし、そのための技術的無理難題は須くナノギャップ電極作成者、ナノ領域観測・計測者、分子開発者の各々が、自らの出身分野の誇りにかけて粉砕する約定になっている。あとには引けぬのである。

ナノ触媒・生命分子素子研究部門

魚 住 泰 広 (教授)(2000年4月1日着任)

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) 完全水系メディア中での触媒反応
- b) 高機能ハイブリッド金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒,ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって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がけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒(有機高分子-金属粒子のハイブリッド),メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体(無機担体-有機金属のハイブリッド),金属架橋高分子の自己集積触媒(架橋構造と触媒機能のハイブリッド)を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり,その物性,反応性を明らかとしつつある。

B-1) 学術論文

K. TAKENAKA, M. MINAKAWA and Y. UOZUMI, "NCN Pincer Palladium Complexes: Their Preparation *via* Ligand Introduction Route and Their Catalytic," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12273–12281 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIMURA, "Asymmetric π -Allylic Etherification of Cycloalkenyl Esters with Phenols in Water Using a Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Tetrahedron: Asymmetry*, web-edition, doi:10.1016/j.tetasy.2005.11.021 (2005).

Y. UOZUMI and M. KIKUCHI, "Controlled Monoarylation of Dibromoarenes in Water with a Polymeric Palladium Catalyst," *Synlett* 1775–1778 (2005).

Y. NAKAI and Y. UOZUMI, "Cycloisomerization of 1,6-Enynes: Asymmetric Multistep Preparation of a Hydrindane Framework in Water with Polymeric Catalysts," *Org. Lett.* **7**, 291–293 (2005).

Y. UOZUMI, H. TANAKA and K. SHIBATOMI, "Asymmetric Allylic Amination in Water Catalyzed by an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Org. Lett.* **6**, 281–283 (2004).

R. NAKAO, H. RHEE and Y. UOZUMI, "Hydrogenation and Dehalogenation under Aqueous Conditions with an Amphiphilic Polymer-Supported Nanopalladium Catalyst," *Org. Lett.* **7**, 163–165 (2005).

Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, M. ICHINOHE, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, "Oxidation of Allylic Alcohols, Amines, and Sulfides Mediated by Assembled Triphase Catalyst of Phosphotungstate and Non-Cross-Linked Amphiphilic Copolymer," *Tetrahedron* **60**, 4087–4096 (2004).

Y. M. A. YAMADA, K. TAKEDA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “Assembled Catalyst of Palladium and Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymer Ligand for the Efficient Heterogeneous Heck Reaction,” *Tetrahedron* **60**, 4097–4105 (2004).

K. C. NICOLAOU, S. VYSKOCIL, T. V. KOFTIS, Y. M. A. YAMADA, T. LING, D. Y. -K. CHEN, W. TANG, G. PETROVIC, M. O. FREDERICK, Y. LI and M. SATAKE, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 1: Intelligence Gathering and Tentative Proposal,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4312–4318 (2004).

K. C. NICOLAOU, T. V. KOFTIS, S. VYSKOCIL, G. PETROVIC, T. LING, Y. M. A. YAMADA, W. TANG and M. O. FREDERICK, “Structure Revision and Total Synthesis of Azaspiracid-1, Part 2: Definition of the ABCD Domain and Total Synthesis,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 4318–4324 (2004).

Y. M. A. YAMADA, “Self-Assembled Complexes of Non-Cross-Linked Amphiphilic Polymeric Ligands with Inorganic Species: Highly Active and Reusable Solid-Phase Polymeric Catalysts,” *Chem. Pharm. Bull.* **53**, 723–739 (2005).

H. HAMAMOTO, Y. SUZUKI, Y. M. A. YAMADA, H. TABATA, H. TAKAHASHI and S. IKEGAMI, “A Recyclable Catalytic System Based on a Temperature-Responsive Catalyst,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 4536–4538 (2005).

Y. M. A. YAMADA, “Development of Novel Solid-phase Polymeric Catalysts for Organic Syntheses,” *J. Pharm. Soc. Jpn.* **125**, 749–770 (2005).

B-3) 総説、著書

魚住泰広, 「高分子固定化遷移金属錯体触媒による水中有機変換反応」, *触媒* 550–555 (2005).

山田陽一、魚住泰広, 「精密高分子錯体の環境触媒への応用」, *高分子* **54**, 83 (2005).

山田陽一, 「スクリプス研究所ニコラウ研へようこそ」, *化学* (3), 50–53 (2005).

山田陽一, 「次世代型固相担持遷移金属触媒」, *ファルマシア* **41**, 639–644 (2005).

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, *薬事日報* 平成17年3月25日号 (2005).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 科学技術振興機構, Symposium on “New-Generation Catalysis for New-Generation Synthesis,” 福岡, 2005年1月.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 2nd International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” 9th Annual Green Chemistry and Engineering Conference, Washington, DC (U.S.A.), June 2005.

魚住泰広, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” 有機合成化学協会関西支部, 明日の有機合成化学, 大阪, 2005年9月.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis,” The Third International Symposium on Integrated Synthesis 2005, Osaka, September 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Chinese University of Hong Kong, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” Department Lecture, Hong Kong University, Hong Kong (China), October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," The International Symposium on Dynamic Complexes, Sendai, October 2005.

Y. UOZUMI, "Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis," Joint US-Japan Workshop on Sustainable Chemical Synthesis, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 大阪大学産業科学研究所セミナー, 大阪, 2005年2月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の開発と有機合成反応への展開」, 第125回日本薬学会年会(日本薬学会奨励賞受賞講演), 東京, 2005年3月.

山田陽一, 「新しい固相触媒の創製とその応用」, 名古屋市立大学特別講演会(日本薬学会東海支部共催), 2005年5月.

B-5) 特許出願

US 2004097738/JP 2004161963, "Polymer-carrying optically active binaphthyl-type oxazoline compound," Uozumi, Yasuhiro; Hoche, Heiko; Sumi, Kenzo. U.S. Pat. Appl. Publ., 2004年.

JP 2003261584, "Preparation of solid-phase supported-bidentate phosphines and solid-phase supported-bidentate phosphine-palladium or rhodium complexes as catalysts," Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2003年.

WO 2002072644, "Solid-phase-supported transition metal catalysts," Uozumi, Yasuhiro; Nakao, Ryu, PCT Int. Appl., 2002年.

JP 2001328993, "Preparation of optically active phosphines as catalysts for asymmetric synthesis," Uozumi, Yasuhiro; Shibatomi, Kazutaka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2001年.

JP 10287691, "Optically-active bisoxazolylbiaryl-palladium complexes and preparation of heterocycles by asymmetric Wacker-type cyclization using the complexes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Kato, Kazuhiko, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 10287663, "Preparation of optically active heterocyclic compounds by asymmetric Wacker-type cyclization of olefins," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1998年.

JP 09235289, "Tertiary phosphines, their transition metal complexes, and regioselective and stereoselective preparation of optically active organosilicon compounds using the complexes as catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1997年.

JP 07247234, "Preparation of racemic or optically active 1-phenyl-naphthalene derivatives," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

JP 07223976, "Preparation of optically active aromatic hydrocarbons," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1995年.

EP 647647/JP 07149776/JP 07224073, "Preparation of tertiary phosphines and their transition metal complexes as catalysts for asymmetric synthesis reactions," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Iwakura, Kazunori; Kurimoto, Isao; Minai, Masayoshi, Eur. Pat. Appl., 1995年.

JP 06199875, "Preparation of optically active trichlorosilanes," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1994年.

JP 05255351, "Preparation of optically active silylbicycloalkane or -alkene compounds," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

JP 05255285, "Stereoselective preparation of vinylmorpholines or vinylpiperazines," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Tanahashi, Asako; Kyoi, Takao, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1993年.

EP 503884/JP 05017491/ JP 2733880/ US 5231202, "Preparation of optically active binaphthylphosphines as components of enantioselective hydrosilylation catalysts," Hayashi, Tamio; Uozumi, Yasuhiro; Yamazaki, Akiko; Kumobayashi, Hidenori, Eur. Pat. Appl., 1992年.

特開2005-47864,「芳香族オレフィンの新規合成法」,池上四郎、山田陽一、高橋秀依、竹田幸司,2003年.

特開2003-236388,「新規遷移金属錯体触媒 およびそれを用いるピアリール化合物の合成法」,池上四郎、山田陽一、高橋秀依,2002年.

特開2003-33659,「新規タングステン触媒 およびそれを用いるアリル型アルコールのエポキシ化法」,池上四郎、山田陽一、高橋秀依,2001年.

B-6) 受賞、表彰

魚住泰広,有機合成化学協会研究企画賞(1992).

魚住泰広,日本薬学会奨励賞(1997).

山田陽一,有機合成化学協会研究企画賞(1998).

山田陽一,井上研究奨励賞(2000).

山田陽一,日本薬学会奨励賞(2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員会(2002-2004).

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事(1998-).

有機合成化学協会支部幹事(1998-).

学会の組織委員

名古屋メダル実行委員(2000-).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員(2002-2004).

IUPAC meeting "Polymer in Organic Chemistry 2006" 実行委員(2004-2006).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会第116委員会委員(1998-).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員(2002-).

科学振興調整費審査委員(2003-2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員(2004-).

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員(2001-2002).

SYNLETT誌アジア地区編集主幹(2002-).

SYNFACT誌編集委員(2005-).

*Tetrahedron Asymmetry*誌アドバイザー - ボード (2002-).

*SYNFACT*誌寄稿委員, 山田陽一 (2005-).

その他

科学技術振興機構CREST研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」, 研究リーダー.

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学教授, 併任, 2002年-2005年.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B) 展開研究) 「水中での触媒的有機合成プロセス: 環境負荷物質のゼロエミッション化」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

基盤研究(B) 一般研究) 「水中有機合成を実現する両親媒性固相担持触媒の開発」, 魚住泰広 (1999年-2000年).

特定領域研究 (公募: 領域番号283) 「触媒的不斉ワッカー反応」, 魚住泰広 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「高効率アリル位不斉酸化を実現する錯体触媒の開発研究」, Heiko Hocke (2000年-2001年).

特定領域研究 (公募: 領域番号412) 「高い不斉誘起能を持つ新規複素環ユニット開発」, 魚住泰広 (2001年-2003年).

特定領域研究 (計画: 領域番号420) 「完全水系中での遷移金属触媒反応場」, 魚住泰広 (2002年-2005年).

基盤研究(A) 一般研究) 「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」, 魚住泰広 (2003年-2006年).

受託研究 (RITE) 「優秀研究企画」, 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究 (マイクロ化学プロセス組合: NEDO・再委託) 魚住泰広 (2002年-2004年).

受託研究 (日本化学会: 科学振興調整費・再委託) 魚住泰広 (2000年).

受託研究 (第一製薬) 魚住泰広 (2001年-2002年).

受託研究 (科学技術振興機構) 魚住泰広 (2003年-2004年).

奨学寄付金 (日産化学) 「新規有機合成手法開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2005年).

奨学寄付金 (ゼリア新薬) 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金 (クラレ) 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金 (高砂香料) 「不斉合成触媒開発研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2005年).

奨学寄付金 (和光純薬) 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年).

奨学寄付金 (旭硝子財団) 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2000年-2001年).

奨学寄付金 (上原記念生命科学財団) 「学術研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

奨学寄付金 (住友財団) 「基礎科学研究助成」, 魚住泰広 (2001年).

研究奨励金 (東レ財団) 「科学研究助成」, 魚住泰広 (2002年).

科学技術振興機構CREST研究, 「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創造」, 魚住泰広 (2002年-2007年).

若手研究(B), 「高活性な相間移動固相触媒の創製と有機合成反応への展開」, 山田陽一 (2002年).

若手研究(B), 「高分子マトリックス化金属固相触媒の創製」, 山田陽一 (2004年-2007年).

留学助成金 (上原生命科学記念財団) 「海外留学助成金」, 山田陽一 (2003年).

奨学寄付金 (上原記念生命科学財団) 「学術研究助成」, 山田陽一 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

数年前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、現時点では高度な立体選択機能を合わせ持った触媒の開発に至り、さらには数段階の炭素-炭素結合形成を経る多段階有機合成の全工程・全操作を有機溶剤を全く用いずに実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。

またナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し、アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など、グリーン化学の中心課題を解決しつつある。他の金属種に適用範囲を拡張しつつある。さらにメソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体、金属架橋高分子の自己集積触媒を開発に注力しつつあり、マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり、上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて、新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたリガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

現時点では競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。しかし2年以内に現在の競争的研究資金は終了することから、その先の研究環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の学術成果の達成が重要である。

永 田 央 (助 教 授) (1998 年 3 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：有機化学、錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 空間制御された大型有機分子内での電子移動
- b) 光励起電子移動を利用した触媒反応の開発
- c) 金属ナノ粒子・有機分子複合体の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コア部分にポルフィリン、骨格部分にフェロセニル基を持つ dendritic 分子の電子移動挙動について詳細に調べた。フェロセニル基の酸化電位は dendritic 分子の世代には依存せず一定の値をとることから、各フェロセニル基は特別な相互作用を持たず独立に酸化される。ところが、パルスボルタメトリーの結果から電極電子移動の速度定数を見積もると、ポルフィリンの酸化に比べてフェロセニル基の酸化が遅いことが示唆された。溶媒・支持電解質を含めた分子動力学計算の結果から、律速段階は(高分子系でよく見られる)電解質の再配置ではなく、分子そのものの配向変化であると考えられる。
- b) 新規錯体触媒の開拓のため、低原子価コバルト錯体の合成と電気化学特性について検討した。1価コバルト・ジホスフィン錯体の新規合成法を開発し、従来法とくらべて行程数を 1 / 3 に短縮することに成功した。また、同じ配位子を持つ 3 価錯体を別ルートで合成し、1 価錯体と同一の電気化学的挙動を示すことを確認した。
- c) 三脚型チオエーテルオリゴマーを用いた金ナノ粒子の安定化について検討した。5-アリルオキシ-1,3-キシリレン基を 9 個持つオリゴマーは直径 1.5 nm 程度のナノ粒子と安定な複合体を作るが、1 個のナノ粒子に対して多数のオリゴマー分子が結合している。ナノ粒子のサイズと形に合わせて分子設計を行えば 1:1 複合体の生成が期待できるが、自由度の大きな三脚型分子の 3 次元構造を予測することは容易ではない。そこで、キシリレン基のベンゼン環をビフェニル・ナフタレン・フルオレン等で置き換えた分子を構成要素として想定し、コンビナトリアル計算化学を用いて有望な構造を探索した。得られた構造は化学的直感と一致するもので、このような手法は複雑な分子の設計に有用であると言える。

B-1) 学術論文

Y. HOSOKAWA, S. MAKI and T. NAGATA, "Gold Nanoparticles Stabilized by Tripod Thioether Oligomers: Synthesis and Molecular Dynamics Studies," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 1773–1782 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1999-2000).

B-10)外部獲得資金

奨励研究,「光化学系IIの機能モデルを目指すポルフィリン含有複合超分子系の合成」,永田 央 (1997年-1998年).

萌芽研究,「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」,永田 央 (2003年-2004年).

特定領域研究(公募研究),「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」,(2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

これまで一貫して光合成モデルを意識した分子の合成に取り組んできたが,モデル化学が生体分子に近付くためには,これまで以上に複雑な内部構造を持った分子を自由に設計できる方法が必要であると感じている。研究課題の(c)は光合成モデルという点では少し脇道に入ったテーマ(もともと人工光合成で使われるコロイド系を分子モデルに持ち込むことが狙いだったが,複雑な分子の設計法という点で新しい方向に進み始めた感触を得ている。今後は,この方向を(a), (b)の課題にも取り入れて,生体分子のモデル化学の新局面を開いていきたい。

櫻井英博(助教授)(2004年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) ボウル型共役化合物の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン部分構造を有するボウル型共役化合物(バッキーボウル)は、フルーレン類のモデルとしてだけでなく、ヘテロフルーレン類の出発原料として、またそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々は、これらバッキーボウル・ヘテロフルーレン類の「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、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る。今年度は、ボウル自身にキラリティを有する含窒素ヘテロバッキーボウルの骨格合成に初めて成功した。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示すことから、従来にない触媒の開発が期待される。特に金は金属表面と分子との相互作用が弱く、ほとんど触媒活性がないが、ナノ粒子においては酸化触媒としての活性が発現することが固体担持触媒において報告されている。本研究は、同センターナノ光計測研究部門の佃達哉助教授のグループとの共同研究で、昨年度開発した1.3 nm平均の粒子サイズを有する水溶性金クラスターが、アルコール酸素酸化反応に対して極めて高活性を示し、しかも触媒活性に対して顕著なサイズ効果が観測されることを見出した。この金クラスターは、同様に調製したパラジウムクラスターよりも高い活性を示し、また、速度論的同位体効果の違いなどから、金とパラジウムでは異なる反応機構で反応が進行していることが示唆された。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, M. T. S. RITONGA, H. SHIBATANI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of *p*-Phenylenediamine Derivatives Bearing an Electron-Acceptor Unit," *J. Org. Chem.* **70**, 2754–2762 (2005).

H. SAKURAI, K. SUGITANI, T. MORIUCHI and T. HIRAO, "Synthesis and Characterization of Neutral and Oxidized Forms of (Benzimidazolylidene)pentacarbonyl-Chromium(0) Complexes," *J. Organomet. Chem.* **690**, 1750–1755 (2005).

H. FUJII, H. SAKURAI, K. TANI, K. WAKISAKA and T. HIRAO, "Bright and Ultimately Pure Red Electrophosphorescent Diode Bearing Diphenylquinoxaline," *IEICE Electronics Express* **2**, 260–266 (2005).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).

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**, 11580–11581 (2005).

L. MAO, T. MORIUCHI, H. SAKURAI, H. FUJII and T. HIRAO, "New Tridentate Cyclometalated Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of *N*,2-Diphenyl-8-quinolinamine: Syntheses, Crystal Structures, and Photophysical Properties," *Tetrahedron Lett.* **46**, 8419–8422 (2005).

B-4) 招待講演

櫻井英博、佃達哉,「金ナノクラスターを擬均一系触媒として用いる水中での有機合成反応」,大阪大学産業科学研究所 附属産業科学ナノテクノロジーセンターセミナー「ナノ超分子触媒の将来展望」,茨木, 2005年2月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物の合成戦略」,筑波大学先端学際領域研究センター新物質創製研究アспект公開セミナー,つくば, 2005年8月.

B-5) 特許出願

特願2001-320762, 特開2003-128608,「ヒドロキシビアリール化合物の製造方法」,平尾俊一、櫻井英博(平尾俊一、三菱化学(株)) 2001年.

PCT/JP2003/015207(特願2002-348751), WO2004-050641,「アニリン系オリゴマーないしポリマー、その製造方法、有機EL素子及びその製造方法、並びに、光電変換有機デバイス」,平尾俊一、櫻井英博(関西ティー・エル・オー(株)), 2002年.

PCT/JP2004/000678(特願2003-024462), WO2004-067446,「スマネンおよびその製造方法」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(財)大阪産業振興機構), 2003年.

特願2003-197957, 特開2005-035902,「ジカルボニル化合物及びその金属錯体並びにこれを用いた発光材料及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2003年.

特願2004-052742 (US 2005-64123), 特開2005-239648 (US 2005-191527),「キノキサリン構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭、Mao Lisheng(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-091341, 特開2005-272411,「含窒素五員環構造を含む有機金属化合物及び発光素子」,藤井祐行、平尾俊一、櫻井英博、谷和恭(三洋電機(株)), 2004年.

特願2004-224096, 特開2006-045062,「分子集合体」,平尾俊一、櫻井英博、大光太郎(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2004年.

特願2005-219143,「有機半導体およびそれを用いた電子機器」,平尾俊一、櫻井英博、雨夜徹、大光太郎、森宏一、坂根裕之、呉學亮、中村潤一、吉兼正能、日色知樹(国立大学法人大阪大学、(株)日本触媒、ダイセル化学工業(株)(株)カネカ), 2005年.

特願2005-350574,「トリアザスマネン類、及び、その製造方法」,櫻井英博、東林修平(大学共同利用機関法人自然科学研究機構), 2005年.

B-6) 受賞、表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (2005-).

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A),「クロム錯体の特徴を利用した光触媒のデザインと立体選択的光反応の開発」, 櫻井英博 (1995年).

奨励研究(A),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」, 櫻井英博 (1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究)「Pd(0)/Cr(CO)₆/CO系による効率的新規カルボニル化反応の開発」, 櫻井英博 (1999年).
科学技術振興調整費,「高度な光機能を発現する有機金属分子システムの創製」, 櫻井英博 (2002年-2003年).
若手研究(B),「金属カルベノイドの実用的発生法と精密有機合成への応用」, 櫻井英博 (2003年-2004年).
特定領域研究(公募研究)「動的カルベン錯体の設計と機能」, 櫻井英博 (2003年).
特定領域研究(公募研究)「ボウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」, 櫻井英博 (2004年-2005年).
倉田奨励金,「触媒的1電子酸化反応系の構築」, 櫻井英博 (2000年).
ノバルティス科学振興財団,「アシル金属種を用いた新規合成手法の開発」, 櫻井英博 (2000年).
医薬資源研究振興会研究奨励,「還元反応の再構築: 金属亜鉛を用いた還元反応による多官能性化合物の選択的合成法の開発」, 櫻井英博 (2001年).
近畿地方発明センター研究助成,「ボウル型共役炭素化合物のテラーメイド合成」, 櫻井英博 (2002年).
徳山科学技術振興財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したボウル型共役化合物合成法の開発」, 櫻井英博 (2004年).
石川カーボン研究助成金,「バッキーボウル分子の一般的合成法の開発と物性評価」, 櫻井英博 (2004年).
旭硝子財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したバッキーボウル分子の自在合成」, 櫻井英博 (2005年-2006年).
住友財団基礎科学研究助成,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の自在合成」, 櫻井英博 (2005年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室も2年目を迎え,新たにIMSフェローと大学院生が加わり,ようやく研究体制が整いつつある。今年度は大部分の時間を割いている合成研究に関わる設備の充実を中心に行い,少人数ながらも効率的で,大人数の大学グループにも充分に対抗できる合成環境が構築できたものと自負している。

佃グループとの共同研究による金ナノクラスター触媒の化学は順調に発展し,他大学との協力研究にまでつながってきている。今後は基礎・応用の両面で「いかに見せるか」が重要な課題である。

バッキーボウルの化学についても,グループメンバーの努力により,ようやく分子研発の新分子が生まれてきており,本分野もこれからは徐々に「見せる」段階に入ってくることを期待している。

新物質の評価のためには,最低限の物性を自身で測定する必要があるが,今後は合成機器から測定機器へ,設備投資をシフトしていく必要がある。

ナノ光計測研究部門

松本吉泰(教授)(2003年4月1日着任)

A-1) 専門領域：表面科学、分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 時間分解第二高調波発生による固体表面核波束ダイナミックスの研究
- b) 時間分解多光子光電子分光による有機半導体薄膜、および、有機半導体/金属界面における電子緩和・移動ダイナミックス
- c) 時間分解和周波分光における金属表面上での振動ダイナミックス
- d) チタニア表面での金ナノクラスターの構造と膜形成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 清浄な金属表面における光刺激脱離や多くの光化学反応が研究されてきたが、金属との相互作用による極めて迅速な電子緩和により、その量子効率はいささか小さい。したがって、大部分の電子励起状態にある吸着種は脱励起されるが、それに伴い吸着種内、あるいは、吸着種と表面間の振動が励起される。しかし、このような多くの吸着種がたどる振動励起状態とそのダイナミックスはこれまでほとんど研究されてこなかった。そこで、本研究課題では電子状態間の遷移に伴いどのように吸着種の振動がコヒーレントに励起でき(振動核波束の生成)、また、その振動核波束のダイナミックスをフェムト秒領域でのポンプ・プローブ表面第二高調波発生の実験により調べた。本年度はPt(111)表面に吸着したCsにおけるコヒーレント振動(Cs-Pt伸縮振動モード)の減衰挙動に関する温度、被覆率依存性を詳細に調べた。その結果、コヒーレント振動の位相緩和にはCsの横方向の低波数モードとの結合が重要であることを見出した。また、Csが(2×2)などの超構造をとる場合、非常に良く似た振動周波数を持つ成分が存在することを見出した。そこで、フェムト秒パルスを整形し、一連のパルス列を作りその時間間隔をちょうどどちらかの振動の周期にあわせたポンプ光により、この2つのモードのどちらかを選択的に励起することに成功した。さらに、コヒーレント励起のメカニズムを明らかにするために、密度汎関数法による第一原理量子化学計算を行い、コヒーレント振動励起に関与する電子状態について考察を行った。
- b) 有機半導体を用いたEL素子において、その薄膜中や金属との界面における電子移動や緩和がきわめて重要な素過程である。そこで、本研究課題では紫外光電子分光により有機半導体薄膜の占有電子状態を明らかにすると共に、フェムト秒時間分解多光子光電子分光により、励起状態の緩和過程を実時間で観測した。本年度は、有機LEDにおける発光層や電子輸送層として使われる代表的なAlq₃分子と金属表面との界面における電子移動ダイナミックスを研究し、電子移動に直接関与する単分子層におけるAlq₃分子の負イオン状態を同定することに成功した。また、時間分解2光子光電子分光の結果、この状態の寿命は31 fsというきわめて短寿命であることを見出した。次いで、TiO₂(110)表面に吸着したZnフタロシアニン薄膜の電子状態と電子移動ダイナミックスについての研究を行った。この結果、薄膜内の電子緩和ダイナミックスは薄膜の厚みに大きく依存することがわかった。また、界面での電子移動に比べて膜内にある分子間の電子移動はかなり遅く、チタニア基板への電子移動は、これと直接相互作用をしている吸着層第一層目のフタロシアニンが重要であることがわかった。

- c) 時間分解和周波分光装置を立ち上げ、これを用いた金属表面における振動緩和に関する研究を開始した。Pt(111)表面に吸着したCOの単分子層の上にさらに氷結晶をエピタキシャルに成長させた。可視光の励起パルスにより金属表面中の電子温度は急速に上昇し、このホット電子はCOの表面方向の低波数モードを励起する。この励起・脱励起のダイナミクスは和周波スペクトルにおけるCO伸縮振動モードのピーク形状の時間変化をモニターすることにより知ることができる。そこで、水分子と相互作用することにより、励起されたCOの振動エネルギーの散逸過程がどのように影響されるかを研究している。
- d) チタニア表面上の金ナノクラスターはバルクの金には見られない触媒反応を誘起することが知られている。しかし、そのメカニズムはまだよくわかっていない。そこで、チタニアの単結晶表面とサイズ選択されたチオレート保護基を持つ金ナノクラスターを用いて、この表面上での金ナノクラスターの膜形成、膜構造、酸素プラズマエッチングによる保護基除去の影響をXPSや走査型トンネル顕微鏡を用いて明らかにしようとしている。

B-1) 学術論文

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Femtosecond Wavepacket Dynamics of Cs Adsorbates on Pt(111): Coverage and Temperature Dependences,” *Phys. Rev. B* **71**, 085414 (9 pages) (2005).

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “The Electronic Structure and Femtosecond Electron Transfer Dynamics at Noble Metal/tris-(8-hydroxyquinoline) Aluminum Interfaces,” *Phys. Rev. B* **71**, 115427 (10 pages) (2005).

K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Mode Selective Excitation of Coherent Surface Phonons on Alkali-Covered Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2697–2700 (2005).

O. NAKAGOE, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “In-situ Observation of CO Oxidation on Ag(110) (2×1)-O by Scanning Tunneling Microscopy: Structural Fluctuation and Catalytic Activity,” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).

D. INO, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, “Electron Transfer Dynamics from Organic Adsorbate to a Semiconductor Surface: Zinc-Phthalocyanine on TiO₂(110),” *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536–14543 (2005).

Y. MATSUMOTO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Excitation Mechanism and Ultrafast Vibrational Wavepacket Dynamics of Alkali-Metal Atoms on Pt(111),” *Surf. Sci.* **593**, 110–115 (2005).

B-3) 総説、著書

渡邊一也、松本吉泰、「コヒーレント表面フォノンの超高速ダイナミクス」, *応用物理* **74**, 1316–1321 (2005).

渡邊一也、松本吉泰、「フェムト秒時間分解第2高調波発生による表面吸着種の振動ダイナミクス」, *表面科学* **26**, 662–666 (2005).

B-4) 招待講演

Y. MATSUMOTO, “Coherent excitation and decay dynamics of vibrational wavepackets on metal surfaces,” International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC and CLEO-PR), Tokyo (Japan), July 2005.

Y. MATSUMOTO and K. WATANABE, “Selective excitation of coherent vibrational motions of adsorbate on metal surfaces by tailored fs laser pulses,” International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-4), Omiya (Japan), November 2005.

Y. MATSUMOTO, “Excitation and ultrafast dephasing of coherent adsorbate-substrate vibration on metal surfaces,” 355th Wilhelm and Else Heraeus-Seminar on Ultrafast Dynamics of Collective Excitations in Solids, Vitte, Hiddensee islands (Germany), September 2005.

Y. MATSUMOTO, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Electron Transfer Dynamics at Interfaces between Organic Thin Films and Metals Studied by fs Time-resolved Two-photon Photoelectron Spectroscopy,” 2005 MRS Fall Meeting, Boston (U.S.A.), November 2005.

Y. MATSUMOTO, M. FUYUKI, D. INO, K. WATANABE and N. TAKAGI, “Excitation mechanism and ultrafast relaxation dynamics of coherent vibrational modes at the metal surfaces covered with alkali-metal atoms,” Pacificchem 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (1993-1994).

学会の組織委員

第1回 日米分子科学若手ワークショップ 組織代表者 (1991).

第8回 化学反応討論会 プログラム委員 (1992).

第51回 岡崎コンファレンス 組織委員 (1994).

分子研研究会「分子 - 表面ダイナミクス」 組織委員 (1995).

大阪大学50周年記念シンポジウム「固体表面動的過程」 組織委員 (1995).

IMS International Conference 組織委員 (1997).

分子構造総合討論会 プログラム委員 (1997).

Ninth International Conference on Vibrations at Surfaces 組織委員 (1997).

2000環太平洋国際化学会議 組織委員 (2000).

第2回表面エレクトロニクス研究会 実行委員長 (2000).

第2回分子科学研究会シンポジウム 組織委員 (2003).

10th International Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員 (2004).

分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004-).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 実行委員長 (2004-).

The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces 組織委員 (2005-).

分子科学研究会 幹事 (2005-).

第22回化学反応討論会実行委員長 (2005-).

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会学術参与 (1999-2004).

科学技術・学術審議会学術分科会科学研究費補助金審査部会理工系委員会委員 (2003-2005).

科学研究費の研究代表者、班長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997-1999).

その他

総合研究大学院大学光科学専攻長 (1999-2001).

総合研究大学院大学先導科学研究科科長 (2001-2005).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(A)(2), 「表面ナノ構造物質を用いた反応制御」, 松本吉泰 (1999年-2001年).

特別研究員奨励費, 「金属表面上の自己組織化膜におけるフェムト秒電子移動ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2002年).

基盤研究(B)(2), 「表面光反応の2次元サブナノマッピング」, 松本吉泰 (2002年-2003年).

特定領域研究(A)(2), 「金属酸化物単結晶・色素吸着系における電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2001年-2004年).

特定領域研究(A)(2), 「チタニア表面上での金ナノ構造物質の電子状態と電子ダイナミクス」, 松本吉泰 (2005年-2006年).

基盤研究(S), 「時空間マッピングによる固体表面反応機構の解明」, 松本吉泰 (2005年-2010年).

C) 研究活動の課題と展望

表面科学反応研究としては「固体表面上でのレーザー誘起反応ダイナミクス」の研究課題のもとで金属や半導体の清浄表面に吸着した分子種の光誘起過程に関する研究に従事してきた。これをさらに発展させる方向で 2光子光電子分光 表面第2高調波発生などの非線形分光により固体表面における超高速現象の解明 表面コヒーレントフォノンの実時間観測と制御など、新しい観点から光誘起過程の機構と動的挙動に関する分子論的な理解を深めることに研究の主眼を置いている。また、原子・分子レベルの分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡による実空間観測により、吸着種の幾何学的構造と固体表面における反応の空間・時間発展を明らかにすることも主要な研究課題の一つである。今後は、化学種を識別する能力を持った時間・空間分解スペクトロスコピーやマイクロスコピーの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。

佃 達 哉 (助教授)(2000 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機保護金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 擬均一系金クラスターの触媒機能の探索・解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原子・分子レベルで組成が規定されたチオール保護金クラスターを系統的かつ大量に合成し、それらの基本的な構造・物性と組成の相関を明らかにすることを目指している。
- a1) チオール保護金クラスターの安定性はチオールの分子骨格による影響を受けるため、単離されたコアサイズは必ずしも共通した原子数列をとらない。これに対して、 $Au_{25}(SR)_{18}$ という組成を持つクラスターは、チオールの種類によらず高い安定性を示し、主生成物として生成することを見いだした。
- a2) 金クラスターのホスフィン配位子をチオールに交換する際に、 $Au_{25}(SR)_{18}$ が選択的に得られることを見いだした。この選択性は、 $Au_{25}(SR)_{18}$ がチオールによるエッチング反応に対して高い耐性を持つためであり、これを利用することにより大量の(100 mg程度) $Au_{25}(SR)_{18}$ を合成することが可能となった。
- a3) SPring8などの放射光施設を利用して、金クラスターの幾何構造のサイズ依存性や金クラスターの磁性に対する表面被覆の効果に関する測定を行った。
- b) 擬均一系金クラスターの触媒作用の基本原則を理解し、さらには機能性有機分子との複合化によって新たな機能をもつナノ触媒の創製を目指している。
- b1) 水溶性ポリマー PVP で安定化された金ナノ粒子を 1.3~9.5 nm の領域でサイズ選択的に調製し、水中におけるアルコール酸化触媒作用に対する活性を比較した。その結果、サイズが小さいほど活性が高くなることを見いだした。これは、微小金クラスターのみが酸素分子を活性化することによるものであると考えられる。
- b2) チオール化されたシクロデキストリンで保護された金クラスターを合成した。直径 1 nm のクラスターには 2 分子のシクロデキストリンが吸着しており、その分子認識能を利用して、1 次元鎖構造を自己組織的に形成することに成功した。

B-1) 学術論文

Y. NEGISHI, K. NOBUSADA and T. TSUKUDA, "Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5261–5270 (2005).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9374–9375 (2005).

Y. SHICHIBU, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA and T. TERANISHI, "Large-Scale Synthesis of Thiolated Au_{25} Clusters via Ligand Exchange Reactions of Phosphine-Stabilized Au_{11} Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13464–13465 (2005).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, Y. YANAGIMOTO and T. TSUKUDA, "Subnanometer-Sized Gold Clusters with Dual Molecular Receptors: Synthesis and Assembly in One-Dimensional Arrangements," *Chem. Lett.* **34**, 1638–1639 (2005).

B-3) 総説、著書

佃 達哉,「表面修飾された金属ナノクラスターの化学的調製法と機能」, ナノマテリアルハンドブック, 国武豊喜監修, NTS, 320–24 (2005).

B-4) 招待講演

T. TSUKUDA, “Thiolated Gold Clusters: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” Optical Probes 2005, Bangalore (India), January 2005.

T. TSUKUDA, “Structures, Stabilities and Reactivities of Size-Selected Gold Clusters Encapsulated in Organic Shells,” 11th Japan-Korea Joint Symposium on Frontiers in Molecular Science, Okazaki (Japan), March 2005.

佃 達哉,「有機・金クラスター複合体のサイズ選択的合成と構造・反応性」, 21世紀COE京都大学化学連携教育研究拠点「化学研究所第2回有機元素化学セミナー」, 京都, 2005年3月.

佃 達哉,「コアシェル型有機金クラスターの精密合成と構造・機能解析」, 2005年度第2回神戸大学VBLナノフォトリック技術セミナー, 神戸, 2005年7月.

佃 達哉,「ナノマテリアルにおける階層構造の制御と機能発現」, 連携サマースクール, 湯河原, 2005年7月.

佃 達哉,「組成制御されたチオラート保護金クラスターの安定性と電子構造」, 分子スピニンポジウム「金ナノ粒子勉強会」, 岡崎, 2005年8月.

佃 達哉,「金属クラスター・金属ナノ粒子研究の基礎と最前線」, 第45回分子科学若手の会夏の学校, 滋賀県高島郡, 2005年8月.

根岸雄一,「チオール単分子膜で保護された金クラスターの化学組成と安定性」, 第58回コロイドおよび界面化学討論会, 宇都宮, 2005年9月.

佃 達哉,「コアシェル型有機金クラスターの精密系統合成と構造・機能解析」, 中央大学第5回ナノテク金曜コロキウム, 東京, 2005年10月.

佃 達哉,「金ナノクラスターの空気酸化触媒作用に対するサイズ効果」, 分子研研究会「未来型分子触媒の創製」, 岡崎, 2005年12月.

佃 達哉,「組成規定された有機分子保護金クラスターの基礎物性と機能」, 第49回イオン反応研究会「荷電ナノ物質の新展開」, 名古屋, 2005年12月.

T. TSUKUDA, “Size-Specific Catalytic Activity of Gold Nanoclusters Encapsulated in Organic Shells,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

T. TSUKUDA, “Isolation and Characterization of Glutathione-Protected Gold Clusters: Evolution from Gold(I)-Thiolated Complexes to Thiolate-Protected Gold Nanocrystals,” PACIFICHEM 2005, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-5) 特許出願

特願2005-234252,「Au₂₅クラスターの選択的大量合成方法」, 七分勇勝, 根岸雄一, 佃 達哉, 寺西利治(筑波大学), 2005年.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会東海支部代議員 (2003-2004).

電気学会光・量子場ナノ科学応用技術調査専門委員会委員 (2005-).

学会の組織委員

第13回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2001).

第16回日本MRS学術シンポジウムセッションチェアー (2005).

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部科学省学術調査官 (2005-).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003-2004).

B-10) 外部獲得資金

第7回貴金属に関わる研究助成金制度MMS賞, 佃 達哉 (2005年).

第7回井上フェロー採用, 「機能性有機分子と金クラスター複合化によるナノ反応場の精密構築」, 佃 達哉 (2005年-2007年).

基盤研究(C)(2), 「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」, 佃 達哉 (2004年-2005年).

住友財団研究助成, 「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」, 佃 達哉 (2004年).

総研大共同研究, 「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」, 佃 達哉 (2002年-2004年).

若手研究(B), 「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明 単分散したクラスターの合成法の利用」, 根岸雄一 (2002年-2004年).

奨励研究(A), 「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」, 佃 達哉 (1998年-1999年).

奨励研究(A), 「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」, 佃 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

助手の根岸 ポストドクの角山に加えて 新たにポストドクの柳本 ,Chaki 技術補佐員の甲斐の計3名を迎え入れることができた。また 所内の櫻井 ,信定 松本 横山グループをはじめとする国内外の研究者との共同研究も順調に進んでいる。チオール保護金属クラスターの構造・安定性・物性に関して様々な測定を行ったので 系統的な理解が得られるものと期待している。また 単結晶X線構造解析によるチオール保護金クラスターの構造決定に挑戦したい。一方 触媒機能に関しては 有機分子の特徴を生かした金クラスターの高機能化とともに 金クラスター表面での反応機構を明らかにするためのモデル触媒の創製にも取り組みたい。

先導分子科学研究部門（客員・流動研究部門）

加藤 晃 一（教授）（2004年10月16日着任）*）

A-1) 専門領域：NMR 構造生物学、糖鎖構造生物学

A-2) 研究課題：

- a) 生体を構成する主要な高分子である複合糖質およびタンパク質の精密立体構造解析
- b) NMRを利用した生体高分子の相互作用と内部運動の解析
- c) 超高磁場固体NMR法の生体高分子の高次構造解析への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高等生物を構成するタンパク質の多くは糖鎖修飾を受けた糖タンパク質として存在している。しかしながら糖鎖由来のNMRシグナルは一般にスペクトル上での重なり合いが激しくこれまで解析が困難であった。そのために本グループではこれまで糖タンパク質の安定同位体標識法の確立を行ってきた。またNMR測定では高い磁場を用いれば、高い分解能と感度上昇を期待できる。安定同位体標識 (^{13}C , ^{15}N , ^2H) を施したIgGのFc領域を対象として超高磁場NMR装置により各種多次元NMRを測定した。その結果Fcのポリペプチド主鎖・糖鎖に由来するシグナルを高い分解能と感度で観測することに成功した。また、超高磁場NMR装置は“natively unfolded protein”とよばれる特定の高次構造を形成していない試料に対しても有効である。natively unfolded proteinである α -synucleinはNMRシグナルの重なりが激しく解析が困難であったが、超高磁場NMR装置の世界最高分解能を積極的に活用することによりシグナルが分離して観測され、帰属が著しく容易となった。
- b) 920 MHz超高磁場NMR装置を用いて高マンノース型糖鎖 ($\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$) と細胞内レクチン (VIP36) の相互作用解析を行った。 $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ の Man-D1, Man-D2, Man-D3 に由来するアメリカシグナルは500 MHzのNMR装置ではシグナルは重なっていたが、920 MHzの超高磁場NMRスペクトルでは完全に分離して観測された。 $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ にVIP36を添加していったところ、Man-4, Man-C, Man-D1に由来するシグナルに選択的なシグナルの広幅化が観測された。これらのシグナルは $\text{Man}_9\text{GlcNAc}_2$ のD1アームに由来することから、VIP36は高マンノース型糖鎖の主にD1アームを認識して結合することが明らかとなった。また多ドメインタンパク質のドメイン間相互作用を明らかにするために、残余双極子相互作用によるドメインの相対配置の決定を試みた。残余双極子カップリング (RDC) 値は通常数Hzと小さな値であるが、このパラメータは磁場に依存し、超高磁場での観測は有効である。マルチドメインタンパク質であるプロテインジスルフィドイソメラーゼ (PDI) の $b'a'$ ドメインを対象に、パイセルやファージなどの配向媒体を用いて残余双極子カップリング値を求めることに成功した。活性部位の酸化還元状態によって、RDC値が変化することより、そのドメイン配置が大きく変化することが明らかとなった。
- c) 水に不溶性の生体高分子は、溶液NMR法が適用できない。固体NMRはこのような試料の構造解析に対して威力を発揮する。今年度は固体測定のためのハード・ソフト両面のセットアップが完了し、 β -グルカンのような多糖をモデル化合物として、CP-MAS, MAS-J-HMQC, HETCORなどの測定を感度よく行うことに成功した。

B-1) 学術論文

S. SEKIYA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and K. TANAKA, “Mechanistic Elucidation of the Formation of Reduced 2-Aminopyridine Derivatized Oligosaccharides and Their Application in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **19**, 3607–3611 (2005).

T. INADA, T. TERABAYASHI, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and K. KIKUCHI, “Modulation of the Catalytic Mechanism of Hen Egg White Lysozyme (HEWL) by Photochromism of Azobenzene,” *J. Photochem. Photobiol. A* **175**, 100–107 (2005).

Y. KAMIYA, Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI, Y. ARATA, K. KASAI, Y. IHARA, I. MATSUO, Y. ITO, K. YAMAMOTO and K. KATO, “Sugar-Binding Properties of VIP36, an Intracellular Animal Lectin Operating as a Cargo Receptor,” *J. Biol. Chem.* **280**, 37178–37182 (2005).

M. AKUTSU, M. KAWASAKI, Y. KATOH, T. SHIBA, Y. YAMAGUCHI, R. KATO, K. KATO, K. NAKAYAMA and S. WAKATSUKI, “Structural Basis for Recognition of Ubiquitinated Cargo by Tom1-GAT Domain,” *FEBS Lett.* **579**, 5385–5391 (2005).

H. YAGI, N. TAKAHASHI, Y. YAMAGUCHI, N. KIMURA, K. UCHIMURA, R. KANNAGI and K. KATO, “Development of Structural Analysis of Sulfated N-Glycans by Multi-Dimensional HPLC Mapping Methods,” *Glycobiology* **15**, 1051–1060 (2005).

M. NAKASAKO, T. OKA, M. MASHUMO, H. TAKAHASHI, I. SHIMADA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and Y. ARATA, “Conformational Dynamics of Complementarity-Determining Region H3 of an Anti-Dansyl Fv Fragment in the Presence of Its Hapten,” *J. Mol. Biol.* **351**, 627–640 (2005).

M. KAWASAKI, T. SHIBA, Y. SHIBA, Y. YAMAGUCHI, N. MATSUGAKI, N. IGARASHI, M. SUZUKI, R. KATO, K. KATO, K. NAKAYAMA and S. WAKATSUKI, “Molecular Mechanism of Ubiquitin Recognition by GGA3 GAT Domain,” *Genes Cells* **10**, 639–654 (2005).

T. KIMURA, K. IMAISHI, Y. HAGIWARA, T. HORIBE, T. HAYANO, N. TAKAHASHI, R. URADE, K. KATO and M. KIKUCHI, “ERp57 Binds Competitively to Protein Disulfide Isomerase and Calreticulin,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **331**, 224–230 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KATO, Y. YAMAGUCHI, T. HIRAO, T. SUZUKI, Y. YOSHIDA and K. TANAKA, “NMR structural biology of sugar-recognizing ubiquitin ligase involved in glycoprotein degradation,” *Glycoconjugate J.* **22**, 218–219 (2005).

Y. KAMIYA, H. TSUKAKOSHI, Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI, Y. ARATA, K. KASAI, Y. IHARA, I. MATSUO, Y. ITO, K. YAMAMOTO and K. KATO, “Sugar-binding, properties of VIP36, an intracellular animal lectin operating as a cargo receptor,” *Glycoconjugate J.* **22**, 217 (2005).

H. IWASE, N. TAKAHASHI, K. KATO, A. ITOH, T. TAKATANI, N. IWANAMI and Y. HIKI, “Glycoform of N-linked oligosaccharide of tonsillar IgA1, and aberrant IgA1 prepared from the serum by asialo-, agalacto-IgA1-sepharose column and their involvement in IgA nephropathy,” *Glycoconjugate J.* **22**, 360–361 (2005).

B-3) 総説、著書

- 加藤晃一, 「NMRによる糖鎖構造解析」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 24-25 (2005).
- 加藤晃一, 「NMRによる糖タンパク質の立体構造解析」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 62-63 (2005).
- 加藤晃一, 高橋禮子, 「GALAXY:糖鎖構造解析支援ウェブアプリケーション」, 未来を拓く糖鎖科学, 金芳堂, 423-424 (2005).
- 加藤晃一, 坂田絵理, 大隅良典, 「細胞内タンパク質分解」, タンパク質科学 構造・物性・機能, 化学同人, 第12章, 531-544 (2005).
- 山口芳樹, 矢木宏和, 加藤晃一, 「MSを用いた糖鎖構造解析」, ファルマシア **41**, 1065-1069 (2005).
- 神谷由紀子, 山口芳樹, 加藤晃一, 「NMRを利用した糖鎖構造生物学」, 糖鎖科学の新展開, NTS, 76-83 (2005).
- 加藤晃一, 高橋禮子, 「糖鎖構造解析を支援するためのウェブアプリケーション“ GALAXY ”」, バイオデータベース利用法 検索からバイオインフォマティクスへ, 学進出版, 117-129 (2005).
- 栗本英治, 鈴木麻衣子, 加藤晃一, 「バイオテクノロジーによる味覚修飾タンパク質クルクリンの産生と甘味料としての応用」, 化学と工業 **58**, 838-840 (2005).

B-4) 招待講演

- K. KATO**, “NMR and Sugar Library in Glycomics,” 特定領域研究「糖鎖によるタンパク質と分子複合体の機能調節」第3回公開シンポジウム, Tokyo (Japan), January 2005.
- K. KATO**, “NMR Structural Biology of Glycoproteins,” Strategies for the acquirement of functional diversity of proteins, Tokyo (Japan), January 2005.
- 加藤晃一, 「NMR構造生物学とグライコムクス」, 第1回21世紀COE若手研究者研究討論会, 京都, 2005年3月.
- 加藤晃一, 「NMRを利用した構造グライコムクス」, 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト成果発表会「分子・物質に視点をのいたナノテクノロジー・ナノサイエンスIII」, 岡崎, 2005年3月.
- 加藤晃一, 「NMRと糖鎖ライブラリーを利用した構造糖鎖生物学」, よこはまNMR構造生物学研究会 甲斐荘先生退官記念講演会, 横浜, 2005年3月.
- 加藤晃一, 山口芳樹, 高橋禮子, 「NMRと糖鎖ライブラリーを利用した構造グライコムクスへのアプローチ」, 日本薬学会第125年会, 東京, 2005年3月.
- K. KATO, Y. YAMAGUCHI, Y. KAMIYA, T. HIRAO, H. YAGI and N. TAKAHASHI**, “NMR structural biology of glycoproteins: Structures, dynamics, and interactions,” 2nd Workshop the Netherlands-Japan, Utrecht (The Netherlands), April 2005.
- 加藤晃一, 坂田絵理, 住吉 晃, 内海真穂, 山口芳樹, 「神経変性疾患のNMR構造生物学」, 特定領域研究「病態脳」夏のワークショップ, 長野, 2005年8月.
- 加藤晃一, 「Carbohydrate-protein interactions probed by NMR and sugar library」, 第78回日本生化学会大会, 神戸, 2005年10月.
- 加藤晃一, 坂田絵理, 住吉 晃, 内海真穂, 山口芳樹, 「神経変性疾患にかかわるタンパク質のかたち」, 第14回日本バイオイメージング学会学術集会, 東京, 2005年10月.
- K. KATO**, “NMR and Sugar Library approaches to protein sociology,” International Symposium on Life of Proteins, Awaji (Japan), October-November 2005.
- 加藤晃一, 「NMRを利用した構造グライコムクス」, 第3回糖鎖科学コンソーシアム, 東京, 2005年12月.

加藤晃一、鈴木麻衣子、栗本英治、「味覚修飾タンパク質クルクリンの構造・機能解析」, 第42回植物化学シンポジウム, 名古屋, 2005年12月.

B-5) 特許出願

特願2004-28323, 「糖鎖の選択的末端糖残基同位体標識法」, 加藤晃一、高橋禮子、山口芳樹(株)鳥津製作所、(株)グライエンス, 2004年.

特願2004-28324, 「糖鎖構造解析手法」, 岩本慎一、関谷禎規、田中耕一、加藤晃一、高橋禮子、山口芳樹(株)鳥津製作所, 2004年.

特願2004-28688, 「新規甘味タンパク質及びその製法」, 加藤晃一、栗本英治、栗原良枝、葦沢悟、鈴木榮一郎、榛葉信久(味の素(株)), 2004年.

特願2005-167015, 「アミノピリジン標識糖鎖の質量分析法」, 関谷禎規、田中耕一、加藤晃一、山口芳樹(株)鳥津製作所, 2005年.

B-6) 受賞、表彰

加藤晃一, 日本薬学会奨励賞 (2000).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本バイオイメージング学会 評議員 (1995-).

日本生化学学会 評議員 (2002-).

日本糖質学会 評議員 (2003-).

その他

株式会社グライエンス 科学技術顧問 (2004-2005).

株式会社グライエンス 取締役 (2005-).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院生命農学研究科, 生命技術科学特別講義, 「NMR構造生物学:基礎と応用」, 2005年1月13-14日.

名古屋大学大学院工学研究科, バイオマテリアル基礎論, 「NMR構造生物学の基礎と応用」, 2005年6月10日.

東京理科大学大学院, 生物有機化学特論, 「グライコミクスとNMR構造生物学」, 2005年10月28日.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(C)(2), 「NMR情報に基づく免疫グロブリンFcレセプターの分子認識とシグナル伝達機構の解明」, 加藤晃一 (1997年-1998年).

持田記念医学薬学振興財団研究助成金, 「NMR情報に基いた免疫グロブリンFc領域におけるタンパク質間相互作用メカニズムの解明と制御」, 加藤晃一 (2000年).

医科学応用研究財団研究助成金, 「尿路結石マトリクスを構成する糖タンパク質オステオポンチンの分子構造と生活習慣病の病態との相関の解析」, 加藤晃一 (2000年).

武田科学振興財団 薬学系研究奨励金,「構造生物学的アプローチによる免疫系複合糖質の立体構造形成と分子認識機構の解析」,加藤晃一 (2001年).

山田科学振興財団 研究援助金,「糖タンパク質の立体構造形成および分子認識機構の構造生物学的解析」,加藤晃一 (2001年).

島津科学技術振興財団研究開発助成金,「生体分子間相互作用および生体超分子の計測を指向したエレクトロスプレーイオン化質量分析装置の開発」,加藤晃一 (2001年).

内藤記念科学振興財団研究助成金,「多機能型シャペロン・カルレティキュリンの分子認識機構の解明」,加藤晃一 (2001年).

財団法人病態代謝研究会研究助成金,「神経変性疾患に關与する細胞内タンパク質品質管理システムの構造生物学的研究」,加藤晃一 (2001年).

名古屋市立大学特別研究奨励費,「NMRを利用したオステオポンチンの分子構造解析」,加藤晃一 (2001年).

基盤研究(B),「免疫系で機能する複合糖質の立体構造形成と分子認識機構に関する構造生物学的研究」,加藤晃一 (2001年-2002年).

(財)氷谷糖質科学振興財団研究助成金,「NMRを利用した糖タンパク質の機能発現メカニズムの解析」,加藤晃一 (2002年).

特定領域研究「タンパク質の一生」,「タンパク質社会における糖鎖の機能解明を目指したNMR構造生物学」,加藤晃一 (2003年-2004年).

特定領域研究「ゲノム情報科学」,「糖タンパク質の構造グリコミクスを展開するためのデータベース構築」,加藤晃一 (2003年-2004年).

財団法人科学技術交流財団,「糖鎖科学名古屋拠点研究会」,加藤晃一 (2003年-2004年).

(独)科学技術振興機構(プラザ育成研究調査),「糖鎖ライブラリーを活用したグリコミクス解析システムの開発」,加藤晃一 (2004年).

経済産業省中部経済産業局(地域新生コンソーシアム研究開発事業),「糖鎖ライブラリーを活用した新規マイクロアレーの開発」,加藤晃一 (2004年-2005年)

特定非営利活動法人パイオものづくり中部,「糖鎖分科会」,加藤晃一 (2005年).

特定領域研究「グリコミクス」,「NMRを利用した構造グリコミクス」,加藤晃一 (2005年-2006年).

萌芽研究,「味覚修飾タンパク質クルクリンの機能発現メカニズムの解明と応用」,加藤晃一 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

超高磁場NMR装置にて威力を発揮するTROSY法と重水素デカップルを組み合わせた3重共鳴測定が可能となるように整備を進める。また、超高磁場NMR測定の際の効率的な水由来のシグナル消去法を開発する。さらに、固体NMR法により不均一系・凝集系に対して解析を行うことを計画している。

* 本務は名古屋市立大学大学院薬学研究科教授

高橋正彦(助教授)(2003年4月1日～2005年3月31日)*)

A-1) 専門領域：分光学、原子分子物理

A-2) 研究課題：

- a) 電子運動量分光による電子構造の研究
- b) 配向分子の電子運動量分光の開発による分子軌道の可視化と電子 - 分子衝突の立体ダイナミクス
- c) 配向分子の光電子角度分布による光イオン化ダイナミクスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子軌道は今や物質科学から生命科学に亘る自然科学の広範な分野で基礎的概念である。その理由の一つは、福井謙一先生のフロンティア軌道理論が端的に示すように、反応性など分子の性質の多くが分子の外側に大きく広がった価電子軌道の形によって決まることであろう。そうした分子軌道の形そのものを観測しようとする実験的試みの一つに、歴史的に有名な電子線コンプトン散乱実験の発展形である、電子運動量分光がある。我々は画像観測法を応用した装置の開発を行い、検出効率を数桁改善することに成功した。この成果を踏まえて、従来は困難であった軌道の曖昧さの無い帰属や pole strength(spectroscopic factor)分布など幾つかの課題へ本分光を応用してきた。
- b) 分子軌道毎の波動関数形測定というユニークな特質がありながら、電子運動量分光の分子科学への応用は未だ定性的段階に止まる。その最大の原因は、対象とする気相分子の空間的ランダム配向により、実験結果が空間平均したものになってしまうことである。この実験的困難を克服するため、我々は、電子運動量分光過程で生成する非弾性散乱電子、電離電子、解離イオンの3つの荷電粒子間のベクトル相関の測定を行う装置を開発し、配向分子の電子運動量分光を世界に先駆けて可能とした。これにより、分子軌道の三次元観測とその物理的基礎をなす電子 - 分子衝突の立体ダイナミクスの研究を進めている。
- c) 電子衝突と相補的な光衝突実験を、主として物構研グループと共同で行っている。振動構造を分離した配向分子の光電子角度分布の測定など、光イオン化ダイナミクスのより詳細な研究を進めている。

B-1) 学術論文

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, "Electron Momentum Spectroscopy of Valence Satellites of Neon," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 325–334 (2005).

A. V. GOLOVIN, J. ADACHI, S. MOTOKI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, "Inner-Shell Photoelectron Angular Distributions from Fixed-in-Space OCS Molecules," *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **38**, L63–L68 (2005).

M. EHARA, Y. OHTUSKA, H. NAKATSUJI, M. TAKAHASHI and Y. UDAGAWA, "Theoretical Fine Spectroscopy with SAC-CI Method: Outer- and Inner-Valence Ionization Spectra of Furan, Pyrrole, and Thiophene," *J. Chem. Phys.* **122**, 234319 (10 pages) (2005).

M. TAKAHASHI, N. WATANABE, Y. KHAJURIA, Y. UDAGAWA and J. H. D. ELAND, "Observation of a Molecular Frame (e,2e) Cross Section: An (e,2e+M) Triple Coincidence Study on H₂," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (4 pages) (2005).

A. V. GOLOVIN, J. ADACHI, S. MOTOKI, M. TAKAHASHI and A. YAGISHITA, “Inner-Shell Photoelectron Angular Distributions from Fixed-in-Space OCS Molecules: Comparison between Experiment and Theory,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **38**, 3755–3764 (2005).

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI, Y. UDAGAWA, P. S. VINITSKY, YU. V. POPOV, O. CHULUUNBAATAR and K. A. KOZAKOV, “(e,2e) and (e,3-1e) Studies on Double Processes of He at Large Momentum Transfer,” *Phys. Rev. A* **72**, 32705 (11 pages) (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. TAKAHASHI, T. SAITO and Y. UDAGAWA, “An Investigation of the Two Outermost Orbitals of Glyoxal and Biacetyl by Electron Momentum Spectroscopy,” in “*Electron Scattering from Atoms, Molecules, Nuclei and Bulk Matter*,” C. T. Whelan and N. J. Mason, Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers; New York, 265–278 (2005).

B-3) 総説、著書

高橋正彦, 「物理科学、この一年『原子・分子物理』」, *パリテイ* **20**, 6–8 (2005).

高橋正彦, 「荷電粒子の検出」, 第5版実験化学講座10「物質の構造II 分光 下」, 日本化学会編, 丸善, 315–320 (2005).

B-4) 招待講演

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Experiments with Spherically-Averaged and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” International Symposium on Analysis and Control of Molecular Quantum Processes, Tohoku University (Japan), July 2005.

M. TAKAHASHI, “(e,2e) Experiments with Randomly Oriented and Fixed-in-Space H₂ Molecules,” XXIV International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Rosario (Argentina), July 2005.

M. TAKAHASHI, “Probing Electron Momentum Densities of Molecular Orbitals Using New Multichannel (e,2e) Spectrometers,” The 14th International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms, Campinas (Brasil), July 2005.

N. WATANABE, Y. KHAJURIA, M. TAKAHASHI, Y. UDAGAWA, P. S. VINITSKY, YU. V. POPOV, O. CHULUUNBAATAR and K. A. KOZAKOV, “(e,3-1e) Study on Double Ionization of He at Large Momentum Transfer,” The 13th International Symposium on Polarization and Correlation in Electronic and Atomic Collisions and the International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Buenos Aires (Argentina), July 2005.

M. TAKAHASHI, “Coincidence Imaging Study on (e,2e) Reaction Dynamics of H₂ at Large Momentum Transfer,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2005), The #186 Symposium “Imaging Probes of Spectroscopy and Dynamics,” Honolulu (U.S.A.), December 2005.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 第768回分子研コロキウム, 分子科学研究所, 2005年2月.

高橋正彦, 「電子線で見る衝突立体ダイナミクス」, 第1回「粒子相関と配向・偏極で探る有限量子系のダイナミクス」研究会, 高エネルギー加速器研究機構, 2005年6月.

高橋正彦, 「電子線コンプトン散乱で見る分子軌道: 配向分子の電子運動量分光の現状と展望」, 第3回計測フロンティア研究部門セミナー「波動関数(電子オービタル)をみる計測技術の展開」, 産業技術総合研究所, 2005年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

原子衝突研究協会, 企画委員 (1998-).

原子衝突研究協会, 補充委員 (2002-).

学会の組織委員

分子研研究会「光、電子および重粒子衝突ダイナミクスの現状と展望」主催者 (2002).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Buenos Aires, Argentina, 2005), International Advisory Committee.

International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC), General Committee (2005-2008).

International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics (Roma, Italy, 2006), International Scientific Committee.

学会誌編集委員

Special Issue of J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. (Vol. 142, 2005), “Recent Advances in Electron Spectroscopy of Atoms and Molecules,” Guest Editor.

その他

出前授業, 「光と原子・分子の世界」, 仙台市立金剛沢小学校, 2001年9月.

原子衝突セミナー講師, 「電子オービタルを見る: 電子運動量分光の現状と展望」, 東工大, 2002年4月.

分子科学若手の会夏の学校講師, 「電子運動量分光で見る電子構造と衝突ダイナミクス」, 飯坂温泉, 2003年8月.

雑誌「パリティ」20周年記念号「物理科学、この20年」, 「原子・分子」分野編者 (2005).

B-8) 他大学での講義、客員

Tsinghua University, 「(e,2e) Ionization-Excitation of H₂」, Beijing (China), 2004年3月.

物質材料科学研究所, 客員研究員, 2003年-2004年.

B-10) 外部獲得資金

文部省長期在外若手研究員, 「同時計測画像観測法の開発と光電子・解離イオンのベクトル相関の研究」, 高橋正彦 (1997年-1998年, 英国Oxford大).

基盤研究(C), 「(電子・電子・イオン)三重同時計測法による分子軌道の3次元観測」, 高橋正彦 (1999年-2000年).

基盤研究(B), 「配向分子の電子運動量分光」, 高橋正彦 (2001年-2003年).

萌芽研究, 「配向分子による電子線非弾性散乱の立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2002年-2003年).

萌芽研究, 「コンプトン散乱の衝突立体ダイナミクス」, 高橋正彦 (2004年-2006年).

基盤研究(A), 「波動関数形の3次元観測法の確立と運動量分光の構築」, 高橋正彦 (2004年-2007年).

奨励研究(A), 「気体X線散乱法を用いた電子相関の研究」, 渡辺昇 (2000年).

若手研究(B), 「気体X線散乱実験を用いたクーロン孔の直接観測」, 渡辺昇 (2002年-2003年).

若手研究(B), 「電子衝撃二重イオン化を用いた電子相関の研究」, 渡辺昇 (2004年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

光や電子、多価イオンといった種々のprojectileによる原子分子のイオン化に、光電効果とコンプトン効果が共に重要な役割を担うことは周知である。これら二つの効果は物理的性質が互いに大きく異なるので、標的原子分子の電子構造や散乱立体ダイナミクスの異なる側面を我々に見せてくれるはずである。しかしながら、これまでの分子科学は、主としてレーザーや放射光を用いた光電効果による研究が数多く行なわれてきているのに対し、コンプトン効果に基礎を置く研究は遥かに少ない。我々は、今後とも、コンプトン散乱の物理のより詳細な理解を試み、従来とは異なる新しい視点からの分子科学への貢献を目指す。

* 2005年4月1日東北大学多元物質科学研究所助教授

解 良 聡 (助手) (2003 年 4 月 1 日 ~ 2005 年 3 月 31 日) *

A-1) 専門領域：有機薄膜物性、電子分光

A-2) 研究課題：

- a) 高分解能光電子分光法による巨大分子吸着系の電子状態
- b) 内殻励起による有機薄膜の表面選択反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多原子から構成される有機分子が構造異方性を持つことは自明であるが、その薄膜状態における吸着分子の配向の異方性と電子状態の関連は正しく理解されていない。これは吸着界面における種々の因子(吸着サイトの不均一性による相互作用の多様化が最も大きい)が複雑に絡み合った結果、本質的な現象が見えにくくなっているためである。グラファイト基板上の有機分子吸着系は、多くの相互作用を単純化することができる点で、こうした種々の複雑化した問題(エネルギー準位接合、分子間相互作用、キャリアダイナミクス)を議論する上で極めて有効である。本研究ではこうしたグラファイト上の高配向有機薄膜に対して、高分解能光電子分光法による電子状態の詳細な議論を行っている。一例として、分子内双極子を持つOTiフタロシアニン分子は膜の作製条件により、お互いの相互作用により双極子をうち消すように配向するアイランド構造と、基板との相互作用により双極子を配列した層構造の2種類を示す。このとき各々の膜構造の違い(配向変化による電気二重層によるポテンシャル面の形成)によって観測される価電子帯エネルギー位置は大きく変化した。一方、均一に配向した単分子膜において、巨大分子吸着系としては異例ともいえる振動と価電子帯ホールの結合に基づく電子状態の微細構造を検出し、この分野における新たな議論展開の場を切り開いた。さらにペンタセン配向単分子膜の系において、気相状態と理論計算による詳細な比較検討により、固体(単分子膜)における結合定数および振動エネルギーの変化を捉えることに成功した。
- b) 軟X線を用いた内殻電子励起による吸収端微細構造(NEXAFS)は非占有準位に関する多くの情報を含んでいる。さらに励起状態の局在性を利用することで、特定の化学結合を選択的に切断することができるというような興味深い現象を示す。このような選択的結合切断と分子の励起状態は深く関連しており、新たな分子加工技術(分子メス)と共に励起状態の帰属評価法としての効果も期待される。これまでフッ素化有機化合物に関して、軟X線照射と共に放出されたイオン種および収量の励起波長依存性から、分子の結合切断と励起状態の関係を調べてきた。これにより表面近傍からの選択的なフッ素イオン放出が生じていることが明らかとなった。また放出イオンの励起波長依存性を測定することでNEXAFSスペクトルの非占有状態の帰属を行うことができた。

B-1) 学術論文

H. YAMANE, S. NAGAMATSU, H. FUKAGAWA, S. KERA, R. FRIEDLEIN, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, "Hole-Vibration Coupling of the Highest Occupied State in Pentacene Thin Films," *Phys. Rev. B* **72**, 153412 (4 pages) (2005).
A. PATNAIK, K. K. OKUDAIRA, S. KERA, H. SETOYAMA, K. MASE and N. UENO, "Polarized Near-Edge X-Ray-Absorption Fine Structure Spectroscopy of C₆₀-Functionalized 11-Amino-1-Undecane Thiol Self-Assembled Monolayer: Molecular Orientation and Evidence for C₆₀ Aggregation," *J. Chem. Phys.* **122**, 154703 (9 pages) (2005).

K. K. OKUDAIRA, E. KOBAYASHI, S. KERA, K. MASE and N. UENO, “Ion Desorption Induced by F1s Region Transitions of Poly(tetrafluoroethylene),” *Surf. Sci.* **593**, 297–302 (2005).

H. YAMANE, H. FUKAGAWA, H. HONDA, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Fine Structure of the Highest Occupied Band in OTi-Phthalocyanine Monolayer,” *Synth. Met.* **152**, 297–300 (2005).

M. SHIONOIRI, I. YAMAMOTO, M. ONOUE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Substrate Dependent Anisotropic Surface Diffusion of Indium Atoms on PTCDA Thin Films Studied by PEEM,” *Synth. Met.* **152**, 301–304 (2005).

K. K. OKUDAIRA, T. WATANABE, S. KERA, E. KOBAYASHI, K. MASE and N. UENO, “Site-Specific Ion Desorption of Fluorinated Phthalocyanine Studied with Electron-Ion Coincidence Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 461–464 (2005).

H. FUKAGAWA, H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “UPS Fine Structures of Highest Occupied Band in Vanadyl-Phthalocyanine Ultrathin Film,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 475–478 (2005).

M. ONO, H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. KERA, D. YOSHIMURA, K. K. OKUDAIRA, E. MORIKAWA, K. SEKI and N. UENO, “UPS Study of VUV-Photodegradation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Ultrathin Film by Using Synchrotron Radiation,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **236**, 377–382 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. NAGAMATSU, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, T. FUJIKAWA and N. UENO, “Multiple-Scattering Approach, to Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Large Molecules,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **3**, 1–5 (2005).

H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. NAGAMATSU, M. ONO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Direct Observation of the HOMO-hole/Vibration Coupling in Pentacene Thin Films by means of High-Resolution Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 19–22 (2005).

M. ONO, H. YAMANE, H. FUKAGAWA, S. KERA, D. YOSHIMURA, E. MORIKAWA, K. SEKI and N. UENO, “Possibility of the Fermi Level Control by VUV-Induced Doping of an Organic Thin Film: Polytetrafluoroethylene,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 27–30 (2005).

S. KERA and N. UENO, “Deep Insight into a Valence Hole in Organic Semiconductors: High-Resolution Ultraviolet Photoemission Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 51–56 (2005).

H. FUKAGAWA, H. YAMANE, S. KERA, K. K. OKUDAIRA and N. UENO, “Effects of the Dipole Density on the Electronic Structures of Oriented Thin Films of the Polarized Organic Molecule,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 73–75 (2005).

K. K. OKUDAIRA, E. KOBAYASHI, H. YAGI, S. KERA, K. MASE and N. UENO, “Site-Specific Ion Desorption of Poly(tetrafluoroethylene) Studied Using Electron-Ion Coincidence Spectroscopy,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 80–83 (2005).

S. NAGAMATSU, M. ONO, S. KERA, K. K. OKUDAIRA, T. FUJIKAWA and N. UENO, “Multiple Scattering Approach to Polarization-Dependent F K-edge XANES Spectra of Polytetrafluoroethylene,” *IPAP Conf. Ser.* **6**, 84–87 (2005).

B-3) 総説、著書

瀬戸山寛之、解良 聡、奥平幸司、原正彦、上野信雄、「準安定励起原子電子分光法による自己組織化単分子膜の研究：表面電子状態と表面選択反応」, *真空* **48**, 421–425 (2005).

B-10) 外部獲得資金

日本学術振興会特別研究費,「メタステーブル原子をプローブとする有機超薄膜表面の電子状態の研究」, 解良聡 (1998年-2000年).

若手研究(B),「高度に配向を規定した有機積層膜の電子状態と価電子帯スペクトル構造の真の原因」, 解良聡 (2002年-2004年).

若手研究(A),「巨大分子吸着系における価電子帯ホール・振動結合:有機電荷輸送機構の解明」, 解良聡 (2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

紫外電子分光法による有機薄膜の膜構造および電子状態の研究は、高性能有機デバイスの開発という応用化の側面のみならず、有機分子吸着系における表面・界面特有の現象を調べるといった基礎学術的な面からも多くの興味深いテーマが残されている。グラファイト上の吸着分子系は有機薄膜における光電子スペクトルの価電子帯微細構造の研究に極めて有効であることがわかったため、今後そのバンド幅やエネルギー位置に着目して詳細な実験を系統的に行い、その起源を明確にすることが課題となる。また観測された価電子帯微細構造は、電荷ポンピングやホール振動カップリングなど、吸着分子の分子振動に誘起された界面現象であると考えられ、有機超伝導体などの有機電気伝導機構を紐解く鍵となると期待できる。今後は、結合定数の大きくなると予想されるカルコゲン原子を含んだ有機分子系の薄膜を作成し、その分子振動とのカップリング状態の検出を狙う。逆に、相互作用が大きな系では電子状態の高エネルギー分解能・角度分解能測定により、分子間相互作用に基づく薄膜面内方向エネルギーバンド分散に関する議論を行う。これらを統括して、有機分子薄膜におけるキャリア輸送機構に代表されるような種々の問題を解明し、この分野における学術的基盤の確立を目指す。

* 2005年4月1日千葉大学大学院助手

極端紫外光研究施設

加藤 政博 (教授) (2000年3月1日着任、2004年4月1日昇任)

A-1) 専門領域：加速器科学、放射光科学、ビーム物理学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光源の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- c) 相対論的電子ビームを用いた光発生法の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2003年度に成功裏に立ち上がった光源加速器 UVSOR-II の更なる性能向上に向けた開発研究を継続している。UVSOR-IIの高輝度という優れた特徴は一方でビーム寿命の短縮をもたらす。この問題を解決するためにその第一段階として高周波加速空洞の増強を2005年春に実施しビーム寿命の改善を確認した。また、この問題に対する究極的な解決策としてトップアップ入射による一定電流運転の導入を引き続き検討している。UVSOR-IIで光源の主力となっているアンジュレータの4号機となる可変偏光アンジュレータの設計を行い、2006年夏の導入を目指して製作を進めている。
- b) 高度化された光源加速器UVSOR-IIの高品質電子ビームを自由電子レーザーに用いることで従来よりも短波長域での大強度発振が可能となった。高度化以前には発振可能波長限界に近かった250 nm付近で数100ミリワットの高い平均出力を得、生体物質への照射実験に供した。またフランスの研究グループと協力し、蓄積リング自由電子レーザーの発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスに関する研究を継続している。フィードバックによるレーザー品質の改良に成功した。また、外部から導入したレーザーと電子ビームを相互作用させることでレーザーの三倍高調波を発生することに成功した。これは将来の高品質ビームを使った短波長コヒーレント光生成の基礎研究である。
- c) 通常のシンクロトロン放射光に比べて桁外れに強いコヒーレント放射光をテラヘルツ領域において生成することに成功した。ある種のビーム不安定性により電子ビーム上に波長程度の密度揺らぎが形成されコヒーレント放射が起きているものと解釈しており、その発生メカニズムについて研究を継続している。また、外部から導入した極短パルスレーザーにより、人為的に密度の変調を形成し、コヒーレント放射光を発生する試みに成功した。

B-1) 学術論文

A. MOCHIHASHI, M. KATOH, M. HOSAKA, K. HAYASHI, J. YAMAZAKI, Y. TAKASHIMA and Y. HORI, "Ion Trapping Phenomenon in UVSOR Electron Storage Ring," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 430–437 (2005).

Y. NONOGAKI, M. KATOH, K. MATSUSHITA, M. SUZUI and T. URISU, "Construction of the Undulator Beamline Equipped with a UHV-STM for Observations of Synchrotron Radiation Stimulated Surface Reaction," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1113–1116 (2005).

Y. TAKASHIMA, M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, S. KIMURA and T. TAKAHASHI, "Observation of Intense Bursts of Terahertz Synchrotron Radiation at UVSOR-II," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1131–L1133 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

加速器科学研究発表会世話人 (2001-2003).

加速器学会設立準備委員会委員 (2003).

加速器学会組織委員 (2004-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-2002).

科学研究費の研究代表者、班長等

科学研究費補助金基盤研究(B)(2)代表者 (2003-2004).

科学研究費補助金基盤研究費(B)代表者 (2005-).

その他の委員

日中拠点大学交流事業(加速器科学分野)国内運営委員会委員 (2000-).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001-).

むつ小川原地域における放射光施設整備に係る基本設計等調査評価会(加速器)委員 (2001-).

B-8) 他大学での講義、客員

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 客員教授, 2004年- .

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 2002年- .

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B)(2), 「電子蓄積リングによる遠赤外コヒーレント放射光の生成」, 加藤政博 (2003年-2004年).

基盤研究(B), 「レーザーと電子ビームを用いたテラヘルツコヒーレント放射光の生成」, 加藤政博 (2005年-).

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR高度化計画は成功裏に終了し、現在は、高度化された加速器群の性能を最大限引き出す努力を継続している。当面の課題であったビーム寿命については、2005年に実施した高周波加速空洞の増強により改善された。次のステップであるトップアップ運転の実現に向けて、シンクロトンのフルエネルギー化、放射線遮蔽増強を進めている。一方、高度化で増設された直線部へのアンジュレータの導入を進めており、2006年夏には4台目となる可変偏光型のアンジュレータを導入する予定である。設計は完了し、現在製作を進めている。

自由電子レーザーに関しては、光源リングの高度化により深紫外から真空紫外領域での高出力化、高安定化が視野に入ってきた。現在は円偏光深紫外レーザー光の生体物質への照射実験を行っているが、今後、真空紫外域での発振実現を目指して研究を進めていく予定である。また、発振メカニズムやレーザー場のダイナミクスといった自由電子レーザーの基礎的な研究、フィードバックの手法によるレーザー品質の向上という実用的な研究の両方をフランスのグループと共同で開始したが、極めて安定な発振が実現できているUVSORならではの興味深いデータが既に得られており、今後も共同研究を継続していきたいと考えている。

昨年度導入した極短パルスレーザーにより、テラヘルツ領域でのコヒーレント放射の生成、真空紫外領域でのコヒーレント高調波発生に成功した。今後は実用化を意識して、更に研究を進めていきたいと考えている。

繁 政 英 治 (助 教 授) (1999 年 5 月 1 日 着 任)

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) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスの研究
- b) 内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 内殻励起分子の解離ダイナミクスの詳細を解明するためには、振動分光が可能な高性能分光器が必要不可欠である。90～600 eVのエネルギー範囲で、分解能5000以上を達成する事を目指して、不等刻線平面回折格子を用いた斜入射分光器をBL4Bに建設した。この分光器を用いて、簡単な分子の内殻電離しきい値近傍における多電子励起状態の探索に関係した実験装置の開発研究や、光解離ダイナミクスの研究を行うための電子-イオン多重同時計測装置のテスト実験を行っている。このピームラインである程度実験技術を確立した後、アンジュレーターラインBL3U等により高輝度な放射光を利用した実験研究を行う方針で研究を進めている。なお、今年度は、二件の国際共同研究によるUVSOR利用実験を実施した。
- b) 分子の多電子励起状態は、圧倒的に大きな断面積をもつ内殻イオン化連続状態に埋もれており、観測は容易でない。しかし、多電子励起状態の崩壊で特徴的に生成されるもの、例えば準安定解離種やEUV発光、或いは負イオンフラグメントを積極的に検出することにより、多電子励起状態を高感度に検出できる可能性がある。我々は、特に準安定解離種に注目し、プローブとしての有用性を調べるため、UVSORのBL4Bにおいてテスト実験を行った。窒素分子のK殻励起領域における全EUV発光収量を測定した結果、丁度しきい値の位置にブロードなピークが観測された。その後BL3Uで実施したイオンとの同時計測実験から、このピークは二原子分子の内殻電離しきい値近傍で一般的に見られるものであり、その成因は、内殻正孔状態の形成とその崩壊過程において、低エネルギー電子が解離イオンによって再捕獲されるというメカニズムで説明されることが分かった。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA and E. SHIGEMASA, "Velocity Imaging Spectrometer for Negative Fragment Ions: Application to Dynamics of O₂ and N₂O Ion-Pair Dissociation," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **148**, 5–10 (2005).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE and E. SHIGEMASA, "Efficient Production of Metastable Fragments around the 1s Ionization Threshold in N₂," *J. Phys. B* **38**, 3597–3605 (2005).

P. LABLANQUIE, S. SEINERMAN, F. PENENT, T. AOTO, Y. HIKOSAKA and K. ITO, "Dynamics of Double Photoionization near the Ar 2p Threshold Investigated by Threshold Electron-Auger Electron Coincidence Spectroscopy," *J. Phys. B* **38**, L9–L18 (2005).

T. AOTO, Y. HIKOSAKA, R. HALL, F. PENENT, P. LABLANQUIE and K. ITO, "Origin of Threshold Electrons Produced in Decay of the Xe 4d⁻¹np Resonance," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 319–323 (2005).

T. KANEYASU, T. AZUMA and K. OKUNO, "Collision Dynamics of the Kr⁸⁺ + N₂ System Studied by a Multi-Coincidence Technique," *J. Phys. B* **38**, 1341 (2005).

T. KANEYASU, T. AZUMA and K. OKUNO, "Collision Dynamics of MCI-Molecule Systems Studied by Multi-Coincidence Technique," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **235**, 352 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. HATSUI, H. SETOYAMA, E. SHIGEMASA and N. KOSUGI, "Design of a Novel Transmission-Grating Spectrometer for Soft X-Ray Emission Studies," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1059-1062 (2005).

F. PENENT, P. LABLANQUIE, R. I. HALL, J. PALAUDOUX, K. ITO, Y. HIKOSAKA, T. AOTO and J. H. D. ELAND, "Coincidence Auger Spectroscopy," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 7-11 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会渉外委員 (2005-).

学会の組織委員

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 (1999-2001).

第19回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム実行委員 (2005).

SRI06シンクロトロン放射装置技術国際会議プログラム委員 (2005).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Correspondent (2001.10-).

日本放射光学会学会誌編集委員 (2005-).

その他

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員 (2005-).

B--10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「内殻励起分子に特有な分子構造変化を伴う緩和過程の研究」, 繁政英治 (2000年-2002年).

基盤研究(B), 「分子の内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究」, 繁政英治 (2003年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

原子分子のような孤立系における最も重要な研究テーマの一つは、やはり電子関連の問題であって、独立粒子モデルでは説明できない現象の観測とその物理的な解釈を与えることが最大の関心事と言える。中でも、一つの光子の吸収により複数の電子が励起される多電子励起状態は、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基礎的情報の一つとして重要である。一般に分子の多電子励起状態は、圧倒的に大きな断面積をもつ内殻イオン化連続状態に埋もれており、観測は容易でない。しかし、多電子励起状態の崩壊で特徴的に生成されるもの、例えば中性励起フラグメントやEUV発光、或いは負イオンフラグメントを積極的に検出することにより、多電子励起状態を高感度に検出できる可能性がある。近年、我々は、先述した準安定解離種の検出と共に、負イオンフラグメントの検出に着目している。多電子励起状態の対称性についての直接的な情報を得ることを目指して、負イオンフラグメントの運動量を決定できる画像観測装置の立ち上げを行っている。これらにより、分子の内殻電子の励起に伴う多電子励起状態に関する理解が飛躍的に深まることが期待される。予備的な実験はBL4Bで集中的に実施するが、更なる

高分解能化には、アンジュレータービームラインを利用した実験が望ましい。BL3Uのみならず、SPring-8での利用実験も計画している。また、二次元画像観測装置を組み合わせた正負イオン同時計測法、及び正イオン画像観測装置と高効率電子エネルギー分析器を組み合わせた電子・イオン同時計測法の開発も併せて行ってゆく。

木村真一（助教授）(2002年4月1日着任)

A-1) 専門領域：物性物理学、放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 多重極限下赤外・テラヘルツ分光と角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究
- b) 放射光を使った新しい分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 多重極限下赤外・テラヘルツ分光と角度分解光電子分光による強相関電子系の電子状態の研究: 赤外・テラヘルツ分光と角度分解光電子分光は、どちらも物質の伝導を担っているフェルミ準位近傍の電子状態の研究に適しており、それらを組み合わせることで、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の情報も得ることができる。我々は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、強相関電子系の電子状態の総合的な情報を得ている。本年度は、部分的に重水素化した κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Brの磁場下での超伝導・絶縁体・金属転移の電子状態変化、完全に重水素化した同物質の圧力によるモット転移による電子状態変化、SrFe₄Sb₁₂のスピンの揺らぎとのカップリングによる重い準粒子生成、強相関半導体SmSの圧力による絶縁体・金属転移のバンド構造変化を上記手法で観測し、物性の起源に関する情報を得た。
- b) 放射光を使った新しい分光法の開発: UVSOR-IIでは、高分解能三次元角度分解光電子分光とテラヘルツ顕微分光法、SPring-8では多重極限環境下赤外分光法の開発がほぼ終了した。今年度は、次年度に設置される直入射領域 ($h\nu = 7\sim 40$ eV) の高分解能・高フラックス分光器を使った角度分解光電子分光ビームライン(新BL7U)を設計した。このビームラインは、UVSOR-IIの高輝度性を使って入射スリットをなくしたため、光電子分光に必要な高フラックスかつ高分解能が実現できるようにした。また、光源に縦・横の直線偏光が作り出せるアンジュレータを採用することで、波動関数の対称性も分離可能である。この分光器に最新鋭の光電子分析器を取り付けることで、全励起エネルギーでエネルギー分解能 1 meV 以下での角度分解光電子分光が可能になるように設計した。このビームラインは2006年夏に設置される予定である。

B-1) 学術論文

- H. J. IM, T. ITO, J. B. HONG, S. KIMURA and Y. S. KWON**, "Continuity of Ce 4f Electronic Structure across the Quantum Critical Point: A Resonant Photoemission Study on CeNi_{1-x}Co_xGe₂," *Phys. Rev. B* **72**, 220405(R) (4 pages) (2005).
- T. NISHI, S. KIMURA, T. TAKAHASHI, Y. MORI, Y. S. KWON, H. J. IM and H. KITAZAWA**, "Infrared Spectroscopy under Multi-Extreme Conditions: Direct Observation of Pseudo Gap Formation and Collapse in CeSb," *Phys. Rev. B* **71**, 220401(R) (4 pages) (2005).
- T. NISHI, S. KIMURA, T. TAKAHASHI, T. ITO, H. J. IM, Y. S. KWON, K. MIYAGAWA, H. TANIGUCHI, A. KAWAMOTO and K. KANODA**, "The Origin of the Phase Separation in Partially Deuterated κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br Studied by Infrared Magneto-Microspectroscopy," *Solid State Commun.* **134**, 189–193 (2005).
- I. ZEREC, W. CARRILLO-CABRERA, V. VOEVODIN, J. SICHELSCHEIDT, F. STEGLICH, Y. GRIN, A. YARESKO and S. KIMURA**, "Influence of Cage Distortions on the Electronic Structure and Optical Properties of Ba₆Ge₂₅," *Phys. Rev. B* **72**, 045122 (7 pages) (2005).

- B. K. LEE, J. B. HONG, J. W. KIM, K. -H. JANG, E. D. MUN, D. Y. KIM, M. H. JUNG, S. KIMURA, T. PARK, J. -G. PARK and Y. S. KWON**, “Kondo Ground States and Non-Fermi-Liquid Behavior in $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$,” *Phys. Rev. B* **71**, 214433 (9 pages) (2005).
- Y. TAKASHIMA, M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, S. KIMURA and T. TAKAHASHI**, “Observation of Intense Bursts of Terahertz Synchrotron Radiation at UVSOR-II,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1131–L1133 (2005).
- J. SICHELSHMIDT, V. VOEVODIN, V. PACHECO, YU. GRIN, F. STEGLICH, T. NISHI and S. KIMURA**, “Optical Investigations of the Clathrate $\alpha\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$,” *Eur. Phys. J. B* **46**, 363–366 (2005).
- H. OKAMURA, T. MICHIZAWA, T. NANBA, S. KIMURA, F. IGA and T. TAKABATAKE**, “Indirect and Direct Energy Gaps in Kondo Semiconductor YbB_{12} ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1954–1957 (2005).
- H. OKAMURA, T. KORETSUNE, S. KIMURA, T. NANBA, H. IMAI, Y. SHIMAKAWA and Y. KUBO**, “Carrier-Induced Infrared Magnetic Circular Dichroism in the Magnetoresistive Pyrochlore $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 970–974 (2005).
- T. ITO, A. CHAINANI, T. HARUNA, K. KANAI, T. YOKOYA, S. SHIN and R. KATO**, “Temperature Dependent Luttinger Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, 246402 (4 pages) (2005).
- Y. HOSOI, N. KOCH, Y. SAKURAI, H. ISHII, T. U. KAMPEN, G. SALVAN, D. R. T. ZAHN, G. LEISING, Y. OUCHI and K. SEKI**, “Structural Study of Thin Films of Neutral and Potassium-doped Oligophenylenes on $\text{Cu}(100)$,” *Surf. Sci.* **589**, 19–31 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- S. KIMURA, T. NISHI, Y. MORI, Y. SUMIDA, T. TAKAHASHI, Y. S. KWON, H. J. IM and H. KITAZAWA**, “Infrared study on CeSb under high pressures,” *Physica B* **359-361**, 190–192 (2005).
- K. SODA, K. SHIMBA, S. YAGI, M. KATO, T. TAKEUCHI, U. MIZUTANI, T. ZHANG, M. HASEGAWA, A. INOUE, T. ITO and S. KIMURA**, “Electronic structure of bulk metallic glass $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 585–587 (2005).
- Y. SAKURAI, T. YOKOYAMA, Y. HOSOI, H. ISHII, Y. OUCHI, G. SALVAN, A. KOBITSKI, T. U. KAMPEN, D. R. T. ZAHN and K. SEKI**, “Study of the interaction of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) with potassium using vibrational spectroscopy: Examination of the possible isomerization upon K-doping,” *Synth. Met.* **154**, 161–164 (2005).

B-3) 総説、著書

- 木村真一、池本夕佳, 「放射光赤外顕微分光とイメージング」, *放射光* **18**, 290–297 (2005).

B-4) 招待講演

- S. KIMURA**, “Infrared spectroscopy under multi-extreme conditions: Direct observation of pseudo gap formation and collapse in CeSb ,” International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Rathen (Germany), June 2005.
- S. KIMURA**, “Optical and photoelectrical studies on electronic structure of $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), June 2005.

S. KIMURA, "Infrared Spectroscopy on Electronic Structure of Deuterated κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br under Pressures," International Symposium on Molecular Conductors, Hayama (Japan), July 2005.

S. KIMURA, "Terahertz synchrotron radiation: present and future," International Workshop on Terahertz Technology, Osaka (Japan), November 2005.

木村真一, 「CSRの利用研究」, 第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 佐賀, 2005年1月.

木村真一, 「放射光リングからのテラヘルツ光の利用」, 理研・分子研合同シンポジウム エクストリームフォトニクス研究, 和光, 2005年4月.

木村真一, 「赤外放射光の利用研究と表面科学への展開」, 第25回表面科学講演大会, 大宮, 2005年11月.

B-6) 受賞、表彰

木村真一, 日本放射光学会・第5回若手奨励賞 (2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本放射光学会行事幹事 (2005-2006).

日本放射光学会渉外幹事 (2003-2004).

学会の組織委員等

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2007, Chair, International Advisory Board (Awaji Island, Japan, September 2007).

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2005, International Advisory Board (Rathen, Germany, June 2005).

第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 組織委員長, プログラム委員, 実行委員 (2005).

次世代光源計画ワークショップ 未来光源が開くサイエンス, 実行委員長 (日本放射光学会主催, 岡崎, 2005年8月)

第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, プログラム委員 (2004).

第17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, プログラム委員 (2003).

第16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, プログラム委員 (2002).

第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, プログラム委員 (2001).

第14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, プログラム委員 (2000).

第13回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, プログラム委員 (1999).

文部科学省、学術振興会等の役員等

(財)高輝度光科学研究センター・利用研究課題選定委員会分科会委員 (2003-2007).

(財)高輝度光科学研究センター・ナノテク支援課題審査委員会委員 (2003-2007).

B-8) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院基礎工学研究科, 集中講義「物性物理工学特別講義」, 2005年6月8-10日.

名古屋大学大学院工学研究科, 集中講義「量子工学特論I」, 2005年10月6-7日.

神戸大学理学部物理学科,「電磁力学」,2005年5月9-10,16-17日.

東京大学物性研究所,嘱託研究員,1995年4月-.

(財)高輝度光科学研究センター,外来研究員,1999年4月-.

東京大学物性研究所,嘱託研究員,2003年4月-.(伊藤助手)

(財)理化学研究所播磨研究所,非常勤連携研究員,2003年4月-.(伊藤助手)

B-10)外部獲得資金

特定領域研究(公募),「モット転移系有機超伝導体の高圧・高磁場下の電子状態」,木村真一(2004年-2005年).

若手研究(A),「電子相関が強い系の多重極限環境下における物性発現メカニズムの分光研究」,木村真一(2002年-2004年).

萌芽研究,「シンクロトロン放射光を使ったテラヘルツ顕微分光法の開発」,木村真一(2002年).

(財)ひょうご科学技術協会・奨励研究助成,「多重極限環境下における物質の電子状態の赤外分光」,木村真一(2001年).

(財)ひょうご科学技術協会・海外研究者招聘助成金,「 CeSbNi_x ($x > 0.08$)の金属絶縁体転移の光学的研究」,木村真一(2000年).

科学技術振興事業団・さきがけ研究21,「赤外磁気光学イメージング分光による局所電子構造」,木村真一(1999年-2002年).

日本原子力研究所・黎明研究,「赤外・テラヘルツ磁気光学素子としての低密度キャリアf電子系の基礎研究」,木村真一(1999年).

(財)稲森財団・助成金,「テラヘルツ磁気光学材料としての少数キャリア強相関伝導系の研究」,木村真一(1999年).

(財)鳥津科学技術振興財団・研究開発助成金,「テラヘルツ磁気光学分光法の開発」,木村真一(1999年).

(財)彦吉奨学会・研究助成金,「赤外イメージング分光による磁性体の局所電子構造の研究」,木村真一(1999年).

(財)マツダ財団・研究助成金,「テラヘルツ磁気光学素子としての強相関4f電子系の基礎研究」,木村真一(1998年).

奨励研究(A),「赤外磁気光学効果による強相関伝導系物質の低エネルギー励起の研究」,木村真一(1997年-1998年).

若手研究(B),「角度分解光電子分光によるスピン配列した磁性薄膜における電子状態」,伊藤孝寛(2005年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

2002年着任以降、UVSOR-IIで立ち上げてきた2つのビームラインである高分解能三次元角度分解光電子分光装置(BL5U)と赤外・テラヘルツ分光装置(BL6B)は、現在順調に稼働しており、世界的なレベルでの研究が遂行できている。今後は、UVSOR-IIの特長を生かした真空紫外領域に特化した高分解能・高フラックスの分光器を用いた三次元角度分解光電子分光(BL7U)を展開していく予定である。そのための分光器は2006年夏に建設が行われる。このビームラインを用いて、物性をつかさどるフェルミ準位極近傍の電子状態(フェルミオロジー)の研究を行っていく。BL6Bでは、高い強度・輝度を生かして、これまでに世界的に見てもほとんど行われていないテラヘルツ顕微分光が可能になった。この装置を使って、温度依存性のみならず、高圧・高磁場下や1 K以下の極低温下の電子状態を物性の出現に絡めて理解していく。これらの2つの実験手法を解釈するために、第一原理電子状態計算も行っており、実験条件に即した理論計算も可能になっている。以上の結果をコンシステントに説明することで、物性の起源の電子状態の本質を理解できるものと考えている。

分子制御レーザー開発研究センター

猿 倉 信 彦 (助 教 授) (1996 年 2 月 15 日 ~ 2005 年 12 月 31 日)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス、非線形光学

A-2) 研究課題：

- a) テラヘルツ電磁波の発生とその応用
- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) テラヘルツ電磁波の発生とその応用:近年の研究に置ける重点課題の一つは、テラヘルツ電磁波に関する研究である。テラヘルツ電磁波とは電波と光の境界の、振動数1 THz(波長300 μm)付近の電磁波で、これまで適当な光源や検出器がないため研究が進んでいなかった。我々は、磁場中の半導体にチタンサファイアレーザーにより汎用化された超短パルスレーザー光を照射することで、高平均出力のテラヘルツ電磁波発生に成功した。我々が発見した、磁場印加によるInAs基板からの電磁波の増強に関しては、理論研究者による新増強メカニズムの提唱もされつつある。また東北大金研・渡辺教授の協力の下、超高磁場下でのテラヘルツ電磁波発生について実験を行い、発生したテラヘルツ電磁波強度の、特異な磁場強度依存現象を発見し、その発生機構の解明に取り組んでいる。さらに光源の高性能化や小型化、分光学への応用を目指して研究を継続中である。我々が開発した新光源を用いた研究としては、神戸大の富永教授とのタンパクの溶液の分光研究、千葉大の西川教授との超臨界流体などの分光研究、日本分光やアイシン精機との計測器開発などがある。

それに加え現在は、従来のバルク素材を活用したテラヘルツ光工学の限界を超えるべく、様々なナノ構造を持つ新素材の探索も始めている。台湾国立交通大学のPan教授や産総研の板谷らとは、MQWやDBR構造を持つ半導体非線形デバイスの研究が進行中であり、東工大の山瀬教授との研究ではナノクラスターを用いた設計可能な新非線形材料を発見した。これらの新素材の活用や外場での物性制御による遠赤外・中赤外での新非線形光学の開拓とその物性研究に取り組んでいる。

- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用:近年のもう一つの重点課題は、素材研究者と共同で行っている、新光学素子や新レーザー結晶・非線形結晶による光デバイス開発である。三菱マテリアルとの研究では、新非線形結晶LB4によりYAGレーザーの第5高調波が発生可能であることを発見した。またロシアのDubinskii教授や東北大の福田教授と、セリウム添加フッ化物による紫外固体レーザー開発を行った。これまで紫外の波長可変レーザーは、赤外・可視レーザーの波長変換しか方法がなかったが、新結晶を用いた発振器によって、波長可変紫外レーザー光の直接・高効率発生に成功した。この新素材が赤外領域におけるチタンサファイアと同様に重要であることを、科技団・東工大の細野教授とともに、全固体紫外超短パルスレーザーを構築することにより示した。この“紫外のチタンサファイア”あるいは“固体のエキシマ”としてセリウム添加フッ化物レーザーを使用し、新材料の真空紫外領域におけるバンド端発光特性の評価や、新レーザー媒質・非線形材料の探索を行っている。

B-1) 学術論文

- H. OHTAKE, S. ONO and N. SARUKURA**, “Enhanced Generation of Terahertz Radiation from Semiconductor Surfaces with External Magnetic Field,” *Terahertz Optoelectronics, Topics in Appl. Phys.* **97**, 99–116 (2005).
- K. YAMAMOTO, K. TOMINAGA, H. SASAKAWA, A. TAMURA, H. MURAKAMI, H. OHTAKE and N. SARUKURA**, “Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Amino Acids and Polypeptides,” *Biophys. J.* **89**, L22–L25 (2005).
- L. H. HAI, N. D. HUNG, A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Ce³⁺-Doped LiCaAlF₆ Crystals as a Solid-State Ultraviolet Saturable Absorber and Role of Excited State Absorption,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7984–7986 (2005).
- G. DIWA, A. QUEMA, E. ESTACIO, R. POBRE, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Photonic-Crystal-Fiber Pigtail Device Integrated with Lens-Duct Optics for Terahertz Radiation Coupling,” *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151114 (2005).
- S. ONO, R. E. OUENZERFI, A. QUEMA, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAKUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Band-Structure Design of Fluoride Complex Materials for Deep-Ultraviolet Light-Emitting Diodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7285–7290 (2005).
- S. ONO, H. MURAKAMI, A. QUEMA, G. DIWA, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, H. OGINO, E. OHSHIMA, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Generation of Terahertz Radiation Using Zinc Oxide as Photoconductive Material Excited by Ultraviolet Pulses,” *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261112 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- G. DIWA, A. QUEMA, M. GOTO, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Highly Flexible and Strongly Polarization-Preserving Teflon Photonic Crystal Fiber Waveguide for Terahertz Radiation,” *Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2005)*, March 14-16, Orlando, Florida, USA, MB7 (2005).
- S. ONO, H. MURAKAMI, A. QUEMA, G. DIWA, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, E. OHSHIMA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Terahertz-Radiation Generation from Zinc Oxide Photoconductive Switch,” *Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2005)*, Orlando, Florida, USA, March 14-16, MC5 (2005).
- S. ONO, H. TAKAHASHI, A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, N. SARUKURA and M. HASSELBECK**, “High Frequency Component of Terahertz-Radiation Spectrum Enhanced by Using an Excitation Source with Short Pulse Duration on an *n*-type InAs Immersed in Magnetic Field,” *Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2005)*, March 14-16, Orlando, Florida, USA, ME5 (2005).
- A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA and G. JANAIRO**, “Highly Sensitive Detection of the Onset of Solid-State Phase Transition in an Endocrine-Disrupting Estrogen-Like Chemical Using Terahertz Radiation,” *Optical Terahertz Science and Technology (OTST 2005)*, March 14-16, Orlando, Florida, USA, WB5 (2005).
- H. MURAKAMI, G. DIWA, R. E. OUENZERFI, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAKUBO, H. MIZUSEKI, Y. KAWAZOE, H. SATO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Possibility of wide-gap fluoride hetero-structures for deep ultraviolet optical devices,” *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/ International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2005)*, May 11-15, St. Petersburg, Russia, IWD4 (2005).

H. MURAKAMI, G. DIWA, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, H. L. HOANG and H. D. NGUYEN, “Ce³⁺:LiCaAlF₆ crystals as a solid-state ultraviolet saturable absorber,” *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2005)*, May 11-15, St. Petersburg, Russia, IFA2 (2005).

H. MURAKAMI, S. ONO, A. QUEMA, G. DIWA, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, E. OHSHIMA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA, “Generation of terahertz radiation from zinc oxide photoconductive switch,” *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2005)*, May 11-15, St. Petersburg, Russia, IFQ6 (2005).

A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, H. TAKAHASHI, M. SAKAI, S. ONO and N. SARUKURA, “Emergence of magneto-plasma effect from InAs under the Voigt configuration depicted by the evolution of terahertz radiation spectrum,” *International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2005)*, May 11-15, St. Petersburg, Russia, ISG2 (2005).

R. POBRE, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Modal analysis of teflon photonic crystal fiber as a terahertz waveguide,” *Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005)*, September 19-23, Williamsburg, Virginia, USA, MC5-4 (2005).

A. QUEMA, G. DIWA, E. ESTACIO, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, L. REMPILLO and R. QUIROGA, “Uncharacteristic behavior in low temperature of conductive polypyrrole detected by temperature-dependent terahertz transmission spectroscopy,” *Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005)*, September 19-23, Williamsburg, Virginia, USA, MC5-36 (2005).

E. ESTACIO, A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, A. SOMINTAC and A. SALVADOR, “Observation of below-bandgap excited terahertz emission in the action spectra of GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” *Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005)*, September 19-23, Williamsburg, Virginia, USA, TB3-1 (2005).

G. DIWA, A. QUEMA, E. ESTACIO, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Channeling terahertz (THz) radiation into a Teflon photonic crystal fiber waveguide by means of a lens duct in a THz pigtail assembly,” *Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005)*, September 19-23, Williamsburg, Virginia, USA, TB3-6 (2005).

H. MURAKAMI, S. ONO, A. QUEMA, G. DIWA, E. ESTACIO, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, E. OHSHIMA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA, “Zinc oxide single crystal as substrate for photoconductive antenna device generating radiation in the terahertz frequency region,” *Joint 30th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2005)*, September 19-23, Williamsburg, Virginia, USA, WC5-35 (2005).

G. DIWA, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz Pigtail Using Lens Duct to Facilitate Launching of Terahertz Radiation into Plastic Photonic Crystal Fiber Waveguide,” *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2005)*, May 24-26, Baltimore, Maryland, USA, CTuD7 (2005).

- G. DIWA, R. E. OUENZERFI, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, T. NISHIMATSU, N. TERAUBO, H. MIZUKESHI, Y. KAWAZOE, H. SATO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Prospects of Wide-Gap Fluoride Hetero-Structures for Deep Ultraviolet Optical Devices,” *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2005)*, May 24-26, Baltimore, Maryland, USA, CThT1 (2005).
- S. ONO, H. MURAKAMI, A. QUEMA, G. DIWA, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, E. OHSHIMA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA**, “Generation of Terahertz Radiation from Photoconductive Switch on Zinc Oxide Single Crystal,” *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO 2005/QELS 2005)*, May 24-26, Baltimore, Maryland, USA, CThX6 (2005).
- G. DIWA, H. TAKAHASHI, A. QUEMA, M. SAKAI, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE**, “Evolution of Terahertz Radiation Spectrum Stimulated by the Emergence of Magneto-Plasma Effect on Various InAs Surfaces under the Voigt Configuration,” *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2005)*, May 24-26, Baltimore, Maryland, USA, CFM6 (2005).
- H. L. HOANG, H. D. NGUYEN, G. DIWA, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Ce³⁺:LiCaAlF₆ Crystals as a Solid-State Ultraviolet Saturable Absorber and Role of Excited State Absorption,” *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2005)*, May 24-26, Baltimore, Maryland, USA, JTuC37 (2005).
- G. DIWA, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, H. L. HOANG, H. D. NGUYEN et al.**, “Ce:LiCAF crystals as a solid-state ultraviolet saturable absorber and role of excited state absorption,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, CF13-7 (2005).
- G. DIWA, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, Y. KAWAZOE, T. FUKUDA et al.**, “Formulation of design principle utilizing wide-gap fluoride hetero-structures for deep ultraviolet optical devices,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, CTuN4-5 (2005).
- R. POBRE, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Single mode characteristics of Teflon photonic crystal fiber (PCF) in the sub-terahertz (THz) region,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, CWK2-3 (2005).
- G. DIWA, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA**, “Design and fabrication of terahertz pigtail with a lens duct for launching terahertz radiation into plastic photonic crystal fiber waveguide,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, CWK2-4 (2005).
- E. ESTACIO, A. QUEMA, S. ONO, N. SARUKURA, A. SOMINTAC and A. SALVADOR**, “Terahertz radiation in below-bandgap, optically pumped GaAs/AlGaAs multiple quantum wells in magnetic field,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, JFH3-7 (2005).

S. ONO, A. QUEMA, N. SARUKURA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, T. FUKUDA et al., “Terahertz radiation generation from photoconductive switch fabricated on zinc oxide single crystal,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, JFH4-6 (2005).

A. QUEMA, G. DIWA, S. ONO, N. SARUKURA, L. REMPILLO and R. QUIROGA, “Terahertz transmission spectroscopic analysis of para-toluenesulphonate-doped polypyrrole films at various temperatures,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, JThC3-P7 (2005).

A. QUEMA, M. SAKAI, M. TOMURA, M. AKITA, S. ONO, N. SARUKURA et al., “Terahertz spectroscopic detection of solid-state phase transition onset and low-frequency absorption peak in aromatic biochemicals,” *International Quantum Electronics Conference 2005 and the Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics 2005 (IQEC/CLEO-PR 2005)*, July 11-15, Tokyo, Japan, JThC3-P8 (2005).

A. QUEMA, G. DIWA, E. ESTACIO, G. DE LOS REYES, C. PONSECA JR., H. MURAKAMI, M. SAKAI, M. TOMURA, M. AKITA, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz spectroscopic detection of solid-state phase transition onset and analysis of biochemicals suspected to mimic natural hormones,” *Joint Conference on Ultrafast Optics V and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XI (UFO/HFSW 2005)*, September 25-30, Nara, Japan, TuP-24 (2005).

A. QUEMA, E. ESTACIO, H. TAKAHASHI, G. DIWA, G. DE LOS REYES, C. PONSECA JR., M. SAKAI, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, G. NISHIJIMA and K. WATANABE, “Magneto-plasma effect on various InAs surface orientations under Voigt configuration depicted by the change in the terahertz radiation spectrum,” *Joint Conference on Ultrafast Optics V and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XI (UFO/HFSW 2005)*, September 25-30, Nara, Japan, TuP-25 (2005).

A. QUEMA, G. DIWA, E. ESTACIO, G. DE LOS REYES, C. PONSECA JR., H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz (THz) pigtail assembly utilizing a lens duct for effective coupling of THz radiation into Teflon photonic crystal fiber waveguide,” *Joint Conference on Ultrafast Optics V and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XI (UFO/HFSW 2005)*, September 25-30, Nara, Japan, W2-1 (2005).

H. MURAKAMI, E. ESTACIO, A. QUEMA, G. DE LOS REYES, S. ONO, N. SARUKURA, Y. ICHIKAWA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA, “Terahertz radiation from photoconductive switch fabricated from a zinc oxide single crystal,” *Joint Conference on Ultrafast Optics V and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XI (UFO/HFSW 2005)*, September 25-30, Nara, Japan, W2-3 (2005).

E. ESTACIO, A. QUEMA, G. DIWA, G. DE LOS REYES, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, A. SOMINTAC and A. SALVADOR, “Action spectra of GaAs/AlGaAs multiple quantum wells exhibiting terahertz emission peak at excitation energies below the bandgap,” *Joint Conference on Ultrafast Optics V and Applications of High Field and Short Wavelength Sources XI (UFO/HFSW 2005)*, September 25-30, Nara, Japan, W2-4 (2005).

E. ESTACIO, A. QUEMA, R. POBRE, G. DIWA, C. PONSECA, G. DE LOS REYES, S. ONO, H. MURAKAMI, A. SOMINTAC, J. P. SY, C. ISON, A. SALVADOR and N. SARUKURA, “Below-bandgap excited, terahertz emission of optically pumped GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” *The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12)*, October 2-6, Sendai, Japan, Oral-25 (2005).

G. DE LOS REYES, A. QUEMA, E. ESTACIO, C. PONSECA JR., G. DIWA, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Terahertz (THz) spectroscopic detection of solid-state phase transition onset in a biochemical suspected to mimic natural hormones,” *The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12)*, October 2-6, Sendai, Japan, Oral-26 (2005).

E. ESTACIO, S. ONO, A. QUEMA, H. MURAKAMI, G. DIWA, G. DE LOS REYES, C. PONSECA, R. NAGASAKA, Y. ICHIKAWA, E. OHSHIMA, H. OGINO, A. YOSHIKAWA, T. FUKUDA and N. SARUKURA, “Terahertz photoconductive antenna from a Zinc oxide single crystal substrate,” *The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12)*, October 2-6, Sendai, Japan, P4 (2005).

C. S. PONSECA JR., G. DIWA, A. QUEMA, E. ESTACIO, H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Coupling of terahertz (THz) radiation into a Teflon photonic crystal fiber (TPCF) waveguide using a lens duct in a THz pigtail assembly,” *The 12th International Conference on Unconventional Photoactive Systems (UPS-12)*, October 2-6, Sendai, Japan, P33 (2005).

A. QUEMA, E. ESTACIO, G. DIWA, G. DE LOS REYES, C. PONSECA JR., H. MURAKAMI, S. ONO and N. SARUKURA, “Teflon photonic crystal fiber waveguide for terahertz radiation,” *The 23rd SPP Physics Congress (SPP2005)*, October 26-28, Iloilo City, Philippine (2005).

E. ESTACIO, A. QUEMA, G. DIWA, C. PONSECA, G. DE LOS REYES, S. ONO, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, J. P. SY, A. SOMINTAC, C. ISON and A. SALVADOR, “Below-bandgap excited terahertz emission in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” *The 23rd SPP Physics Congress (SPP2005)*, October 26-28, Iloilo City, Philippine (2005).

B-3) 総説、著書

猿倉信彦, 「遷移金属結晶レーザー」, レーザーハンドブック第2版, レーザー学会編, オーム社 (2005).

村上英利, 猿倉信彦, 「テラヘルツ波の発生方法」, テラヘルツテクノロジー, 大森豊明監修, (株)エヌ・ティー・エス (2005).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, “Analysis of biomolecular behavior using terahertz radiation and development of integrated terahertz optics,” International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT 2005), St. Petersburg (Russia), May 2005.

N. SARUKURA, “Development of Integrated Terahertz Optics,” The 23rd SPP Physics Congress (SPP2005), Iloilo City (Philippine), October 2005.

S. ONO, “Prospects of Wide-Gap Fluoride Hereto-Structures for Deep Ultraviolet Optical devices,” The 23rd SPP Physics Congress (SPP2005), Iloilo City (Philippine), October 2005.

E. ESTACIO and N. SARUKURA, “Below-band gap excited terahertz emission in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” Second National Symposium on Crystal Growth of Laser Related Materials, Chennai (India), December 2005.

B-5) 特許出願

特願平10-018498, 「高出力遠赤外光発生方法及びその装置」, 猿倉信彦, 大竹秀幸 (JST), 1998年.

特願平10-048318, 「THz電磁波発生制御方法」, 腰原伸也, 猿倉信彦, 嶽山正二郎, 宗片比呂夫, 南不二雄 (財) 神奈川科学技術アカデミー, 1998年.

特願平 11-253632, 「固体レーザー装置」, 猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 1999年 .

特願2000-32977, 「非同軸プリュースター角励起高効率レーザー発振方法」, 町田博、小関俊政、猿倉信彦、福田承生((株) トーキョー) , 2000年 .

特願2000-109977, 「分光素子と遠赤外分光装置」, 猿倉信彦、鈴木光一、矢野隆行、大竹秀幸(JST), 2000年 .

特願2000-312715, 「ホログラムの製造方法および装置」, 細野秀雄、平野正浩、猿倉信彦、河村賢一(JST), 2000年 .

特願2000-331796, 「発光材料及びそれを用いた光源装置」, 川辺豊、山中明生、花村榮一、堀内大嗣、猿倉信彦、大竹秀幸(JST), 2000年 .

特許番号: 3398638, 「発光ダイオードおよび半導体レーザーとそれらの製造方法」, 細野秀雄、太田裕道、折田政寛、河村賢一、猿倉信彦、平野正浩(JST、太田裕道、折田政寛), 2000年 .

特願2001-30410, 「真空紫外線用光学部品」, 佐藤浩樹、町田博、島村清史、福田承生、猿倉信彦(エヌイーシートーキン(株)) 2001年 .

特願2001-30975, 「フッ化リチウムカルシウムアルミニウム単結晶及びその製造方法」, 佐藤浩樹、町田博、島村清史、福田承生、猿倉信彦(エヌイーシートーキン(株)) , 2001年 .

特願2001-31172, 「フッ化物結晶からなる真空紫外領域用光学部材および光学部材用コーティング材」, 佐藤浩樹、町田博、島村清史、福田承生、猿倉信彦(エヌイーシートーキン(株)) , 2001年 .

特願2001-102296, 「フッ化物結晶からなる真空紫外領域用光学部材および光学部材用コーティング材」, 佐藤浩樹、町田博、島村清史、福田承生、猿倉信彦(エヌイーシートーキン(株)) , 2001年 .

特願2001-114429, 「微細加工装置」, 武貞正樹、腰原伸也、猿倉信彦、斎木敏治、物部秀二、松田一成、成毛辰頼、高松公一、村上英利((財) 神奈川科学技術アカデミー) , 2001年 .

特許第 3551317, 「光学材料」, 村上英利、猿倉信彦、大竹秀幸、山瀬利博、西 信之、井上克也(岡崎国立共同研究機構長) , 2001年 .

特願2002-122776, 「レーザー加工方法及びレーザー加工装置」, 猿倉信彦、腰原伸也、武貞正樹、斎木敏治、物部秀二、穂坂紀子、松田一成、小野晋吾((財) 神奈川科学技術アカデミー) , 2002年 .

特願2003-81884, 「テラヘルツ電磁波光源」, 杉浦利治、吉田睦、大竹秀幸、廣住知也、猿倉信彦、高橋啓司(アイシン精機(株)) , 2003年 .

特願2003-397644, 「波長変換方法および波長変換装置」, 政田元太、白石浩之、関根一郎、猿倉信彦、鈴木祐仁、小野晋吾(三菱マテリアル(株)) , 2003年 .

B-6) 受賞、表彰

猿倉信彦, 電気学会論文発表賞 (1994).

猿倉信彦, レーザー研究論文賞 (1998).

猿倉信彦, JJAP論文賞(ERATO 河村他)(2001).

和泉田真司, 大幸財団学芸奨励生 (1998).

劉振林, レーザー学会優秀論文発表賞 (1998).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員

- Ultrafast Phenomena, program committee (1997-2002).
- Ultrafast Phenomena, local committee (2003-2004).
- Advanced Solid- State lasers, program committee (1999-2002).
- 応用物理学会プログラム委員 (1997-2002).
- レーザー学会年次大会実行委員 (1998-).
- レーザー学会中部支部組織委員 (1998-)
- 電気学会光量子デバイス技術委員 (1998-).
- 電気学会アドバンスドコヒーレントライトソース調査専門委員会委員長 (2001-2002).
- Femtosecond Technology プログラム委員 (1998-1999).
- Ultrafast Optics, program committee (2002-).
- THz 2003, program committee (2002-2003).
- Laser and Nonlinear Optical Materials, program committee (2002-2003).
- Conference on Laser and Electro-Optics/ Pacific Rim プログラム委員 (2002-).
- 第28回赤外とミリ波に関する国際会議プログラム委員 (2002-2003).

学会誌編集委員

- レーザー研究, 編集委員 (1997-).
- JJAP 編集委員 (1999-).
- JJAP Head Editor (2001-).
- IEEE JSTQE 編集委員 (2000-2001).

B-8) 他大学での講義、客員

- 名古屋工業大学, 「機能工学特別講義 III」, 2004年4月-2005年3月.

B-10) 外部獲得資金

- 奨励研究(A), 「新紫外波長可変レーザーを用いた全固体高出力超短パルスレーザーシステム」, 猿倉信彦 (1996年-1998年).
- 奨励研究(A), 「紫外波長可変レーザー結晶を用いた高エネルギー出力抽出への試み」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).
- 特定領域研究(B)(2), 「高強度テラヘルツ電磁波による画像新知覚化システムの構築」, 猿倉信彦 (1999年-2001年).
- 奨励研究(A), 「連続波レーザー光励起増幅器によるフェムト秒モード同期固体レーザーの高平均出力化」, 猿倉信彦 (2001年-2002年).
- 基盤研究(B)(2)(展開), 「高強度テラヘルツ電磁波を利用した環境ホルモン物質高感度小型検出システムの開発」, 猿倉信彦 (2001年-2004年).
- 特定領域研究(2), 「テラワット紫外全固体超短パルスレーザーの開発」, 猿倉信彦 (2003年).
- 特定領域研究(2), 「非同軸配置のパラメトリック増幅法による真空紫外超短パルスレーザー開発」, 猿倉信彦 (2004年-2005年).
- 萌芽研究, 「真空紫外高輝度発光ダイオードを用いた画像計測システム」, 猿倉信彦 (2005年-2007年).

学振特別研究員奨励費,「光結晶ファイバーを用いたテラヘルツ波ピグテイルによる生体分子の実時間計測近接場顕微分析装置の開発」, Alex Quema (2004年-2005年).

若手研究(B),「紫外全固体レーザーのテラワット化にむけた高効率、高出力な新增幅器の開発」, 小野晋吾 (2004年-2006年).

科学技術振興事業団,「高出力遠赤外発生装置」, 猿倉信彦 (1999年).

科学技術振興事業団,「紫外レーザー材料の開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

中小企業総合事業団(NEDO再受託),「強磁場増強THz放射による時系列変換時間分解分光システムの研究開発」, 猿倉信彦 (1999年-2000年).

C) 研究活動の課題と展望

遠赤外超短パルスレーザーには,その実用という点において,ミリワット級のアベレージパワーを持つテラヘルツ放射光源が必要となる。我々のグループでは,半導体基板に強磁場を印加したテラヘルツエミッタを用いることで,平均出力でサブミリワット級のテラヘルツ電磁波光源を実現し,今まで非常に難しいとされていたテラヘルツ領域の時間分解分光も容易に行うことが可能となった。現在我々は,これを分光測定に実際に使用し,タンパク質の分光測定やナフトール異性体の同定,ナフトール単結晶の構造相転移現象の観測など,すでにいくつかの成果を上げつつある。また,レンズダクトを使用した,テラヘルツ光を扱う新たな光学デバイスや,テラヘルツ領域だけでなく,可視・近・中赤外領域でも透明な新たな光学材料の開発など,テラヘルツ光を物性測定のツールとして用いるのに必要な周辺技術についても研究を行っている。これらを通し,テラヘルツ分光を新たな物性物理分野として確立しようと努力している。

また新紫外光学材料については,これまでの研究で,セリウム添加フッ化物結晶による紫外波長可変全固体レーザーの開発に成功した。今後はこれを用い,新たな紫外非線形材料の探索や新紫外レーザー結晶の特性評価などの物性研究を行う予定である。

平等拓範(助教授)(1998年2月1日着任)

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：マイクロ固体フォトンクスの研究

- a) 材料探索と素子開発に関する研究
- b) 高輝度光発生に関する研究
- c) 非線形光学波長変換に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a1) 発振スペクトルの高純度化と高効率化の観点より、1990年にはNd:YVO₄の優位性を見出しマイクロチップ構造とする事を提案。さらに、1993年にYb:YAG、1997年にはセラミックYAGへと展開を図り、当該分野を創出、牽引してきた。ここで、Yb:YAGは原子量子効率が91%と非常に高いもののレーザー下準位が基底準位群内に属する準四準位系であるため長らくレーザーには適さないとされてきた。1994年にはYb:YAGのモデルを提案、高効率発振のための条件を明らかにしスロープ効率75%の高効率動作と単一縦モード発振を最初の実証した。並行して、日本の固有技術であるセラミック固体レーザーの可能性を検討し、単結晶では不可能であった高濃度添加Nd:YAGセラミックの高効率発振、非線形波長変換による緑色光発生を初めて実証した。驚くべき事に、一般に用いられるNd:YAGですら、その基礎となるパラメータやモデルに問題が残っていた。そこで新たに光学特性評価法とその過程で見出した直接励起法の有用性を提案、室温にて効率80%と従来の量子限界をも超える高効率レーザー発振に、Nd:YAG、Nd:YVO₄、Nd:GdVO₄などを用いて成功した。ところで、レーザー光のコヒーレンスを損なわずに任意の波長に変換する手法として非線形光学波長変換がある。特に、材料の透明波長領域において任意に位相整合可能な擬似位相整合(QPM)法に関して注目が集まっている。しかしながら、QPM材料として有名なLiNbO₃(LN)は光損傷閾値が低く寸法にも制約があった為、問題となっていた。また、MgO添加LN(MgLN)は光損傷耐性が高いもののQPM構造の作製は困難とされていた。そこで分極反転法の基礎に立ち返った検討を行い、2000年にはその場観察法を、2002年にはQPM作製法を確立した。これにより高効率で多機能な波長変換が可能となった。
- a2) レーザー媒質の理想的動作状態を実現するための界面処理法を開発し、セラミック技術と併せる事で、わずか5 mm 直径、300 μm 厚の結晶から準CWで約500 Wの出力をスロープ効率60%で、CWでは最大340 Wと加工機並の大出力をスロープ効率40%で得る事に成功した。出力密度にして57 kW/cm³にも至り角砂糖サイズから60 kW程度の出力が得られる勘定になる。また、同系統の材料を用いる事で280 fsまでの超短パルス光発生にも成功した。一方、共振器長わずか15 mmの受動QスイッチNd:YAGマイクロレーザーにおける偏光制御法を確立することで、単一周波数、直線偏光、回折限界($M^2 = 1.05$)で尖頭出力1.7 MW、輝度にして $B = 137 \text{ TW/sr-cm}^2$ の高輝度光をLD駆動平均電力16 mW/パルスで得た。別の指標として輝度温度(物質への光照射による昇温の理論限界を示す)を用いるなら $1.7 \times 10^{20} \text{ K}$ に至る。このような高輝度温度光の発生に、手のひらサイズ、バッテリー駆動程度の低消費電力で成功した。御存知のように、太陽表面輝度温度は6000 K程度に留まるもので、いかに高輝度な状態であるかが分かる。このため波長変換などの非線形効果が顕著になるだけでなくプラズマ発生や金属などへの加工も可能になる。
- a3) 単色高輝度パルスいわゆる高輝度温度光は、非線形光学波長変換に最適であり、レーザー出力端にLBO結晶を配置するだけの簡単構成で尖頭出力数100 kWの高出力可視光(第2高調波、532 nm)、紫外光(第3高調波、355 nm)の発

生が可能となった。さらに、MgLN結晶を用いた光パラメトリック発生によるテラヘルツ波(波長約200 μm)では、従来の大型装置を用いた場合に比べ、閾値を1/100に低減すると共に、破壊に至るまでの損傷閾値を6倍以上改善できた。また、QPM構造をMgLNに施した周期分極反転LN(PPMgLN)を用いて1Wを越えるCW緑色光の発生、CW数100 mWながら変換効率70%の青色光発生、単行波長変換で初めてのマイクロレーザーからの3倍波CW紫外光発生にも成功した。一方、中赤外光に関しては、当研究室で開発した素子厚5 mmの大口径PPMgLNを用いた光パラメトリック発振器にて、出力77 mJの高エネルギーパルスで70%以上の効率で発生させる事に成功した。さらには、QPMに複屈折位相整合の概念を導入し、周期構造による超短パルス光の高機能波長変換が可能な事を初めて実証した。

B-1) 学術論文

Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Stark Levels, Selection Rules, and Polarized Cross Sections of Yb:GdVO₄ Single Crystal,” *OSA TOPS* **98**, 13–17 (2005).

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Periodically Poled 5mm-Thick MgO-Doped Congruent LiNbO₃ for High Power/Energy Wavelength Conversion,” *OSA TOPS* **98**, 97–101 (2005).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “879-nm Direct-Pumped Nd:GdVO₄ Lasers: 1.3-μm Laser Emission and Heat Generation Characteristics,” *OSA TOPS* **98**, 183–187 (2005).

N. PAVEL, Y. SATO, T. TAIRA, Y. TAMAOKI and H. KAN, “Generation of 5 W Continuous-Wave Green Power at 531 nm Based on a Frequency-Doubled Nd:GdVO₄ Micro-Laser Pumped into the Emitting Level at 879 nm,” *OSA TOPS* **98**, 462–467 (2005).

N. PAVEL, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO, “Continuous-Wave 456-nm Blue Light Generation in a Bulk Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal,” *OSA TOPS* **98**, 468–472 (2005).

M. TSUNEKANE, T. DASCALU and T. TAIRA, “High-Power Operation of Diode Edge-Pumped, Microchip Yb:YAG Laser Composed with YAG Ceramic Pump Wave-Guide,” *OSA TOPS* **98**, 603–607 (2005).

N. PAVEL, V. LUPEI and T. TAIRA, “1.34-μm Efficient Laser Emission in Highly-Doped Nd:YAG under 885-nm Diode Pumping,” *Opt. Express* **13**, 7948–7953 (2005).

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “High-Power Operation of Diode Edge-Pumped, Glue-Bonded, Composite Yb:Y₃Al₅O₁₂ Microchip Laser with Ceramic, Undoped YAG Pump Light-Guide,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L1164–L1167 (2005).

N. PAVEL and T. TAIRA, “High-Power Continuous-Wave Intracavity Frequency-Doubled Nd:GdVO₄-LBO Laser under Diode Pumping into the Emitting Level,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **11**, 631–637 (2005).

Y. SATO and T. TAIRA, “Comparative Study on the Spectroscopic Properties of Nd:GdVO₄ and Nd:YVO₄ with Hybrid Process,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **11**, 613–620 (2005).

J. YI, H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Infrared Laser Spectra from an Optical Parametric Oscillator Using 5 mol.% MgO-Doped Periodically Poled Lithium Niobate,” *J. Korean Phys. Soc.* **47**, 439–443 (2005).

A. MORIKAWA, K. MIZUUCHI, T. SUGITA, K. YAMAMOTO, N. PAVEL and T. TAIRA, “Efficient Green and Blue Light Generation Using SHG Devices with Periodically Poled Structures,” *Rev. Laser Eng.* **33**, 671–675 (2005). (in Japanese)

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “High-Energy Quasi-Phase-Matched Optical Parametric Oscillation in a Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Device with a 5 mm × 5 mm Aperture,” *Opt. Lett.* **30**, 2918–2920 (2005).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Periodical poling in 5mm-thick MgO-doped congruent LiNbO₃ crystals for high-power wavelength conversion,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MB26 (2005).

N. PAVEL, T. TAIRA, K. MIZUUCHI, A. MORIKAWA, T. SUGITA and K. YAMAMOTO, “Continuous-wave 456-nm blue light generation in a periodically poled MgO:LiNbO₃ by single-pass frequency doubling of a 912-nm Nd:GdVO₄ laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MB27 (2005).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Efficient 1341-nm laser emission and heat generation characteristics in Nd:GdVO₄ laser under direct 879-nm pumping,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MB48 (2005).

Y. SATO, J. SAIKAWA, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Spectroscopic properties of Yb:GdVO₄ single crystal: Stark levels, selection rules, and polarized cross sections,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MF8 (2005).

N. PAVEL, Y. SATO, T. TAIRA, Y. TAMAOKI, and H. KAN, “Generation of 5W continuous-wave green power at 531 nm based on a frequency-doubled Nd:GdVO₄ micro-laser pumped into the emitting level at 879 nm,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MF19 (2005).

M. TSUNEKANE, T. DASCALU and T. TAIRA, “High-power operation of diode edge-pumped, composite microchip Yb:YAG laser with ceramic pump wave-guide,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuB43 (2005).

R. BHANDARI and T. TAIRA, “Widely tunable CW and Q-switched operation of thin-rod Yb:YAG laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, CMA6 (2005).

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA, O. NAKAMURA and Y. FURUKAWA, “Efficient 1.3- μ m laser oscillation and heat generation characteristics in Nd:GdVO₄ laser under direct pumping into ⁴F_{3/2} emitting level,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, CMS6 (2005).

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Fabrication and characterization of 5-mm-thick periodically poled MgO:LiNbO₃ device,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, CFC7 (2005).

J. YI, H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Generation of Mid-IR laser by PPMgLN OPO/DFG configuration,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, JTuC11 (2005).

Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Spectroscopic properties of all-ceramic composite with layer-by-layer of Nd:Y₃Al₅O₁₂ and Nd:Y₃ScAl₄O₁₂,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, JTuC28 (2005).

N. PAVEL, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA, “Deep blue generation at 456 nm in a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide by single-pass frequency doubling of a Nd:GdVO₄ micro-laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005*, JTuC30 (2005).

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “High-energy optical-parametric oscillator by using 5 mm \times 5 mm aperture periodically poled MgO:LiNbO₃,” *CLEO/EUROPE 2005*, CD4-1-MON (2005).

T. DASCALU and T. TAIRA, “Highly efficient new pumping configuration for microchip solid state laser,” *CLEO/EUROPE 2005*, CA7-2-THU (2005).

Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, “Designing of spectroscopic characteristics in all-ceramic composite with layer-by-layer of Nd:Y₃ScAl₄O₁₂ and Nd:Y₃Al₅O₁₂,” *CLEO/EUROPE 2005*, CA-14-MON (2005).

N. PAVEL, T. TAIRA, M. IWAI, T. YOSHINO and M. IMAEDA, “Blue generation at 456 nm by single-pass frequency-doubling of a Nd:GdVO₄ micro-laser in a periodically poled MgO:LiNbO₃ ridge-type waveguide,” *CLEO/EUROPE 2005*, CA-18-MON (2005).

N. PAVEL and T. TAIRA, “Efficient 1.06 and 1.34- μ m laser emission of highly-doped Nd:YAG under 885-nm diode pumping into the emitting level,” *CLEO/EUROPE 2005*, CA-19-MON (2005).

R. BHANDARI, T. KAMIYA and T. TAIRA, “Widely tunable and high repetition rate Q-switching in Yb:YAG laser,” *CLEO/EUROPE 2005*, Munich, Germany, June 12-17, CA-20-MON (2005).

N. PAVEL and T. TAIRA, “High-power multi-pass pumped microchip Nd:GdVO₄ laser,” *CLEO/PR 2005*, CTuI3-5, 275–276 (2005).

Y. SATO and T. TAIRA, “Hybrid process for measurement of spectroscopic properties of Nd:GdVO₄,” *CLEO/PR 2005*, CW12-5, 622–623 (2005).

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Quasi-phase matched optical-parametric oscillation by using 5 mm-thick periodically poled MgO:LiNbO₃,” *CLEO/PR 2005*, QWL2-4, 649–650 (2005).

N. PAVEL, V. LUPEI and T. TAIRA, “Efficient laser emission at 1.3 μ m and thermal effects in Nd:YAG under diode pumping into the ⁴F_{3/2} emitting level,” *CLEO/PR 2005*, CThI1-5, 1174–1175 (2005).

H. SAKAI, A. SONE, H. KAN and T. TAIRA, “Diode-pumped passively Q-switched high-brightness microchip lasers,” *CLEO/PR 2005*, CThI2-2, 1246-1247 (2005).

S. HAYASHI, K. SHINDO, H. SAKAI, H. KAN, T. TAIRA and K. KAWASE, “Terahertz-wave parametric generator pumped by a microchip Nd:YAG laser,” *CLEO/PR 2005*, JFH4-1, 1755–1756 (2005).

B-3) 総説、著書

T. TAIRA, M. TSUNEKANE and T. DASCALU, “Diode edge-pumped microchip composite Yb:YAG laser,” *Rev. Laser Eng.* **33**, 228–235 (2005).

T. TAIRA, “Visible micro solid-state lasers,” *Rev. Laser Eng.* **33**, 655–661 (2005).

平等拓範, 「レーザー基礎」, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, 編幹事, 1編, pp. 1–45 (2005).

平等拓範, 「全固体レーザー」, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, 章担当主査, 15章, pp. 295–324 (2005).

平等拓範, 「マイクロチップ用レーザー材料」, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, 12.4章, pp. 206–214 (2005).

平等拓範, 「概要」, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, 第15.1章, pp. 295–305 (2005).

平等拓範, 「マイクロチップレーザー」, 「レーザーハンドブック」, レーザー学会編, オーム社, 第15.3章, pp. 311–319 (2005).

平等拓範, 「光波制御マイクロチップレーザー」, *光科学研究の最前線* 15-4, 60–61 (2005).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「Advanced Solid-State Photonics 国際会議報告」, (財)光産業技術振興協会, 光材料・応用技術研究会, 岡崎, 2005年3月.

平等拓範, 「Ndバナデートレーザーの基本特性と展望」, 理研シンポジウム～バナデートレーザーの新展開～, 埼玉, 2005年4月.

- 平等拓範,「高輝度マイクロチップレーザーの新展開」,豊田中央研究所,愛知郡長久手,2005年4月.
- 平等拓範,石月秀貴,「マイクロチップレーザーの新展開」特別シンポジウム「横断・融合的学術としての光・光量子科学」,東京大学,東京,2005年4月.
- 平等拓範,「半導体レーザー励起固体レーザー材料」,Laser Expo 2005,レーザー学会主催特別セミナー,パシフィコ横浜,2005年4月.
- 平等拓範,「広帯域波長可変マイクロチップレーザー」,理研・分子研合同シンポジウム「エクストリームフォトニクス研究」,理化学研究所,埼玉,2005年4月.
- T. TAIRA**, “Thick PPMgLN based nonlinear wavelength conversion,” Pusan National University, Busan (Korea), May 2005.
- T. TAIRA**, “New advanced lasers—ceramic and microchip laser—,” Yeungnam University, Kyongsan (Korea), May 2005.
- T. TAIRA**, “Edge pumped Yb:YAG microchip laser,” Advanced Lasers and Their Applications, Cheju National University, Jeju-do (Korea), May 2005.
- T. TAIRA**, “High power microchip laser,” Stanford University, CA (U.S.A.), May 2005.
- M. TSUNEKANE, T. DASCALU and T. TAIRA**, “High-power, diode edge-pumped, single-crystal Yb:YAG/ceramic YAG composite microchip Yb:YAG laser for material processing,” Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2005, Baltimore, Maryland (U.S.A.), May 2005.
- T. TAIRA**, “Laser operation with near quantum-defect slope efficiency in Nd-vanadate lasers,” CLEO/PR 2005, Tokyo (Japan), July 2005.
- T. TAIRA**, “Chromatic micro-lasers,” Joseph Fourier University, Saint Martin (France), June 2005.
- T. TAIRA**, “Micro-photonics toward chromatic laser,” Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (France), June 2005.
- T. TAIRA**, “Chromatic micro solid-state lasers,” Institute of Atomic Physics, Bucharest (Romania), August 2005.
- T. TAIRA**, “The promise of laser ceramics as high power microchip laser,” Topical Problems of Nonlinear Wave Physics 2005, St.-Petersburg-Nyzhny Novgorod (Russia), August 2005.
- T. TAIRA**, “Advanced solid-state microchip lasers,” Hamburg University, Hamburg (Germany), August 2005.
- T. TAIRA**, “Ceramic micro solid-state lasers,” 1st International Laser Ceramics Symposium, Warsaw University of Technology, Warsaw (Poland), September 2005.
- A. IKESUE, K. YOSHIDA, T. KAMIMURA, Y. L. AUNG and T. TAIRA**, “Ceramic lasers of normal and composite type,” 1st International Laser Ceramics Symposium, Warsaw University of Technology, Warsaw (Poland), September 2005.
- 平等拓範,「光制御マイクロレーザーの可能性～手のひらサイズ高輝度レーザーとクルマの接点～」,(社)自動車技術会,自然科学研究機構,岡崎,2005年9月.
- 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), October 2005.
- T. TAIRA**, “Promise of periodically poled MgO-doped LiNbO₃ devices,” Macquarie University, Sydney (Australia), October 2005.

B-5) 特許出願

特許番号:2060958,「データ処理装置」,平等拓範,松尾雅仁(三菱電機(株)),1988年(CPUのパイプライン処理法)

特許番号:2618723,「テスト回路」,平等拓範、是松次郎(三菱電機(株))、1989年。(符号理論を適用したマイクロプロセッサのテスト回路)US Patent, No. 5,247,525.

特開平6-88979,「Qスイッチ・第2高調波発生複合素子」,平等拓範、小林喬郎(住友セメント(株))(株)応用光電研究室、平等拓範、小林喬郎)1992年.

特開平10-84155,「固体レーザー装置」,平等拓範、鈴木剛(株)リコー)1996年.US Patent, No. 6,026,101.

特開平11-46026,「レーザー励起固体レーザーの設計法」,平等拓範(平等拓範、ホーヤ(株))1997年.

特開2000-216468,「レーザー発振器」,佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株))1999年.

特開2001-220223,「レーザー媒質およびその製造方法、ならびにそのレーザー媒質を用いたレーザー発振器」,池末明生、吉田國雄、平等拓範(レッドゴールド(株))2000年.

特開2002-136506,「血糖値検出装置」,佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株))2000年.

特許番号:3503588,「固体レーザー発振装置」,佐々木基、小関良治、平等拓範(澁谷工業(株))2000年.

特開2002-223021,「レーザー発振素子、レーザー発振装置、レーザー発振素子用共振器、及びレーザー発振素子共振器用ホスト結晶」,石井満、平等拓範、今枝美能留(日本碍子(株))2001年.

特開2002-372731,「波長変換、光演算素子」,栗村直、平等拓範、谷口浩一(三菱電線工業(株))栗村直、平等拓範)2001年.

特開2003-15175,「固体光源装置」,山本修平、平野嘉仁、庄司一郎、平等拓範、栗村直(三菱電機(株))2001年.US Patent, No. 6738397

特開2003-75876,「角膜手術装置」,山田毅、笠松充男、栗村直、平等拓範(株)ニデック)2001年.

特開2003-86873,「受動Qスイッチレーザ」,酒井博、曽根明弘、菅博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株))2001年.

特開2003-198019,「レーザー光源」,菅博文、曽根明弘、酒井博、平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ(浜松ホトニクス(株))2001年.

特開2003-158325,「受動Qスイッチレーザ」,酒井博、曽根明弘、菅博文、平等拓範(浜松ホトニクス(株))2002年.

特許番号:3585891,「光学素子」,平等拓範、庄司一郎(JST)2002年.

特開2003-332657,「レーザーシステム」,和田智之、小川貴代、平等拓範、庄司一郎、佐藤庸一、ボイク・ルペイ、ニコライ・パベル(株)メガオプト)2002年.

特開2004-119487,「レーザー装置」,平等拓範、ニコライ・パベル、ボイク・ルペイ、庄司一郎(JST)2002年.

特開2004-152817,「レーザー装置」,平等拓範、トライアン・ダスカル、ニコライ・パベル(JST)2002年.

特開2004-356479,「レーザー装置」,平等拓範、トライアン・ダスカル(JST)2003年.

特願2003-275522,「レーザー装置」,菅博文、曽根明弘、平等拓範、古川保典(岡崎国立共同研究機構長(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株))2003年.

特願2003-375057,「固体レーザー装置」,平等拓範、常包正樹(JST)2003年.

特願2004-87361,「レーザー装置」,平等拓範、常包正樹(JST)2004年.

特願2004-87362,「固体レーザー装置の光ガイドの光入射窓」,平等拓範、常包正樹、トライアン・ダスカル(JST)2004年.

特願2004-87363,「固体レーザー装置」,平等拓範、常包正樹(JST)2004年.

特願2004-282428,「レーザー装置」,平等拓範、佐藤庸一、玉置善紀(自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株))2004年.

特願2004-280425,「レーザ装置」, 平等拓範、ニコライ・パベル、玉置善紀 自然科学研究機構、(株)オキサイド、浜松ホトニクス(株)), 2004年.

特願2004-258947,「受動Qスイッチレーザ装置」, 平等拓範、酒井博、菅博文 自然科学研究機構、浜松ホトニクス(株)) 2004年.

特願2005-132191,「レーザ点火装置」, 姉崎幸信、金原賢治、阿部亜紀、吉永融、平等拓範((株)デンソー、(株)日本自動車部品総合研究所、自然科学研究機構) 2005年.

特願2005-132192,「レーザ光源」, 阿部亜紀、金原賢治、姉崎幸信、平等拓範((株)日本自動車部品総合研究所、自然科学研究機構) 2005年.

特願2005-204070,「レーザ発振装置」, 金原賢治、阿部亜紀、姉崎幸信、平等拓範((株)日本自動車部品総合研究所、自然科学研究機構) 2005年.

B-6) 受賞、表彰

齋川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).

平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞 (1999).

池末明生、平等拓範、吉田國雄, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞 (2001).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2001).

池末明生、鈴木敏之、佐々木優吉、平等拓範、(社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞 (2002).

平等拓範, 平成16年度文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者)(2004).

NICOLAIE PAVEL, The ROMANIAN ACADEMY Awards, The “Constantin Miculescu” Prize (2004).

齋川次郎、佐藤庸一、池末明生、平等拓範, 第29回(社)レーザー学会業績賞(進歩賞)(2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

平等拓範, レーザー学会, レーザー素子機能性向上に関する専門委員会幹事 (1997-1999).

平等拓範, レーザー学会, 研究会委員 (1999-).

平等拓範, 電気学会, 高機能全固体レーザと産業応用調査専門委員会幹事 (1998-2002).

平等拓範, レーザー学会, レーザー用先端光学材料に関する専門委員会委員 (2000-2002).

平等拓範, LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001).

平等拓範(社)レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001-2004).

平等拓範, NEDO評価委員 (2004).

平等拓範(財)光産業技術振興協会, 光材料・応用技術研究会幹事 (2004-).

平等拓範, CLEO/PacificRim 2005, 国際会議プログラム委員 (2005).

平等拓範,(社)レーザー学会, 評議員 (2005-).

平等拓範, Advanced Solid-State Photonics, 国際会議プログラム委員 (2005-).

平等拓範, 23rd International Laser Radar Conference, 国際会議実行委員 (2005-).

平等拓範, Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics—ROMOPT 2006,” プログラム委員 (2005-).

科学研究費の研究代表者、班長等

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 08750054) (1995).

平等拓範, 重点領域(2) (No. 07246220)(1995), (No. 08236216)(1996), (No. 09222207)(1997).

平等拓範, 奨励研究(A) (No. 10750245) (1998-1999).

平等拓範, 基盤(B)(2) 展開研究(No. 10555016) 研究代表者 (1998-2000).

平等拓範, 特別研究奨励費(No. 10-98381) 研究代表者 (1999-2000).

平等拓範, 基盤(B)(2) 一般研究(No. 11694186) 研究代表者 (1999-2001).

平等拓範, 地域連携推進研究(No. 12792003) 研究代表者 (2000-2002).

平等拓範, 科学技術振興調整費 <産学官共同研究の効果的な推進>(輻射制御直接励起マイクロチップレーザー)
研究代表者 (2002-2005).

平等拓範, 基盤(A)(2) 一般研究(No. 15206073) 研究代表者 (2003-).

B-8) 他大学での講義、客員

福井大学, 非常勤講師, 1999年 - .

理化学研究所, 客員研究員, 1999年 - .

物質・材料研究機構, 客員研究員, 2001年 - .

B-9) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「半導体レーザー励起高効率単一縦モード発振Yb:YAGリングレーザーの研究」, 平等拓範 (1995年).

重点領域研究(2), 「有機材料による近赤外域多機能マイクロチップ光パラメトリック発振器の研究」, 平等拓範 (1995年-1997年).

奨励研究(A), 「波長多重高密度記録光メモリのための新型青緑域波長可変高コヒーレントレーザーの提案」, 平等拓範 (1998年-1999年).

基盤研究(B)(2)(展開) 「広帯域波長可変超短パルス光源のための高出力Yb:YAGモードロックレーザーの開発」, 平等拓範 (1998年-2000年).

特別研究員奨励費, 「非線形波長変換に適した高輝度レーザーシステムの開発研究」, 平等拓範 (1999年-2000年).

基盤研究(B)(2)(一般) 「大出力小型固体レーザーによる広帯域赤外光発生に関する研究」, 平等拓範 (1999年-2001年).

地域連携推進研究費(2), 「界面制御による高機能光計測用波長可変クロマチップレーザーの開発研究」, 平等拓範 (2000年-2002年).

基盤研究(A)(2)(一般) 「次世代セラミックレーザー」, 平等拓範 (2003年-2005年).

産学官共同研究の効果的な推進, 「輻射制御直接励起マイクロチップレーザー」, 平等拓範 (2002年-2004年).

地域新生コンソーシアム, 「ヒートシンク一体型Yb:YAGマイクロチップデバイスの開発」, 平等拓範 (2004年-2005年).

NEDO, 「カラーリライタブルプリンタ用高効率小型可視光光源“ Tri Color Laser ”の研究開発」, 再委託(研究代表 リコー)
(2004年-2007年).

応用光電研究室, 「Yb:YAGレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

HOYA(株) 「Ybレーザー研究助成」, 平等拓範 (1996年).

(株) ユニタック, 「半導体レーザー励起固体レーザーに関する研究補助」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株) R&Dセンター, 「高安定化Yb固体レーザーの研究助成」, 平等拓範 (1997年).

HOYA(株)、「LD励起Yb:YAG及びYb:ガラスレーザーの研究開発」, 平等拓範(1998年).

三菱電機(株)、「擬似位相整合波長変換デバイスに関する研究助成」, 平等拓範(1999年).

(株) 澁谷工業, 「高性能レーザー開発研究の支援」, 平等拓範(1999年).

カンタム(株)、「マイクロチップレーザーの研究助成」, 平等拓範(1999年).

(財) 光科学技術研究振興財団, 「高機能レーザー応用のための新型青緑光域波長可変高コヒーレントYb:YAGマイクロチップレーザーの開発研究」, 平等拓範(1999年-2000年).

(株) 澁谷工業, 「LD励起固体レーザー研究補助」, 平等拓範(2002年).

三菱電機(株)、「高出力Yb:YAGレーザーの研究」, 平等拓範(1996年).

リコー応用電子研究所, 「固体レーザーに関する研究」, 平等拓範(1996年).

科学技術振興事業団, 「高精度応用計測をめざした多機能な中・遠赤外光発生デバイスの開発研究」, 平等拓範(2000年).

浜松ホトニクス(株)、「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範(2000年).

澁谷工業(株)、「LD励起固体Yb:YAGレーザーモジュールの研究開発」, 平等拓範(2000年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範(2000年).

(財) 福井県産業支援センター, 「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範(2000年).

浜松ホトニクス(株)、「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範(2001年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範(2001年).

(財) 福井県産業支援センター, 「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範(2001年).

(株) リコー, 「擬似位相整合波長変換デバイスの高出力化の研究」, 平等拓範(2001年).

(株) ニコン, 「水晶を用いた擬似位相整合非線形光学素子の開発」, 平等拓範(2001年).

浜松ホトニクス(株)、「高輝度波長可変クロマチップレーザーの研究」, 平等拓範(2002年).

浜松ホトニクス(株)、「ホットバンド励起Nd:YAGレーザー」, 平等拓範(2002年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスマイクロチップレーザー及び超短パルス増幅器の開発」, 平等拓範(2002年).

(財) 福井県産業支援センター, 「中赤外領域波長可変高出力OPOの開発」, 平等拓範(2002年).

(株) リコー, 「高出力擬似位相整合非線形波長変換デバイス用高アスペクト分極反転法の開発」, 平等拓範(2002年).

浜松ホトニクス(株)、「高輝度波長可変マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範(2003年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範(2003年).

(株) リコー, 「小型・高出力波長変換レーザー光源の研究」, 平等拓範(2003年).

サンクス(株)、「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範(2003年).

松下電器産業(株)、「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範(2003年).

浜松ホトニクス(株)、「高輝度マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範(2004年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範(2004年).

(株) リコー, 「側面励起型小型高出力緑/青色レーザー光源の研究」, 平等拓範(2004年).

サンクス(株)、「Yb:YAGパルスレーザー」, 平等拓範(2004年).

松下電器産業(株)、「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」, 平等拓範(2004年).

(株) 日本自動車部品総合研究所・(株) デンソー, 「マイクロチップレーザーを用いたパルスレーザーの高輝度化研究」, 平等拓範(2004年).

(財) 福井県産業支援センター, 「超短パルスYb:YAGレーザーの開発」, 平等拓範(2005年).

(株)日本自動車部品総合研究所・(株)デンソー、「マイクロチップレーザーによるレーザーイグニッションの基礎研究」、平等拓範(2005年).

松下電器産業(株)「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザーの研究」、平等拓範(2005年).

オプトウェア(株)「超小型マイクロチップQ-スイッチグリーンレーザーの開発」、平等拓範(2005年).

サンクス(株)「Yb:YAGパルスレーザー」、平等拓範(2005年).

浜松ホトニクス(株)「マイクロチップレーザーの光増幅に関する研究」、平等拓範(2005年).

浜松ホトニクス(株)「赤色マイクロチップレーザーの研究」、平等拓範(2005年).

(株)リコー、「側面励起型小型高出力緑/青色レーザー光源の研究」、平等拓範(2005年).

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。そこで、固体材料のマイクロドメイン構造を機能設計する事で、光の発生制御を行う「マイクロ固体フォトニクス」の基盤構築に向けた研究を提案する。これにより分子科学のフロンティアの開拓が為されるものと期待される。

安全衛生管理室

戸村正章(助手)(2004年6月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、構造有機化学、有機固体化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子間の弱い相互作用による分子配列制御と機能性分子集合体の構築
- b) 新しいドナーおよびアクセプター分子の合成

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) クロラニル酸と種々の窒素配位子を用いて、Bifurcateな水素結合系超分子シントンを開発し、その分子配列制御能を検討した。その結果、この超分子シントンにより、無限の一次元テープ構造を様々な分子系において構築できることを明らかにした。この系では、分子のスタッキングは、ほとんどの場合、分離積層型であり、分子配列がある程度予測可能であることを示唆している。また、ペイミダゾリウム化合物の種々の包接共結晶の結晶構造を詳細に解析することにより、その分子配列制御能を検討した。
- b) 1,2,5-チアジアゾール、1,3-ジチオール、ピラジン、チアゾール、オキサジアゾールなどのヘテロ環を有する新しいドナーおよびアクセプター分子を合成・開発した。これらの中には、ヘテロ原子間の相互作用により特異な分子集合体を形成するものや、高伝導性の電荷移動錯体およびラジカルイオン塩の成分分子となりうるものがあった。さらに、チアゾールとオキサジアゾールをもつ分子に関しては、有機分子デバイスへの応用を目的として、そのFET特性や電子輸送能、ホールブロッキング特性について検討し、興味ある知見を得た。

B-1) 学術論文

K. ONO, T. IWAO, H. UCHIUMI, T. SUZUKI, M. TOMURA, M. OHKITA and K. SAITO, "Molecular Arrangement in the Cocrystals of 1,1',3,3'-Tetramethyl-2,2'-bi-1*H*-imidazolium Bis(tetraphenylborate) with Ketone, Aldehyde, and Nitrile as Guest Molecules," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 867–872 (2005).

K. ONO, S. EZAKA, A. HIGASHIBATA, R. HOSOKAWA, M. OHKITA, K. SAITO, M. SUTO, M. TOMURA, Y. MATSUSHITA, S. NAKA, H. OKADA and H. ONNAGAWA, "Macrocyclic and Acyclic Bis(2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole)s with Electron-Transporting and Hole-Blocking Ability in Organic Electroluminescent Devices," *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 1576–1582 (2005).

M. AKHTARUZZAMAN, N. KAMATA, J. NISHIDA, S. ANDO, H. TADA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Synthesis, Characterization and FET Properties of Novel Dithazolylbenzothiadiazole Derivatives," *Chem. Commun.* 3183–3185 (2005).

NARASO, J. NISHIDA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "TTF Derivatives Containing Fused-Pyrazine Rings for Novel Donor-Acceptor Systems," *Synth. Met.* **153**, 389–392 (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会コンピューター統括委員会CSJ-Web統括的管理運営委員会委員 (2001-2002).

日本化学会広報委員会ホームページ管理委員会委員 (2003-).

C) 研究活動の課題と展望

有機固体における電気伝導性、磁性、光学的非線形性などの物性の発現には、その分子固有の特質のみならず、集合体内でどのように分子が配列しているかということが大いに関与している。そのため、このような機能性物質の開発には分子配列および結晶構造の制御、つまり、分子集合体設計ということが極めて重要である。しかしながら、現状では、簡単な有機分子の結晶構造予測さえ満足には成し遂げられていない。このことは、逆に言えば、拡張 π 電子系内に、水素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められているということを示している。今後は特に、ヘテロ原子間相互作用・C-H \cdots π 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計に取り組みたい。また、この分野の研究の発展には、新規化合物の開発が極めて重要であるので、「新しいドナーおよびアクセプター分子の合成」の研究課題も続行する。さらに、以上のような研究活動と安全衛生管理業務の効率的な両立を常に念頭に置いている。

3-11 岡崎共通研究施設（分子科学研究所関連）

岡崎統合バイオサイエンスセンター

青野重利（教授）（2002年5月1日着任）

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 一酸化炭素センサータンパク質CooAの構造と機能に関する研究
- b) 酸素センサータンパク質HemATの構造と機能に関する研究
- c) 新規なセンサータンパク質DcrAの単離とその性質の解明
- d) ヘムを活性中心とする新規な脱水酵素の構造と機能に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 好熱性一酸化炭素酸化細菌*Carboxydotherrmus hydrogenoformans*中に含まれるCooAホモログタンパク質(Ch-CooA)の結晶化条件を検討し、その単結晶を得た。得られた結晶を用いたX線結晶構造解析により、分子中のヘムにイミダゾールが結合したイミダゾール結合型Ch-CooAの構造解明に成功した。分子中のヘムには、His82およびイミダゾールが軸配位子として配位していた。イミダゾールは、CO結合型Ch-CooAにおいてCOが結合するサイトに結合しており、その結果、還元型ヘムに配位していたN末端はヘムから解離し、ヘム鉄からは約16オングストローム離れたところに位置していることが分かった。これまでに報告されている*Rodospirillum rubrum*由来のCooA(Rr-CooA)の還元型における構造と、今回得られた構造を比較した結果、イミダゾール結合型Ch-CooA中のヘムは、ヘムの α - γ メソ軸回りに180度、軸配位子の配位軸回りに30度回転していることが明かとなった。軸配位子の配位軸回りの回転は、イミダゾール結合に際し、還元型ヘムの第6配位子であるN末端がヘムから解離したことによって誘起されたものと考えられる。N末端領域に存在するMet5のカルボニル酸素とイミダゾール間に水素結合が形成されていることも分かった。この水素結合の存在により、ヘムから解離したN末端領域のコンフォメーション変化、およびヘムの回転、移動が抑制されていると推定される。CooAの生理的なエフェクターであるCOがヘムに配位した場合には、上記のような水素結合による抑制は存在しないと考えられるため、イミダゾールが配位した場合よりもより大きくヘムが回転（あるいは移動）するものと思われる。
- b) 枯草菌中に含まれるHemATは、本細菌の酸素に対する走化性制御系において酸素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である。本年度は、昨年度に引き続き、共鳴ラマンスペクトル法を用い、HemATによる酸素センシング機構の解明を行った。その結果、HemAT中のヘムに酸素分子が結合した酸素化型HemATでは、His86とヘムのプロピオン酸基との間で特異的な水素結合が形成されていることが分かった。また、酸素以外の気体分子(COおよびNO)がヘムに結合した場合には、His86とヘムのプロピオン酸基との間の水素結合は形成されないことも分かった。His86をAlaに置換したH86A変異体を用いて同様の測定を行った結果、本変異体では当然のことながら86番残基とプロピオン酸基との間の水素結合は形成されない。さらに野生型で観測されるヘムに配位した酸素分子とThr95との間の水素結合が、本変異体では形成されていないことが分かった。このことは、HemATへの酸

素結合により、まずHis86とヘムのプロピオン酸基との間で特異的な水素結合が形成されることでCEループ(His86が存在している部分)のコンフォメーション変化が誘起され、それがThr95が位置するEヘリックスの構造変化へとつながっていることを示している。このような一連の構造変化は、酸素が結合した場合にのみ誘起される。なぜならば、COやNOが結合した場合には、構造変化の引き金となるHis86とヘムのプロピオン酸基との間の水素結合形成が起こらないため、一連の構造変化も起こらないものと考えられる。

- c) 新規なセンサータンパク質として、硫酸還元菌*Desulfovibrio vulgaris*中に含まれるDcrAタンパク質の発現系の構築を行い、その性質についての検討を行った。本年度は、昨年度に引き続き、膜タンパク質であるDcrAのペリプラズムドメイン(DcrA-N)のみを発現させ、得られたDcrA-Nの諸性質の解明を行った。大腸菌を用いたDcrA-Nの発現に際しては、DcrAがタンパク質部分に共有結合した*c*型ヘムを含むと予想されることから、*c*型ヘムの生成に必要なアクセサリタンパク質を共発現させた発現系を用いた。その結果、DcrA-Nはタンパク質部分と共有結合した*c*型ヘムを含む成熟型として得られることが分かった。これまでに報告されているヘム含有型センサータンパク質はすべて*b*型ヘムをセンサーの活性中心として有しており、*c*型ヘムを活性中心とするセンサータンパク質はDcrAが初めての例である。DcrA-N中に含まれるヘムは、酸化型では第6配位子として水分子が配位した6配位高スピン構造をとる。ところがヘム鉄が還元された還元型DcrA-Nでは、2つのアミノ酸残基が配位した6配位低スピン型となる。また、還元型DcrA-Nは配位飽和な状態にあるにも関わらず、COと容易に反応し、CO結合型を生成することが分かった。DcrA-Nの電気化学的酸化還元滴定を行い、その酸化還元電位を測定したところ、 -250 mV (vs. NHE)という非常に低い酸化還元電位を示した。この値は、DcrA-Nと同様な*c*型ヘムを有する通常のチトクロム*c*の値に比べ、約500 mVも低い値である。DcrAが酸素、あるいは酸化ストレスのセンサーとして機能するため、このような低い酸化還元電位を有しているものと推定される。
- d) アルドキシム脱水酵素はアルドキシムの脱水反応によりニトリルを生成する反応を触媒する新規なヘム含有酵素である。本年度は、*Bacillus* sp. OxB-1株由来のアセトアルドキシム脱水酵素(OxB)の構造機能相関の解明を目的とした研究を行った。OxBはモノマー構造を有しており、酵素1分子中に1分子の*b*型ヘムを有している。Hisが軸配位したヘムは、酸化型ではさらに水分子が配位した6配位高スピン構造を、還元型ではHis配位の5配位高スピン構造を有していることが分かった。本酵素は、分子中のヘムが還元型である場合が活性型であり、ヘムが酸化型の場合には不活性型であることが分かった。興味深いことに、活性型酵素のみならず、不活性型酵素にもOxBの基質であるフェニルアセトアルドキシムが結合することが分かった。基質はOxB中のヘムに配位するが、ヘムが酸化型の場合と還元型の場合では、基質の配位様式が異なっていることが明かとなった。すなわち、不活性型である酸化型ヘムには基質の酸素原子がヘム鉄に配位するのに対し、活性型である還元型ヘムには基質の窒素原子がヘム鉄に配位することが分かった。また、基質周辺のヘムポケットに存在するHis306が触媒残基として機能することにより、ヘムに配位した基質の脱水反応が進行することが分かった。

B-1) 学術論文

S. YOSHIOKA, K. KOBAYASHI, H. YOSHIMURA, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and S. AONO, "Biophysical Properties of a *c*-Type Heme in Chemotaxis Signal Transducer Protein DcrA," *Biochemistry* **44**, 15406–15413 (2005).

K. KOBAYASHI, S. YOSHIOKA, Y. KATO, Y. ASANO and S. AONO, "Regulation of Aldoxime Dehydratase Activity by Redox-Dependent Change in the Coordination Structure of the Aldoxime-Heme Complex," *J. Biol. Chem.* **280**, 5486–5490 (2005).

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 *Carboxydothemus hydrogenoformans*," *J. Biol. Chem.* **280**, 3269–3274 (2005).

B-4) 招待講演

S. AONO, "Molecular mechanism of gene regulation by the heme-based CO sensor protein," Molecule-Based Information Transmission and Reception: Application of Membrane Protein Biofunction (MB-ITR2005), Okazaki (Japan), March 2005.

S. AONO, "Molecular mechanism of functional regulation for the heme-based sensor proteins," 12th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC 12), Ann Arbor (U.S.A.) July–August 2005.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省、学術振興会等の役員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2005-).

日本学術振興会国際事業委員会書面審査員 (2005-).

学会誌編集委員

J. Biol. Inorg. Chem., Editorial Advisory Board (2002-2004).

B-8) 他大学での講義、客員

広島大学理学部, 非常勤講師, 2005年4月-2006年3月.

B-10) 外部獲得資金

重点領域研究(A)「特殊反応場触媒」, 「金属蛋白質中に含まれる遷移金属クラスターの生体特殊反応場による機能制御」, 青野重利 (1995年-1996年).

重点領域研究(A)「天然超分子」, 「DNA認識能を有する蛋白質超分子機能の金属イオンによる制御機構に関する研究」, 青野重利 (1995年-1996年).

チバ・ガイギー科学振興財団 研究奨励金, 「一酸化炭素による遺伝子発現の制御: COセンサーとして機能するヘムを含む新規なDNA結合転写調節蛋白質の構造と機能に関する研究」, 青野重利 (1996年).

特定領域研究(A)「生体金属分子科学」, 「遷移金属含有型転写調節因子による遺伝子発現調節機構に関する研究」, 青野重利 (1996年-1999年).

住友財団 基礎科学研究助成, 「一酸化炭素をエフェクターとする新規な転写調節因子の生物無機化学的研究」, 青野重利 (1997年).

旭硝子財団 奨励研究助成, 「一酸化炭素による遺伝子発現の調節に関与する新規な転写調節因子CooAに関する研究」, 青野重利 (1998年).

特定領域研究(A)「標的分子デザイン」, 「一酸化炭素をエフェクターとする転写調節因子の一酸化炭素応答およびDNA認識機構」, 青野重利 (1998年-2000年).

基盤研究(C), 「シグナルセンサーとしてのヘムを有する転写調節因子の構造と機能に関する研究」, 青野重利 (2000年-2001年).

特定領域研究「生体金属センサー」,「一酸化炭素センサーとして機能する転写調節因子CooAの構造と機能」,青野重利 (2000年-2004年).

基盤研究(B),「ヘムを活性中心とする気体分子センサータンパク質の構造と機能」,青野重利 (2002年-2003年).

萌芽研究,「気体分子センサータンパク質の構造機能解析とそのバイオ素子への応用」,青野重利 (2002年-2003年).

東レ科学技術研究助成金,「気体分子による生体機能制御のケミカルバイオロジー」,青野重利 (2003年).

基盤研究(B),「生体機能制御に関与する気体分子センサータンパク質の構造と機能」,青野重利 (2004年-2006年).

特定領域研究「配位空間の化学」,「タンパク質配位空間を利用した気体分子センシングとシグナル伝達」,青野重利 (2003年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究において,一酸化炭素 酸素などの気体分子が生理的なエフェクター分子として機能するセンサ - タンパク質が,ヘムを活性中心として含む これまでに例のない新規なヘムタンパク質であることを明らかにしてきた。COセンサータンパク質CooAに関しては,その結晶構造の解明に成功したが これは生理的には不活性型の構造であった。今後は 活性型および標的DNAとの複合体の構造解明を目指して研究を進める予定である。酸素センサ - タンパク質HemATに関しては 酸素の選択的センシング機構に関してはかなりなところまで明らかになってきたので,今後さらに研究を進め HemATが関与するシグナル伝達機構の全貌解明を目指したい。また,CooA,HemAT以外の新規なヘム含有型センサ - タンパク質を始めとし これまでに無い新規な機能を有する金属タンパク質の構造・活性相関の解明を目指して研究を進めたい。

藤 井 浩 (助教授)(1998 年 3 月 1 日着任)

A-1) 専門領域 : 生物無機化学、物理化学

A-2) 研究課題 :

- a) 酸化反応に關与する非ヘム金属酵素反応中間体モデルの合成
- b) 亜硝酸還元酵素の反応機構の研究
- c) 小分子をプローブとした金属酵素の活性中心の構造と機能の相関
- d) 位置特異的ミューテーションを用いた基質配向制御による酵素機能変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内には、活性中心に金属イオンをもつ金属酵素と呼ばれる一群のタンパク質が存在する。これらの中で酸化反応に關与する金属酵素は、その反応中に高酸化状態の反応中間体を生成する。この高酸化状態の反応中間体は、酵素反応を制御するキーとなる中間体であるが、不安定なため詳細が明らかでない。酸化反応に關わる金属酵素の機能制御機構を解明するため、それらのモデル錯体の合成を行った。立体障害を導入した新規サレン鉄錯体を合成した。1 電子、2 電子酸化生成物を種々の物理化学的手法により検討した。その結果、サレン鉄錯体では、鉄イオンが酸化されるが、配位子のサレンがフェノキシラジカルに酸化されることがわかった。
- b) 地中のバクテリアの中には、嫌気条件で硝酸イオンを窒素に還元する一連の酵素が存在する。これらの過程で、亜硝酸イオンを一酸化窒素に還元する過程を担う酵素が亜硝酸還元酵素である。銅イオンを活性中心にもつ本酵素の反応機構をモデル錯体から研究した。銅 1 価亜硝酸錯体とプロトンとの反応を低温ストップフローにより追跡した結果、反応中間体の検出に成功した。速度論解析から構造を推定し、新たな反応機構を提唱することができた。
- c) 自然界にある窒素や酸素などの小分子は、金属酵素により活性化され、利用される。活性中心の金属イオンに配位した小分子は、配位する金属イオンの種類、配位子、構造によりその反応性を大きく変化させる。このような多様な反応性を支配する電子構造因子がなにかを解明するため、磁気共鳴法により研究を行っている。金属イオンやそれに配位した小分子を磁気共鳴法により直接観測して、電子構造と反応性の関わりを解明することを試みている。シアニオンをプローブとしてFixLを研究した。その結果、活性中心近傍のアルギニン残基の役割を明らかにすることができた。
- d) 酵素は、高い反応選択性を示すことがよく知られている。酵素の活性中心にある基質結合に關わるアミノ酸残基に着目し、基質の中で反応させたい部位が活性サイトに來るような酵素を設計し、作成した。この手法に従い、酵素選択性を持たない酵素に選択性を持たせることに成功した。

B-1) 学術論文

M. KUJIME and H. FUJII, "Synthesis of Sterically Hindered Tris(4-imidazolyl)carbinol Ligands and Their Copper(I) Complexes Related to Metalloenzymes," *Tetrahedron Lett.* **46**, 2809–2812 (2005).

T. MATSUI, A. NAKAJIMA, H. FUJII, K. M. MATERA, C. T. MIGITA, T. YOSHIDA and M. IKEDA-SAITO, "O₂- and H₂O₂-Dependent Verdoheme Degradation by Heme Oxygenase. Reaction Mechanisms and Potential Physiological Roles of the Dual Pathway Degradation," *J. Biol. Chem.* **280**, 36833–36840 (2005).

T. KURAHASHI, Y. KOBAYASHI, S. NAGATOMO, T. TOSHA, T. KITAGAWA and H. FUJII, "Oxidizing Intermediates from the Sterically Hindered Salen Iron Complexes Related to the Oxygen Activation by Nonheme Iron Enzymes," *Inorg. Chem.* **44**, 8156–8166 (2005).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「一原子酸素添加酵素における酸素分子活性化の化学」, チトクロームP450研究会, 神戸, 2005年7月.

藤井 浩, 「モデル錯体や発現酵素を使った金属酵素機能発現メカニズムの解明とその応用」, 生体関連化学若手フォーラム, 岡崎, 2005年9月.

H.FUJII, "¹³C and ¹⁵N NMR of Iron Bound Cyanide Ions of Ferric Heme Proteins: Useful Probe for Studying Hydrogen Bonding Networks in the Active Site," Seventh International Conference of Peroxidases, Fukuoka (Japan), September 2005.

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋市立大学薬学部, 大学院特別講義, 「磁気共鳴を用いた金属酵素の研究 原理と応用」, 2005年6月29日.

B-10) 外部獲得資金

奨励研究(A), 「ヘム酵素の軸配位子が多様な酵素機能を制御する機構の解明」, 藤井 浩 (1997年-1999年).

重点領域研究(公募)「生体金属分子科学」, 「チトクロームc酸化酵素反応中間体モデル錯体の構築と反応機構の研究」, 藤井 浩 (1997年-1998年).

上原記念生命科学財団 研究奨励金, 「ヘムオキシゲナーゼにおける反応特異性およびヘム代謝機構の研究」, 藤井 浩 (1999年).

重点領域研究(公募)「生体金属分子科学」, 「¹⁷O-NMRによる銅-酸素錯体の配位した酸素の電子構造と反応性の研究」, 藤井 浩 (1999年).

内藤財団 科学奨励金, 「ヘムオキシゲナーゼによる位置特異的ヘム代謝機構の解明」, 藤井 浩 (2000年).

基盤研究(C), 「合成ヘムとミオグロビン変異体による亜硝酸還元酵素モデルの構築と反応機構の研究」, 藤井 浩 (2000年-2002年).

基盤研究(B), 「単核非ヘム酵素反応中間体としての高酸化オキソ錯体の合成と反応性の研究」, 藤井 浩 (2002年-2004年).

基盤研究(B), 「立体構造にもとづく基質結合サイトの再構築による酵素反応選択性の制御」, 藤井 浩 (2004年-2007年).
大幸財団 海外学術交流助成金, 「第3回ポルフィリンとフタロシアニンに関する国際会議での研究発表」, 藤井 浩 (2004年).

特定領域研究(公募)「配位空間」, 「金属酵素のナノ反応空間における基質の配向および反応選択性の制御」, 藤井 浩 (2005年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

これまで生体内の金属酵素の構造と機能の関わりを 酵素反応中間体の電子構造から研究してきた。金属酵素の機能をより深く理解するためには、反応中間体の電子状態だけでなく、それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重

要であると考え、これまでの基礎研究で取得した知見や手法を活用し、酵素タンパクのつくる反応場の特質と反応性の関係を解明していきたいと考える。また、これらの研究を通して得られた知見を発展させ、酵素機能変換法の新概念を確立できるように研究を進めたいと考える。

北川 禎 三 (教授) (1983年4月1日着任)

A-1) 専門領域：振動分光学、生物物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 蛋白質の超高速ダイナミクス
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光
- c) 生体系における酸素活性化機構
- d) 金属ポルフィリン励起状態の振動緩和及び構造緩和
- e) 振動分光学の新技术の開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動/プロトン輸送のカップリング機構
- g) NOレセプター蛋白の構造と機能
- h) タンパク質のフォルディング/アンフォルディングの初期過程
- i) センサーヘム蛋白質のセンシング及び情報伝達機構
- j) DNA フォトリアーゼのDNA修復機構の解明
- k) β_2 ミクログロブリンのアミロイド形成機構の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

時間分解共鳴ラマン分光法と赤外分光法を主たる実験手法とし、反応中間体や励起状態のように寿命の短い分子種或いは顕微鏡サイズの蛋白質構造体の振動スペクトルを観測することにより、反応する分子の動的構造や会合による高次構造変化を解明して、構造と機能との関係を明らかにする研究を進めている。扱う物質としては金属タンパク質とアミロイド化蛋白質が主で、次のように分類される。

- a) ピコ秒時間分解ラマンによるタンパク質超高速ダイナミクス。ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をピコ秒可視ラマン分光で追跡した。The Chemical Records第1巻にそのまとめ論文が掲載されている。時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。フィトクロムの研究では水谷助手が井上賞を受賞した。1997年には、水谷助手(現神戸大助教授)のミオグロビンのヘム冷却過程の研究成果が雑誌*Science*に掲載された。水谷博士はその一連の研究が評価されて森野研究奨励賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。現在は、小分子を検出するセンサー蛋白のセンシング及びシグナリング機構の解明の研究にもこの方法を用いている。
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光。ヘモグロビンの4次構造を反映するラマン線を見つけ帰属した。また200 nm付近のレーザー光でラマン散乱を測定できる実験系を製作し、タンパク質高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功し、それが4次構造変化の際にどのように変化しているかを明らかにした。
- c) 生体系における酸素活性化機構。 $O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するチトクロム酸化酵素、 $O_2 \rightarrow H_2O + SO$ を触媒するチトクロムP-450、 $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $Fe^{IV}=\dot{O}$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手(現兵庫県立大教授)のチトクロム酸化酵素による O_2 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の荣誉に輝いた。その研究成果が『分子細胞生物学』第4版(H. Lodishら著、野田春彦ら訳、東京化学同人)のような教科書に掲載されるにいたっている。また総研大生

でこの仕事をしていた廣田君(現京薬大助教授)はその学位論文に対し井上賞を受賞した。現在は、バクテリアのシトクロム酸化酵素数種について、外国と共同研究を進めている。

- d) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミクス。ピコ秒時間分解ラマンが現在の仕事の中心、振動緩和の測定で振動エネルギー再分配に新しい発見をして1999年に *J. Chem. Phys.* に印刷された。ポルフィリンの一重項、三重項励起状態をナノ秒ラマンで調べる一方、金属ポルフィリンダイマーの励起状態 π - π 相互作用をピコ秒ラマンで見つけた。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分布にモード選択性もみつけて、BCSJのAccount論文として掲載されるにいたっている。
- e) 新しい原理を用いたフーリエ変換ラマン分光計の試作、及びCCDを用いたスキャニング・マルチチャンネルラマン分光器の試作、紫外共鳴ラマン用回転セル、酵素反応中間体測定用フローラマン装置の製作、ナノ秒温度ジャンプ装置の製作、ダイオードレーザーを光源とする高感度赤外分光法の開発、高分子量蛋白質の高分解能紫外共鳴ラマンスペクトル測定装置の製作、サブナノ秒時間分解紫外共鳴ラマン測定系の製作等。
- f) 有機溶媒中のキノン、及びその還元体の紫外共鳴ラマン分光とバクテリア光合成反応中心タンパク中のキノンA、Bの共鳴ラマンスペクトルの観測。キノンの中性形、電気還元したアニオン形のラマンスペクトルの溶媒依存性の解明、同位体ラベルユビキノンの解析に向かって研究を展開した。キノンを電子供与体とする呼吸系末端酸化酵素であるチトクロム *bo*₃ についても2004年に研究報告を *J. Biol. Chem.* に出した。
- g) ウシ肺から可溶性グアニレートシクラーゼを単離・精製し、その共鳴ラマンスペクトルを観測した。反応生成物のサイクリックGMPがNOの親和性を制御することを初めて指摘した。この研究を行った院生の富田君(東北大助手を経て、現米国NIH博士研究員)は1997年度の総研大長倉賞、及び1998年度井上賞を受賞した。CO結合体に2種の分子形があり、YC-1のようなエフェクターを入れると分子形は1種類になり、活性は200倍近くなる。COとYC-1の協同効果がある。そのCOは普通の測定条件では光解離しないように見え、YC-1無しの場合と様子が異なる。YC-1の結合モードについて詳しい解析をした。昆虫細胞を用いて本酵素を大量発現させ、その共鳴ラマンスペクトルを調べる方向に研究を展開中。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボヌクレアーゼAの熱アンフォルディングのナノ秒時間分解ラマンの測定に成功。タンパク質のナノ秒温度ジャンプでは世界で初めてのデータである。高速ミキシングセルを用い、アポミオグロビンのマイクロ秒域のフォルディング中間体を紫外共鳴ラマンで検出する事に初めて成功した。
- i) 環境因子としてCO、NO、O₂等の2原子分子を特異的に検出し、合目的の生理的応答をつくり出すセンサー蛋白質のうちでヘムをもつものに対象を絞り、各蛋白質が2原子分子を識別するメカニズム、検出後にそれを機能発生部位に伝達するメカニズムを時分割紫外共鳴ラマン分光法を用いて明らかにする。O₂センサーについては、大腸菌のDos、細菌のHemATについて、COについては脳のNPAS2、細菌のCooA等について現在集中的に研究を展開している。
- j) DNAの損傷を受けた部分を光の作用で修復する酵素を大腸菌でクローニングし、それを大量発現する。その蛋白に補酵素であるFADやMTHFを結合させた時の蛋白の構造変化を紫外共鳴ラマン法で検出すると共に、その蛋白が損傷を受けたDNAと相互作用する様子を調べる。更にそこへ青色光を照射してDNAが修復される途中の構造を検出して、そのメカニズムを明らかにしていく。
- k) 免疫蛋白の抗原結合部位に相当する β_2 ミクログロブリンは透析治療を長く続けた患者の血液中に集積され、突然アミロイド線維を形成する。そのアミロイド線維の顕微偏光赤外スペクトルを測定して、線維中の蛋白分子の構造を論じる。また、紫外共鳴ラマン分光法によりこの分子のモノマーとフィブリル状態の構造の違いを明らかにする。こ

の蛋白の#11-21残基でフィブリルをつくらせたものについては既に報告したが #20-41残基や#76-91残基,それらの混合物でつくったフィブリルについても測定を進める。特に 高次構造形成に誘導減少があるかどうかを明らかにするためにシード効果を調べ,分子間相互作用の実質を解明していく。

B-1) 学術論文

X. ZHANG, H. FURUTACHI, S. FUJINAMI, S. NAGATOMO, Y. MAEDA, Y. WATANABE, T. KITAGAWA and M. SUZUKI, “Structural and Spectroscopic Characterization of (μ -Hydroxo or μ -Oxo)(μ -Peroxo)Diiron(III) Complexes: Models for Peroxo Intermediates of Non-Heme Diiron Proteins,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 826–827 (2005).

H. FURUTACHI, K. HASHIMOTO, S. NAGATOMO, T. ENDO, S. FUJINAMI, Y. WATANABE, T. KITAGAWA and M. SUZUKI, “Reversible O–O Bond Cleavage and Formation of a Peroxo Moiety of a Peroxocarbonate Ligand Mediated by an Iron(III) Complex,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4550–4551 (2005).

K. ITOH, H. HAYASHI, H. FURUTACHI, T. MATSUMOTO, S. NAGATOMO, T. TOSHA, S. TERADA, S. FUJINAMI, M. SUZUKI and T. KITAGAWA, “Synthesis and Reactivity of a (μ -1,1-Hydroperoxo)(μ -Hydroxo)Dicopper(II) Complex: Ligand Hydroxylation by a Bridging Hydroperoxo Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5212–5223 (2005).

H. HIRAMATSU, Y. GOTO, H. NAIKI and T. KITAGAWA, “Structural Model of the Amyloid Fibril Formed by β_2 -Microglobulin #21-31 Fragment Based on Vibrational Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7988–7989 (2005).

Y. J. MO, D. L. JIANG, M. UYEMURA, T. AIDA and T. KITAGAWA, “Energy Funneling of IR Photons Captured by Dendritic Antennae and Acceptor Mode Specificity: Anti-Stokes Resonance Raman Studies on Iron(III) Porphyrin Complexes with a Poly(Aryl Ether) Dendrimer Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10020–10027 (2005).

S. INAGAKI, C. MASUDA, T. AKAISHI, H. NAKAJIMA, S. YOSHIOKA, T. OHTA, B. PAL, T. KITAGAWA and S. AONO, “Spectroscopic and Redox Properties of a CooA Homologue from *Carboxydotherrmus hydrogenoformans*,” *J. Biol. Chem.* **280**, 3269–3274 (2005).

K. MATSUURA, S. YOSHIOKA, T. TOSHA, H. HORI, K. ISHIMORI, T. KITAGAWA, I. MORISHIMA, N. KAGAWA and M. R. WATERMAN, “Structural Diversities of Active Site in Clinical Azole-Bound Forms between Sterol 14 α -Demethylases (Cyp51s) from Human and *Mycobacterium tuberculosis*,” *J. Biol. Chem.* **280**, 9088–9096 (2005).

T. UCHIDA, E. SATO, A. SATO, I. SAGAMI, T. SHIMIZU and T. KITAGAWA, “CO-Dependent Activity-Controlling Mechanism of Heme-Containing CO-Sensor Protein, Neuronal PAS Domain Protein,” *J. Biol. Chem.* **280**, 21358–21368 (2005).

Z. Q. LI, B. PAL, S. TAKENAKA, S. TSUYAMA and T. KITAGAWA, “Resonance Raman Evidence for the Presence of Two Heme Pocket Conformations with Varied Activities in CO-Bound Bovine Soluble Guanylate Cyclase and Their Conversion,” *Biochemistry* **44**, 939–946 (2005).

Y. NAGANO, J. G. LIU, Y. NARUTA and T. KITAGAWA, “UV Resonance Raman Study of Model Complexes of the Cu_B Site of Cytochrome *c* Oxidase,” *J. Mol. Struct.* **735-736**, 279–291 (2005).

K. OINUMA, H. KUMITA, T. OHTA, K. KONISHI, Y. HASHIMOTO, H. HIGASHIBATA, T. KITAGAWA, Y. SHIRO and M. KOBAYASHI, “Stopped-Flow Spectrophotometric and Resonance Raman Analyses of Aldoxime Dehydratase Involved in Carbon-Nitrogen Triple Bond Synthesis,” *FEBS Lett.* **579**, 1394–1398 (2005).

S. YAMAGUCHI, A. KUMAGAI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. FUNAHASHI, T. OZAWA, K. JITSUKAWA and H. MASUDA, “Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of New Mononuclear Hydrogenperoxocopper(II) Complexes with N₃O-Type Tripodal Ligands Bearing Hydrogen-Bonding Interaction Sites,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **78**, 116–124 (2005).

R. KOUDO, H. KUROKAWA, E. SATO, J. IGARASHI, T. UCHIDA, I. SAGAMI, T. KITAGAWA and T. SHIMIZU, “Spectroscopic Characterization of the Isolated Heme-Bound PAS-B Domain of Neuronal PAS Domain Protein 2 (NPAS2) Associated with Circadian Rhythms,” *FEBS J.* **272**, 4153–4162 (2005).

S. NAGATOMO, M. NAGAI, Y. MIZUTANI, T. YONETANI and T. KITAGAWA, “Quaternary Structures of Intermediately Ligated Hemoglobin and Influences from Strong Allosteric Effectors; Resonance Raman Investigation,” *Biophys. J.* **89**, 1203–1213 (2005).

J. M. STEVENS, T. UCHIDA, O. DALTRUP and S. J. FERGUSON, “Covalent Cofactor Attachment to Proteins: Cytochrome *c* Biogenesis,” *Biochem. Soc. Trans.* **33**, 792–795 (2005).

B-4) 招待講演

北川禎三, 「からだで活躍する金属イオン: 金属と人の暮らしの化学」, 総合研究大学院大学第7回先導科学科学術講演会「生命・光」, 総研大葉山本部共通棟講義室, 2005年2月.

北川禎三, 「生物学・生理学・分子科学・生命環境科学を統合するバイオサイエンス新領域の開拓」, 総研大協同研究報告会, 統計数理研究所, 2005年4月.

T. KITAGAWA, Y. -J. MO, D. -L. JIANG, M. UYEMURA and T. AIDA, “Anti-Stokes Resonance Raman Evidence for Energy Funneling of IR Photons Captured by Dendritic Antennae on Iron(III)-Porphyrin Complexes with Poly(aryl ether) Dendrimer Framework,” 12th Intl. Conf. on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, NIST, Gaithersburg (U.S.A.), May 2005.

北川禎三, 「センサー蛋白質の情報検出及び伝達メカニズム」, 生化学若い研究者の会京都支部, キャンパスプラザ京都, 2005年6月.

北川禎三, 「ヘム蛋白質における情報伝達と動的構造」, JTS研究会「分子系の構造と電子状態」, SPring-8 中央管理棟講堂, 2005年9月.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman Investigation of the P Intermediate of Bovine Cytochrome *c* Oxidase and a Model of Its Cu_B-Heme Dinuclear Center,” Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt (Germany), June 2005.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman Investigation of Effects of YC-1 and GTP on Structure of CO-bound Heme of Soluble Guanylate Cyclase,” 2nd Intl. Conf. of cGMP Generators, Effectors, and Therapeutic Implications, Potsdam (Germany), June 2005.

T. KITAGAWA, Y. -J. MO, D. -L. JIANG and T. AIDA, “Energy funneling of IR photons captured by dendritic antennae on iron(III)porphyrin complexes with a poly(aryl ether) dendrimer framework probed by anti-Stokes resonance Raman spectroscopy,” ICMAT & IUMRS-ICAM 2005 Conference, Singapore Convention and exhibition Center (Singapore), July 2005.

T. KITAGAWA, “Effects of YC-1 and GTP on NO-bound heme structure of soluble guanylate cyclase,” 12th Intl. Conf. on Biological Inorganic Chemistry, Ann Arbor (U.S.A.), July 2005.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman investigation of dynamical properties of heme proteins in relation to signal transduction by gas sensor proteins,” Inst. of Chem. Academia, Sinica (Taiwan), October 2005.

T. KITAGAWA, “Structural changes in the heme moiety upon binding of YC-1 and GTP to soluble guanylate cyclase,” 3rd Taiwan Bioinorg. Chem. Symp., Kaohsiung (Taiwan), October 2005.

T. KITAGAWA, “Unique applications of resonance Raman spectroscopy to metalloporphyrins,” Dept. of Chem. Natl. Taiwan Univ. (Taiwan), October 2005.

T. KITAGAWA, “Structural chemistry of cytochrome *c* oxidase; What have been solved and unsolved on its reaction mechanism?” COE International Symposium 2005 and ‘Assembly and Reconstitution of Membrane Proteins and Cellular Molecular Machineries,’ Osaka Univ. (Japan), November 2005.

T. KITAGAWA, B. PAL, Z. LI, S. TAKENAKA and S. TSUYAMA, “Rapid recombination of CO in the activated form of CO-bound soluble guanylyl cyclase,” Symposium (#230) on ‘Structures, Dynamics, and Function of Biomolecules and Water,’ Pacificchem, Honolulu (U.S.A.), December 2005.

B-6) 受賞、表彰

北川禎三, 日本化学会学術賞 (1988).

小倉尚志, 日本化学会進歩賞 (1993).

水谷泰久, 井上研究奨励賞 (1995).

廣田 俊, 井上研究奨励賞 (1996).

北川禎三, 日本分光学会賞 (1996).

富田 毅, 総研大長倉賞 (1997).

富田 毅, 井上研究奨励賞 (1998).

水谷泰久, 森野研究奨励賞 (2001).

北川禎三, 日本化学会賞 (2002).

平松弘嗣, William F. Meggers Award (2005).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

IUPAC Associate Members of Commission on Biophysical Chemistry (1996. 1-).

日本分光学会東海支部幹事 (1986.4-1991.3).

日本分光学会評議員 (1987-).

日本化学会東海支部代議員 (1986-1988).

日本化学会東海支部幹事 (1988-1990).

日本化学会化学展92 企画委員会副委員長 (1991).

日本化学会賞推薦委員 (1994).

日本化学会学会賞選考委員 (1998), 委員長 (1999).

日本生化学会評議員.

日本化学会東海支部副支部長 (1999).

日本化学会東海支部支部長 (2000).
中部化学連合討論会実行委員長 (2000).
日本化学会東海支部監査役 (2001-2002).
日本化学会理事 (2002-2003).
日本化学会副会長 (2003-2004).

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994).
International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).
11th International Conferens on Photobiology, Symposium organizer (1992).
Vth Intrl. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy(Tokyo), Local Organizing Committee (1991).
Symposium on Recent Developments in Vibrational Spectroscopy, International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (one of organizers).
Co-organization: US-Japan Symposium on “Ligand Binding to Myoglobin and Hemoglobin” Rice University, Houston, March, 1-5 (1997).
Co-organization: US-Japan Symposium on “Proton Coupled Electron Transfer” Kona,Hawaii, Nov. 11-15 (1998).
Co-organization: Symposium in International Chemical Congress of Pacific Basin Societies “Raman Spectroscopy: Coming Age in the New Millennium” Hawaii, Dec 14-18 (2000).
Co-organization: 10th International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, Okazaki, May 21-25 (2001).
Organizer: 2002 IMS COE Conference “Dynamical Structures and Molecular Design of Metalloproteins,” Nov. 18-21 (2002).
Organizer: AsBIC-1 “The First Asian Meeting of Bioinorganic Chemistry,” Okazaki, March 7-10 (2003).
Chairman of International Steering Committee of “Asian Conference on Biological Inorganic Chemistry.”

文部科学省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会科研費分科会理工系小委員会委員 (1997-1998).
日本学術会議化学研究連絡委員会委員 (1997-1999).
文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (1991-1993, 1995-1998, 2000-).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1992-1993, 1994-1995, 1996-1997, 1998-1999, 2000-2001).
日本学術振興会国際科学協力委員会委員 (1998-2000).
日本学術振興会未来開拓事業委員会複合領域専門委員 (1998-2001).
科学技術庁研究開発局評価委員 (1994).
さきかけ研究アドバイザー (生体分子の形と機能:2000- ,光と制御:2003-).
大学評価 工学部評価専門委員 (2002-2003).
文部科学省21世紀教育・研究COE選考委員(化学・材料部門)(2002-2004).
日本学術会議第20期会員 (2005-2008).
日本学術振興会理工系科研費審査委員会 (2006).

学会誌編集委員

Journal of Physical Chemistry, Advisory Board (1993-1997).

Chemical Physics, Advisory Board (1993-).

Journal of Molecular Liquids, Editorial Board (1993-).

Asian Journal of Physics, Advisory Board (1991-).

Biospectroscopy, Editorial Board (1993-).

Journal of Raman Spectroscopy, Advisory Board (1995-).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Advisory Board (1995-1997).

Journal of Biological Inorganic Chemistry, Editorial Board (1999-2002).

Journal of Inorganic Biochemistry, Editorial Board (2001-2004).

Chemistry Letters, 編集委員 (2003-2004).

Bulletin of Chemical Society of Japan, Advisory Board (2005-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点研究「生物無機」班長 (1991-1993).

総合研究(B)班長 (1994, 1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者 (1996-1999).

特定領域研究(A)「未解明鍵物質」班長 (2000-2002).

基盤研究(A) (2001-2002).

基盤研究(S) (2002).

特別推進研究 (2002-2006).

B-8) 他大学での講義

北川禎三, 大阪大学理学研究科, 「生体分子の振動分光学」, 2005年7月12日-13日.

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(A), 「生物無機科学における構造と特異機能の研究」, 北川禎三 (1991年-1993年).

基盤研究(B), 「振動分光学による生体NO作用機能の解明」, 北川禎三 (1995年-1996年).

基盤研究(B), 「ナノ秒ジャンプ法を用いた蛋白質高次構造変化の時間振動分光学的研究」, 北川禎三 (1997年-1999年).

特定領域研究(A), 「生体機能における金属イオンの特異的作用の分子科学」, 北川禎三 (1996年-1999年).

研究成果公開促進費 第15回大学と科学シンポジウム, 「生物と金属」, 北川禎三 (2000年).

特定領域研究(A), 「未解明生物現象を司る鍵化学物質」, 北川禎三 (2000年-2002年).

基盤研究(A), 「時間分解振動分光法による蛋白質高次構造変化の機能に果す役割」, 北川禎三 (2001年).

基盤研究(S), 「時間分解紫外共鳴ラマン法によるセンサー蛋白質の環境感知, 情報伝達及び機能発現機能の解明」, 北川禎三 (2002年).

特別推進研究, 「蛋白質動的な高次構造検出法の開発及びそれを用いた蛋白質構造・機能相関の解明」, 北川禎三 (2002年-2006年).

C) 研究活動の課題と展望

- a) タンパク質高次構造の速いダイナミクスとそのセンサー蛋白質における重要性:時間分解共鳴ラマン分光
- b) 生体NOの合成及び反応機構:時間分解赤外分光
- c) 蛋白質の分子内情報伝達機構の構造化学:紫外共鳴ラマン分光
- d) チトクロム酸化酵素における電子移動とプロトン輸送とのカップリング機構の解明
- e) 生体における酸素活性化機構:高酸化状態中間体の構造決定
- f) ヘムを含むセンサー蛋白質のセンシングと機能実行メカニズム
- g) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング/アンフォールディングの追跡
- h) タンパク質の高感度顕微赤外分光: β_2 ミクログロブリンを材料とし、アミロイド化による配向フィブリルの偏光赤外測定により、蛋白質の2次構造を明らかにすると共にフィブリル化のきっかけをつくるシード効果を調べる。
- i) DNAフォトリアーゼによるDNA修復機構:大腸菌のフォトリアーゼをクローニングし、その蛋白質を大腸菌で作らせて、紫外共鳴ラマンスペクトルを調べる。補酵素結合による蛋白質の構造変化、DNAとの結合様式、青色光照射による光修復機構の解明を目指す。

以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めていきたい。